

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ГИДРОПЕРОКСИД КУМОЛА+ХЕЛАТ АМИНОАЦЕТАТА МЕДИ

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, С. К. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 IV 1981

Установлено, что система гидропероксида кумола (ГПК)+хелат аминокетата меди является эффективным инициатором для полимеризации акриламида в водных растворах. Показано, что

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эф}} [\text{ГПК}]_0^{1/2} \cdot [\text{хелат}]_0^{1/2} \cdot [M]_0$$

Эффективная энергия активации полимеризации, определенная в интервале 45—65°, равна  $61900 \pm 400$  Дж/моль, а  $E_p - 1/2E_{\text{об}} = 21400 \pm 400$  Дж/моль. Найдены оптимальные условия, при которых получается высокомолекулярный ( $\bar{M} = 1 \cdot 10^6$ ) и водорастворимый полиакриламид.

Рис. 4, табл. 5, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано [1], что в присутствии иницирующей окислительно-восстановительной системы персульфат калия+хелат аминокетата меди получается высокомолекулярный и водорастворимый полиакриламид. По аналогии с реакцией персульфат калия+хелат аминокетата меди [2] предполагалось, что система гидропероксид кумола+хелат аминокетата меди могла быть источником свободных радикалов.

Исходя из вышеуказанного исследовалась система гидропероксид кумола+хелат аминокетата меди в качестве инициатора полимеризации акриламида в водных растворах. Гидропероксиды интересны тем, что проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства в отличие от симметричных пероксидов, проявляющих только окислительные свойства.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Способы очистки реагентов и описание методики исследования приведены в работах [3, 4]. Скорость полимеризации определялась dilatометрически. Средняя молекулярная масса полиакриламида рассчитывалась из величин характеристической вязкости по уравнению

$$[\eta]_{50^\circ} = 6,84 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66} \quad (1)$$

Данные по изучению влияния начальных концентраций мономера (M), гидропероксида кумола (ГПК) и хелата аминокетата меди на  $W_{\text{пол}}$  при 50° приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Условия опытов:  $[\text{ГПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{глицин}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $[\text{KOH}]_0 = 20 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л

$[M]_0$ , моль/л	0,25	0,375	0,5	0,75
$10^3 \cdot W_{\text{пол}}$	0,28	0,52	0,65	1,0

Таблица 2

Условия опытов:  $[\text{ГПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[M]_0 = 0,25$  моль/л

$10^3 \cdot [\text{глицин}]_0$ , моль/л	6	10	12	16
$10^3 \cdot [\text{KOH}]$ , моль/л	12	20	24	32
$10^3 \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0$ , моль/л	1,5	2,5	3	4
$10^3 \cdot W_{\text{пол}}$	0,20	0,28	0,33	0,37

Таблица 3

Условия опытов:  $[\text{глицин}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{KOH}]_0 = 20 \cdot 10^{-3}$ ,  
 $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[M]_0 = 0,25$  моль/л

$10^3 \cdot [\text{ГПК}]_0$ , моль/л	1	2	3	5
$10^3 \cdot W_{\text{пол}}$	0,28	0,375	0,45	0,60

Из рис. 1 и 2 следует, что

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эф}} [\text{ГПК}]_0^{1/2} \cdot [\text{хелат}]_0^{1/2} \cdot [M]_0 \quad (2)$$

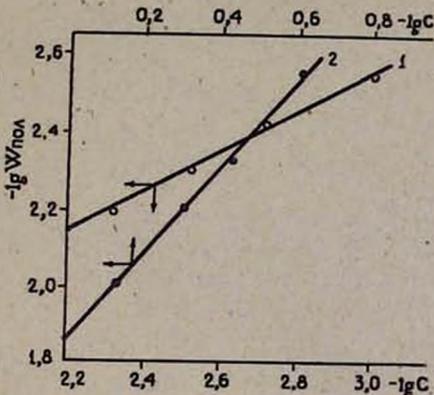


Рис. 1. Зависимость суммарной скорости полимеризации акриламида от исходных концентраций ГПК (1) и мономера (2).

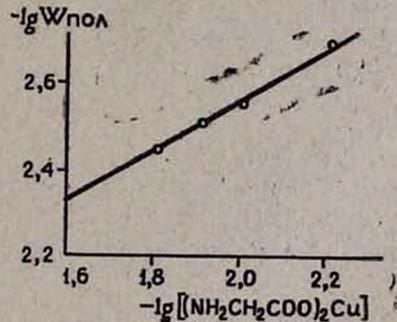


Рис. 2. Зависимость суммарной скорости полимеризации акриламида от исходной концентрации аминокетатного хелата меди.

Температурная зависимость скорости полимеризации приведена в табл. 4.

Таблица 4

Скорость полимеризации, $10^3 \cdot W_{\text{пол}}$					$E_{\text{пол}}$ , Дж/моль
45°	50°	55°	60°	65°	61900 ± 400
0,2	0,28	0,366	0,53	0,8	

Из (2) следует, что результаты удовлетворяют уравнению «идеальной» полимеризации акриламида в присутствии примененной нами иницирующей системы. Температурная зависимость константы скорости выражается уравнением

$$k_{\text{эф}} = (3,6 \pm 0,1) \cdot 10^{10} \cdot \exp(-14700 \pm 400/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (3)$$

Из (2) следует также, что цепь инициируется в результате бимолекулярной реакции гидропероксид кумола + хелат аминоксета меди.

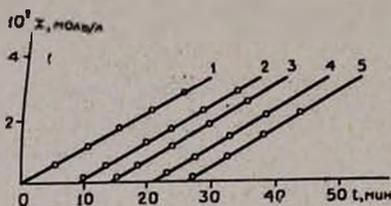


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации акриламида в присутствии различных концентраций ингибитора  $\text{RNO}^\cdot$ . Условия опытов:  $[\text{ГПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{A}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{KOH}]_0 = 20 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{M}]_0 = 0,25 \text{ моль/л}$ ,  $t = 50^\circ$ . 1 —  $[\text{RNO}^\cdot]_0 = 0$ , 2 —  $[\text{RNO}^\cdot]_0 = 9 \cdot 10^{-7}$ , 3 —  $[\text{RNO}^\cdot]_0 = 16 \cdot 10^{-7}$ , 4 —  $[\text{RNO}^\cdot]_0 = 30 \cdot 10^{-7}$ , 5 —  $[\text{RNO}^\cdot]_0 = 30 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ .

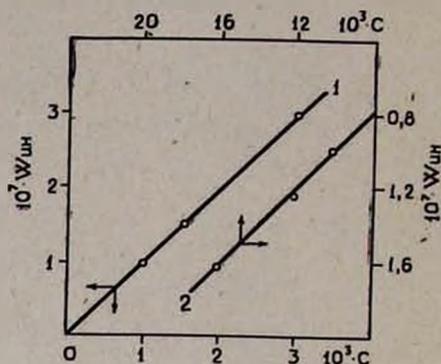


Рис. 4. Зависимость скорости инициирования полимеризации акриламида от исходных концентраций ГПК (1) и аминоксета хелата меди (2).

Иницирующая способность изучаемой системы определялась методом ингибирования [ингибитор—2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил ( $\text{RNO}^\cdot$ )]. Из рис. 3 следует, что  $\text{RNO}^\cdot$  является эффективным ингибитором для полимеризации акриламида, из рис. 4—

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{ГПК}]_0 \cdot [\text{хелат}]_0 \quad (4)$$

По концентрационным зависимостям рассчитаны значения константы инициирования по уравнению

$$K_{\text{ин}} = \frac{W_{\text{ин}}}{[\text{ГПК}]_0 \cdot [\text{хелат}]_0} = \frac{[\text{RNO}^\cdot]_0}{c [\text{ГПК}]_0 \cdot [\text{хелат}]_0} \quad (5)$$

Данные по зависимости  $k_{\text{ин}}$  от температуры приведены в табл. 5.

Таблица 5

$t, ^\circ\text{C}$	45	50	55	60	65	$E_{\text{ин}}, \text{ Дж/моль}$	$E_{\text{р}}^{-1/2} E_{\text{об}}, \text{ Дж/моль}$
$10^3 \cdot K_{\text{ин}}, \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	6,0	10,0	15,0	26,0	45,0	$8100 \pm 400$	$21400 \pm 400$
$k_{\text{р}}/k_{\text{об}}^{1/2}, \text{ M}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$	43,9	50,0	53,3	58,6	67,3		

Температурная зависимость константы скорости иницирования выражается уравнением

$$K_{ин} = (1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{11} \cdot \exp(-19400 \pm 400/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (6)$$

Из этих данных следует, что  $E_p - 1/2E_{o_2} = 21400 \pm 400 \text{ Дж/моль}$ .  
Отношение  $K_p/K_{o_2}^{1/2}$  рассчитывалось из соотношения

$$k_p/k_{o_2}^{1/2} = K_{\phi}^{-1/2}/k_{ин}^{1/2} \quad (7)$$

Температурная зависимость отношения  $k_p/k_{o_2}^{1/2}$  выражается уравнением

$$k_p/k_{o_2}^{1/2} = (1 \pm 0,1) \cdot 10^5 \cdot \exp(-5050 \pm 400/RT) \text{ М}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2} \quad (8)$$

Экспериментальные данные показали, что можно получить полиакриламид со средней молекулярной массой  $1 \cdot 10^6$  ( $[\eta] = 6,65$ ) при следующих условиях:

$$[\text{ГПК}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{глицин}]_0 = 10 \cdot 10^{-3}, \quad [\text{Cu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}, \\ [\text{KOH}]_0 = 20 \cdot 10^{-3}, \quad [M]_0 = 1,5 \text{ моль/л}, \quad t = 50^\circ.$$

ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅՑՈՒՄ ԿՈՒՄՈՒԼԻ ՉԻՐՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴ + ՊՂԼՆԻ  
ԱՄԻՆՈԱՑԵՏԱՏԱՑԻՆ ԽԵԼԱՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱՄ  
ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ջ. Ջ. ՇՇՄԱՐԻՏՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Յույց է տրված, որ կումոլի հիդրոպերօքսիդ + պղնձի ամինոացետատային խելատ համակարգը ջրային լուծույթում ակրիլամիդի պոլիմերման համար հարուցիչ է: Պոլիմերման կինետիկան ենթարկվում է ռիդեալ պոլիմերման արագության հավասարմանը:  $45-65^\circ$  ջերմաստիճանային միջակայքում որոշված պոլիմերման զոմարային ակտիվացման էներգիան  $61,9 \text{ կՋոուլ/մոլ}$  է, իսկ  $E_p - 1/2E_i = 21,0 \text{ կՋոուլ/մոլ}$ :

Ստացված է բարձրամոլեկուլային և ջրալուծ պոլիակրիլամիդ:

## A STUDY OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION KINETICS INITIATED WITH CUMENE HYDROPEROXIDE + COPPER GLYCINATE SYSTEM IN AQUEOUS SOLUTIONS

J. G. CHSHMARITIAN, S. K. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetics of acrylamide polymerization in aqueous solutions initiated with cumene hydroperoxide + copper glycinate system has been studied. It has been shown that the acrylamide polymerization kinetics obeys the equation of the "ideal" polymerization rate. The overall activation energy was found to be  $61.9 \text{ kJoule/mole}$  and  $E_p - 1/2 E_i = 21.0 \text{ kJoule/mole}$ .

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, Авт. свид. № 672204 (1979), Булл. изобр. № 25 (1979).
2. Չ. Ա. Չալտյակ, Н. М. Бейлерян, Дж. Г. Чшмаритян, Ф. М. Акопян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 143 (1970).
3. Дж. Г. Чшмаритян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 120 (1977).
4. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 225 (1964).