

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541,127+527.821

НОВЫЙ ИНИЦИАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. М. АКОПЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. М. КАЙФАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 II 1982

Установлено, что системы персульфат—третичный аминспирт—аминоуксусная кислота являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации акриламида в водных растворах. Показано, что смесь триэтиламина (не содержащего спиртовой группы) с аминоксусной кислотой не вызывает гомолиза персульфата калия. Смесь третичного аминспирта с уксусной кислотой также не эффективна по отношению к радикальному распаду персульфата калия.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Ранее было показано [1, 2], что системы персульфат—триэтанол-амин, триэтиламин и этилдиэтанол-амин отдельно иницируют полимеризацию акриламида в водных растворах. Однако системы персульфат—триэтанол-амин (или диэтилэтанол-амин)—уксусная кислота (или серная кислота), а также персульфат—триэтиламин—аминоуксусная кислота вовсе не иницируют полимеризацию акриламида. Эти результаты находятся в полном согласии с ранее полученными данными [3—5]. В работе [6] показано, что тройная система персульфат калия—триэтанол-амин—аминоуксусная кислота является эффективным инициатором радикальной полимеризации акриламида в водных растворах. Преимуществом этой иницирующей системы является то, что она обеспечивает получение высокомолекулярного и полностью растворимого в воде полимера. Из вышеизложенного следует, что по отношению к персульфату активной является та смесь, которая состоит из третичного аминспирта и кислоты, содержащей, кроме карбоксильной, электронодонорную группу (например, аминоксусная кислота).

Нами изучалась макрокинетика полимеризации акриламида в водных растворах, иницированной системами персульфат (P)—третичный аминспирт (A)—аминоуксусная кислота (АУК).

Экспериментальная часть

Методы очистки реагентов, проведения опытов подробно описаны в работах [1, 2].

Из рис. 1 и 2 следует, что

$$W_{\text{пол}} \sim [P]^{1/2} [M]$$

Влияние концентрации смеси ТЭоА с АУК изучалось при постоянстве соотношения $[TЭоА]/[АУК] = 0,5$.

Зависимость, приведенная на рис. 3, указывает на то, что $W_{\text{пол}} \sim [\text{аддукт}]_0^{1,25}$.

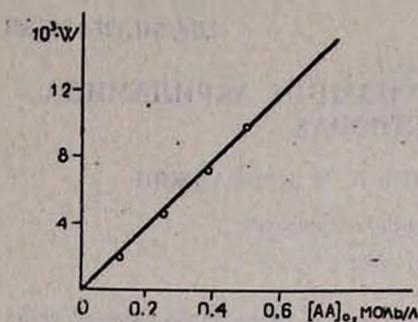


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации акриламида. Условия опытов: $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ М, $[TЭолА]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М, $[АУК]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ М, $t = 25^\circ\text{C}$.

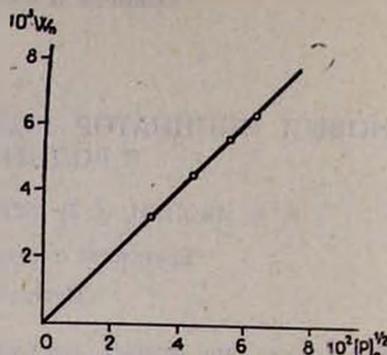


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от $\sqrt{[P]_0}$. Условия опытов: $[TЭолА]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М, $[АУК]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[AA]_0 = 0,25$ М, $t = 25^\circ\text{C}$.

Таким образом, закон скорости полимеризации акриламида системы $P+A+АУК$ можно выразить уравнением:

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} [A + АУК]_0^{1,25} [M]_0 \quad (1)$$

Из данных табл. 1 получается, что энергия активации полимеризации равна $33,4 \pm 2,5$ кДж/моль.

Таблица 1

$[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $[TЭолА]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[АУК]_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$,
 $[AA]_0 = 0,25$ моль/л

t , °C	19,8	25	29,8	34,8	40
$10^3 \cdot W$, М/мин	2,5	3,6	4,0	5,0	6,6

При условиях табл. 1 при 25° средняя молекулярная масса полиакриламида равна $8 \cdot 10^5$ *. Полученный полимер полностью растворим в воде, бесцветен. При хранении водного раствора полимера при 30° в течение трех месяцев характеристическая вязкость практически не меняется.

При замене триэтанолamina диэтилэтанолaminом зависимость скорости полимеризации от концентрации персульфата и мономера остается аналогичной. Однако по смеси ДЭЭА+АУК, как следует из рис. 4, получается $W_{\text{пол}} \sim [ДЭЭА + АУК]_0^{0,85}$. Итак, в случае этой иницирующей системы закон скорости полимеризации акриламида выражается

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} [ДЭЭА + АУК]_0^{0,85} \cdot [M] \quad (2)$$

* Молекулярная масса определялась вискозиметрически [1] (конверсия почти 100%).

На основании данных табл. 2 рассчитана эффективная энергия активации полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат—диэтилэтанолламин—аминоуксусная кислота. Значение ее получалось равным $31,8 \pm 2,1$ кДж/моль.

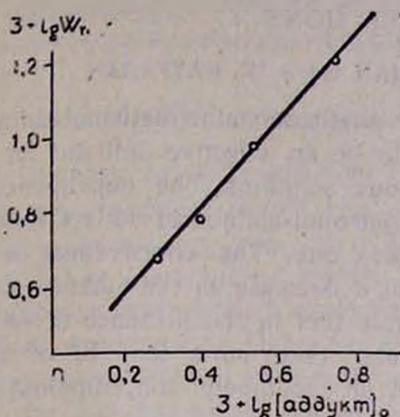


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации смеси (ТЭоА) + (АУК) в билогарифмических координатах. Условия опытов: $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ М, $[AA]_0 = 0,25$ М, $t = 25^\circ\text{C}$.

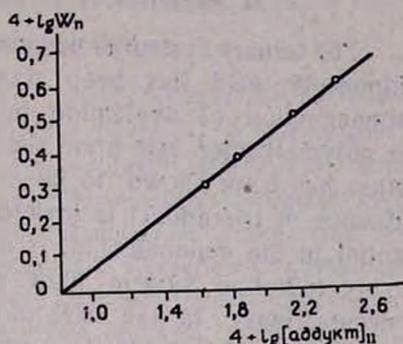


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации смеси (ДЭЭА) + (АУК) в билогарифмических координатах. Условия опытов: $[P]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ М, $[AA]_0 = 0,25$ М, $t = 25^\circ\text{C}$.

Таблица 2

$[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$, $[ДЭЭА]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[АУК]_0 = 10 \cdot 10^{-3}$,
 $[AA]_0 = 0,25$ моль/л

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$10^4 \cdot W, \text{М/мин}^{-1}$	2,66	3,30	4,20	5,0

Из сравнения данных табл. 1 и 2 следует, что эффективность системы уменьшается при замене триэтанолламина диэтилэтанолламином, хотя эффективная энергия активации уменьшается незначительно.

Таким образом, можно заключить, что с уменьшением числа спиртовых групп в молекуле третичного аминспирта реакционная способность смеси аминспирт-аминоуксусная кислота снижается.

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԽՈՒՅՑՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՆՈՐ ՀԱՐՈՒՑԻԶ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲՅԱԼԵՐՅԱՆ Ե Ա. Մ. ԿԱՅՅԱԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ պերսուլֆատ—տրիէթանոլամին (դիէթիլէթանոլամին)—ամինաքացախաթթու համակարգը արդյունավետ հարուցիչ է ջրային լուծույթում ալրիլամիդի պոլիմերման համար: Պոլիմերման արագութեան կախումը ամինասպիրտ-ամինաքացախաթթու աղուկտի կոնցենտրացիայից բարձր է: Ամինասպիրտում սպիրտային խմբի թվի փոքրացման հետ աղուկտի ազդեցութեան արդյունավետութիւնը նվազում է: Հատկանշական է այն, որ այս երկու պոնենտ հարուցող համակարգերի ներկայութեամբ ստացվում է բարձ-

բամոլիկոպային (մոնոմերի 0,5M կոնցենտրացիայի դեպքում $1 \cdot 10^6$ -ից ավելի միջին մոլեկուլային զանգվածով) և շրում լուծելի պոլիակրիլամիդ:

A NEW INITIATOR FOR ACRYLAMIDE POLYMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

R. M. AKOPIAN, N. M. BEYLERIAN and A. M. KAYFAJIAN

The ternary system of persulphate—triethanolamine(dieethanolamine)—aminoacetic acid has been proved to be an effective initiator for the polymerization of acrylamide in aqueous solutions. The dependence of the polymerization rate upon the aminoalcohol-aminoacid adduct concentration has been shown to be a complex one. The effectiveness of the influence of the adduct is lowered with a decrease in the number of the alcohol in the aminoalcohol. It is notable that in the presence of such a ternary initiating system high molecular (with more than 10^6 of mean molecular mass, in the case of 0.5 M of monomere concentration) and water-soluble polyacrylamides are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, И. А. Оганян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
2. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. З. Бояджян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм. ССР, 11, 153 (1958).
4. О. А. Чалтыкян, Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
5. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 31, 147 (1960).
6. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, Авт. свид. СССР № 765282 (1978), Булл. изобр. № 35 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 142—146 (1983 г.)

УДК 543.422.4+543.44

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРОВ КОВАЛЬТА С ТОЛУОЛОМ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Т. С. КУРТИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 IV 1982

Методом ИК спектроскопии исследовано низкотемпературное взаимодействие паров кобальта с толуолом. Приведены спектральные доказательства образования при низких температурах бис(толуол)кобальта, термически устойчивого до 90° .

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 5.

Ранее было показано [1], что одновременная конденсация паров Мп, Fe, Co, Ni и Pd с бензолом на подложку, охлаждаемую жидким N_2 , приводит к образованию в матрице бензола термически неустойчивых комплексов, которые, согласно спектральным данным, представляют собой ареновые π -комплексы перечисленных металлов. Эксперименты