

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+527.821

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА,
ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ—
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. М. АКОПЯН, А. М. КАИФАДЖЯН и Н. М. БЕЙДЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VIII 1983

Установлено, что система персульфат (Р)—диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ) эффективно инициирует полимеризацию акриламида (АА) в водных растворах при комнатной температуре. При $[AA]_0 \gg [DMAEM]_0$ скорость полимеризации в стационарной области описывается классическим уравнением:

$$W_p = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} \cdot [DMAEM]_0^{1/2} \cdot [AA]$$

Как в отсутствие, так и в присутствии ДМАЭМ в одинаковых условиях образуется гель, что указывает на то, что ДМАЭМ не обеспечивает образования линейного полиакриламида.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

В предыдущих работах [1—3] показано, что системы, состоящие из персульфата калия, третичных аминов или аминоспиртов, являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации акриламида в водных растворах. Согласно работе [4], амины, кроме акта иницирования, участвуют в передаче цепи. По мере увеличения числа оксигрупп в молекуле третичного амина увеличивается способность аминоспирта индуцировать гомолиз персульфата и передавать цепь, уменьшая при этом среднюю степень полимеризации. Отсюда следует, что для получения высокомолекулярного полиакриламида надо искать подходящий третичный амин, обеспечивающий, с одной стороны, подходящую скорость иницирования, следовательно, и скорость полимеризации в целом, с другой — плохо передающий цепь.

С этой точки зрения определенный интерес могут представить диалкиламиноалкиловые эфиры метакриловой (акриловой) кислоты, в частности β-диметиламиноэтилметакрилат.

ДМАЭМ хорошо растворяется в воде, в небольших количествах его полимер растворим в водных растворах. Персульфат калия хорошо инициирует его полимеризацию, причем, согласно работе [5], возможно радикалообразование при бимолекулярной реакции $P + DMAEM$.

Целью настоящей работы являлось исследование макрокинетики полимеризации АА в водных растворах, иницированной персульфатом калия в присутствии малых количеств ДМАЭМ.

Экспериментальная часть

Методы очистки Р и АА; а также подробности dilatометрического метода определения скорости полимеризации (W_p) АА описаны в ра-

ботах [1—3]. ДМАЭМ очищался перегонкой при 3 тор и 56° в бескислородной среде. Во всех опытах использовались свежеперегнанный ДМАЭМ и бидистиллят. Дилатометр заполнялся при остаточных давлениях $\leq 10^{-4}$ тор. Применялся гелий марки «о. ч.». В качестве ингибитора полимеризации использовали иминоксильный стабильный радикал (2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил), зарекомендовавший себя как эффективный ингибитор полимеризации АА [1—3].

Полученные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации АА при 30° при различных концентрациях персульфата, на основании которых можно показать, что $W_p \sim [P]_0^{1/2}$. Аналогично, меняя концентрацию ДМАЭМ в интервале $(5 + 100) \cdot 10^{-4}$ М и оставляя без изменений концентрации остальных ингредиентов, установлено, что $W_p \sim [\text{ДМАЭМ}]_0^{1/2}$ (рис. 2).

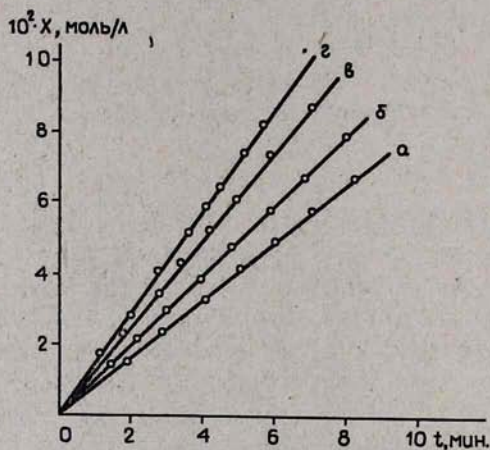


Рис. 1. Влияние начальной концентрации персульфата на кинетику полимеризации акриламида. $[\text{ДМАЭМ}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{АА}]_0 = 0,25$ М, $t = 30^\circ\text{C}$. $[P]_0$: а — $5 \cdot 10^{-4}$, б — $2 \cdot 10^{-3}$, в — $4 \cdot 10^{-3}$, г — $8 \cdot 10^{-3}$ М.

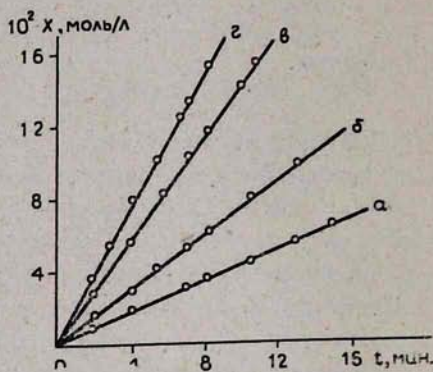


Рис. 2. Влияние начальной концентрации ДМАЭМ на кинетику полимеризации акриламида. $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{АА}]_0 = 0,25$ М, $t = 30^\circ\text{C}$. $[\text{ДМАЭМ}]_0$: а — $5 \cdot 10^{-4}$, б — $1 \cdot 10^{-3}$, в — $5 \cdot 10^{-3}$, г — $1 \cdot 10^{-2}$ М.

Из рис. 3 следует, что $W_p \sim [\text{АА}]_0$, откуда в стационарной области

$$W_p = - \frac{d[\text{АА}]}{dt} = k_{\text{эф}} \cdot [P]_0^{1/2} \cdot [\text{ДМАЭМ}]_0^{1/2} \cdot [\text{АА}] \quad (1)$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{2,3}{[P]_0^{1/2} \cdot [\text{ДМАЭМ}]_0^{1/2} \cdot t} \lg \frac{[\text{АА}]_0}{[\text{АА}]_0 - x} \quad (2)$$

Температурная зависимость $k_{\text{эф}}$ определялась по (2), исходя из зависимости $\lg \frac{[\text{АА}]_0}{[\text{АА}]_0 - x}$ — время (t) в температурном интервале 19 ÷ 35°. Полученные значения удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$k_{эф} = (3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{10} \exp[(-13500 \pm 800)/1,98 \cdot T] M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (3)$$

Скорость иницирования определялась методом ингибирования:

$$W_{ин} = \frac{[RNO\cdot]_0}{\tau} M \cdot \text{мин}^{-1} \quad (4)$$

На основании данных рис. 4 получено, что при 30° в указанных под рисунками условиях $W_{ин} = 3,12 \cdot 10^{-6} M \cdot \text{мин}^{-1}$. Экспериментально установлено, что

$$W_{ин} = k_{ин} \cdot [P]_0 [DMAЭМ]_0 \quad (5)$$

Из (1) и (5) вытекает, что ДМАЭМ в основном участвует в акте иницирования. Если бы он участвовал также в акте роста цепи, то в простейшем случае $W_{п}$ зависела бы от $[DMAЭМ]_0$ в степени $3/2$.

Исходя из зависимости $k_{ин}$ от температуры ($20, 25, 30$ и 35°) рассчитано значение энергии активации акта иницирования, равное $13,4 \pm 0,7$ ккал/моль.

Принимая, что

$$k_{эф} = k_{ин}^{1/2} \cdot \frac{k_p}{k_{обр}^{1/2}} \quad (6)$$

и пользуясь данными таблицы, получаем, что $E_p - \frac{1}{2} E_{обр} = (6,8 \pm 0,5)$ ккал/моль.

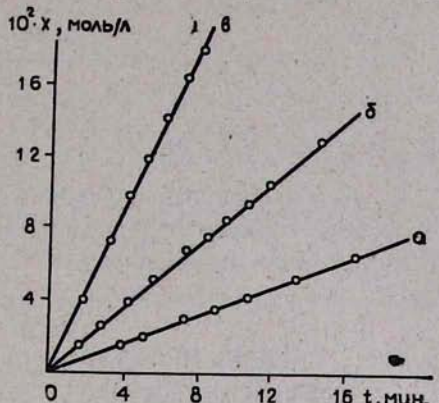


Рис. 3. Влияние начальной концентрации акриламида на кинетику полимеризации. $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3} M$, $[DMAЭМ]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$, $t = 30^\circ$. $[AA]_0$: а — 0,125, б — 0,25, в — 0,50 M.

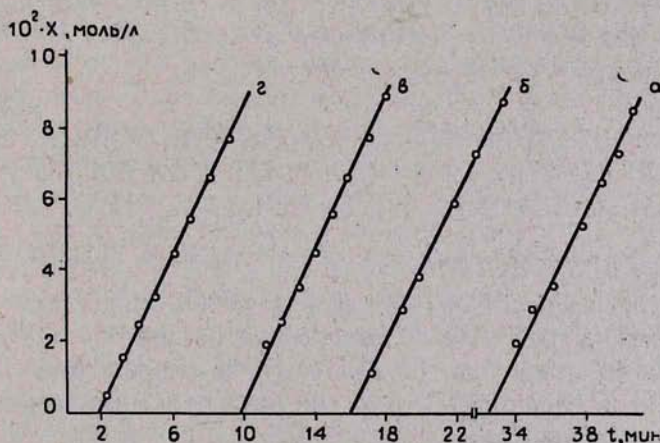


Рис. 4. Кинетические кривые при различных концентрациях $[RNO\cdot]_0$: а — $1 \cdot 10^{-5}$, б — $2,5 \cdot 10^{-5}$, в — $5 \cdot 10^{-5}$, г — $1,0 \cdot 10^{-4} M$. $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3} M$, $[AA]_0 = 0,25$, $[DMAЭМ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $t = 30^\circ C$.

Этот результат интересен тем, что в присутствии триэтиламина и третичных аминоспиртов $E_p - \frac{1}{2} \cdot E_{обp} \approx 0$. Эта разность в среднем равна 2,0, если в качестве инициатора используется только персульфат [С, 7].

Таблица

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	30	35
$k_p/\sqrt{k_{обp}},$ $M^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1/2}$	7,5	9,5	9,9	12,8

Нам не удалось в условиях проведенных опытов получить полностью растворимый в воде полиакриламид. В основном получался гель, что не дало возможности определить среднюю степень полимеризации.

**ՀՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ—
ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԼԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ**

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԿԱՅՖԱՆԻԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ սենյակային ջերմաստիճանում պերսուլֆատ-դիմեթիլ-ամինալթիլմետակրիլատ (ԴՄԱԷՄ) համակարգը ջրային լուծույթում ալկրիլ-ամիդի (ԱԱ) պոլիմերացման արդյունավետ հարուցիչ է: Պարզված է, որ ստացիոնար տիրույթում պոլիմերացման արագությունն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով:

$$W_p = k_{ef} [P]_0^{1/2} [\text{ԴՄԱԷՄ}]_0^{1/2} [\text{ԱԱ}]$$

ԴՄԱԷՄ-ի ներկայությամբ և բացակայությամբ հիմնականում ստացվում է պոլիակրիլամիդի գել: Այս հանգամանքը ցույց է տալիս, որ ԴՄԱԷՄ-ն չի նպաստում գծային պոլիԱԱ ստանալուն:

**THE KINETICS OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION
IN AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED WITH PERSULPHATE-
DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE SYSTEM**

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

It has been shown that the system persulphate (P)-dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEM) is an effective initiator for acrylamide (AA) polymerization in aqueous solutions at room temperatures. It has been found that in the stationary region the polymerization rate is expressed by the following equation:

$$W_p = k [P]_0 [DMAEM]_0 [AA]$$

In the presence or absence of DMAEM mainly polyacrylamide gel is obtained. Hence, this indicates that DMAEM does not favour linear polyacrylamide formation.

1. Р. М. Акопян, И. М. Оганян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 28, 263 (1975).
2. Р. М. Акопян, З. Э. Бяджян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 28, 522 (1975).
3. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 36, 139 (1983).
4. Р. М. Акопян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 340 (1979).
5. T. Matsumoto, M. Okubo, S. Onoe, Kobunshi Ronbunshu, 32, 162 (1975).
6. I. P. Riggs, F. Rodriguez, J. Poly. Sci., A-1, 5, 3652 (1967).
7. В. Ф. Гролов, Канд. дисс., М., 1969.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 679—683 (1984 г.)

УДК 542.974.03 : 547.315.2.24

ГАЗОФАЗНОЕ АДИАБАТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА

А. М. АМБАРЦУМЯН, С. К. АКОПЯН, С. М. МИРАКЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 IX 1983

Изучено газофазное хлорирование бутадиена в адиабатическом реакторе в лабораторных условиях. Исследовано влияние линейной скорости газов в средней зоне реактора, мольного соотношения бутадиена и хлора, температуры бутадиена и температуры в средней зоне реактора на выходы изомерных дихлорбутенов и побочных продуктов. Установлено, что наибольший выход изомерных дихлорбутенов ($96 \div 96,8$ мол. %) наблюдается при мольном соотношении бутадиен: хлор $4,8 : 1$, температуре подаваемого бутадиена $125 \div 135^\circ$ и температуре в средней зоне реактора $190 \div 210^\circ$. При этом выход побочных продуктов минимален ($4 \div 3,2$ мол. %). Варьирование линейной скорости газового потока в реакторе не оказывает существенного влияния на выход продуктов, т. к. реакция протекает в кинетической области.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Газофазное хлорирование бутадиена лежит в основе промышленного синтеза хлоропрена, бутендиолов, бутандиолов, тетрагидрофурана, гексаметилендиамина, адипиновой кислоты и т. д.

Основными целевыми продуктами газофазного хлорирования бутадиена являются 3,4-дихлор-1-бутен (I) и 1,4-дихлор-2-бутен (II) в виде *цис*- и *транс*-изомеров (*цис*-II и *транс*-II). Наряду с целевыми продуктами в результате побочных реакций образуются монохлорбутен (МХБ), хлористый водород (HCl) и продукты более глубокого хлорирования, которые объединены в одну группу под названием «высококипящие» (ВК). Последние, с одной стороны, осложняют технологическое оформление процесса, с другой—ухудшают технико-экономические показатели производства.

Цель настоящей работы—изучение влияния технологических параметров на выход целевых продуктов.

Опыты по газофазному хлорированию бутадиена проводились на лабораторной непрерывной установке в адиабатическом полом реакторе из нержавеющей стали (рис. 1), состоящем из смесителя (а), зоны смешения (б) и зоны завершения реакции (в).