

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+527.821

СИСТЕМА ПЕРСУЛЬФАТ—ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТ—МЕДЬ (II)—ИНИЦИАТОР РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. М. АКОПЯН и А. М. КАИФАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 IX 1984

Изучена кинетика полимеризации акриламида в водных растворах в интервале температур 15—35°, инициированной системой персульфат—диметиламиноэтилметакрилат—медь (II).

Установлено, что Cu^{2+} играет сложную роль. Хотя эффективная скорость полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат—диметиламиноэтилметакрилат в присутствии Cu^{2+} значительно увеличивается, константа скорости инициирования уменьшается. Предполагается, что этот факт может быть обусловлен возможностью участия в акте роста цепи комплексованного с $\text{Cu}(\text{II})$ макрорадикала, содержащего третичный азот.

Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Водорастворимые полимеры привлекают внимание исследователей. Одна из причин—нетоксичность и доступность среды—воды.

Полиакриламид—пример водорастворимых полимеров. Получается он радикальной полимеризацией акриламида. В качестве инициатора полимеризации акриламида часто используется персульфат.

В ранних наших работах [1—4] было показано, что системы персульфат—третичные аминоспирты являются эффективными инициаторами полимеризации акриламида в водных растворах при комнатных температурах.

В работе [5] приведены данные по исследованию кинетики полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат (P)—диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ). Для уменьшения концентрации ДМАЭМ возможно использование активаторов. Согласно работе [6], ионы меди (II) и серебра (I) катализируют реакции персульфат—амины. Следовательно, они могут катализировать реакцию между P и ДМАЭМ.

Поэтому возник вопрос изучения кинетики полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной системой персульфат—ДМАЭМ—медь (II).

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Подробности очистки реагентов и методы определения скорости полимеризации акриламида (AA) приведены в [1—5].

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации AA в идентичных условиях в отсутствие и в присутствии меди (II), откуда

следует, что при 25° в присутствии $[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М скорость полимеризации акриламида увеличивается в 1,6 раза.

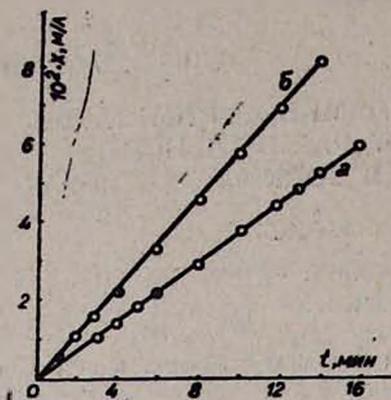


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации АА при условиях: а) $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[DMAEM]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[AA]_0 = 0,25$ М, $t = 25^\circ C$. б) $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[DMAEM]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $[AA]_0 = 0,25$ М, $[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $t = 25^\circ C$.

Из рис. 2, 3 следует, что скорость полимеризации ($W_{пол}$) в стационарной области описывается классическим уравнением идеальной полимеризации

$$W_{пол} = k_{эф} [P]_0^{1/2} \cdot [\text{комплекс}]_0^{1/2} \cdot [AA]_0, \quad (1)$$

где $[\text{комплекс}] = [Cu(DMAEM)_n]^{2+}$ *

Таким образом, наличие Cu^{2+} не вносит изменений в макрокинетический закон полимеризации акриламида.

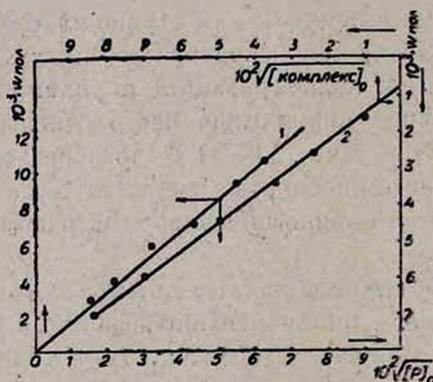


Рис. 2. Кинетические кривые влияния концентрации компонентов иницирующей системы на скорость полимеризации акриламида. 1) Влияние концентрации персульфата. Условия опытов: $t = 25^\circ C$, $[DMAEM]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$, $[AA]_0 = 0,25$, $[P]_0 = (0,25 - 4,00) \cdot 10^{-3}$ моль/л. 2) Влияние концентрации комплекса. Условия опытов: $t = 25^\circ C$, $[P]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ М, $[AA]_0 = 0,25$ М, $[DMAEM]_0 : [Cu^{2+}]_0 = 5:1$, $[\text{комплекс}]_0 = (0,625 - 7,5) \cdot 10^{-3}$ М.

Если Cu^{2+} катализирует реакцию $P + DMAEM$, то он должен снижать энергию активации иницирования, а следовательно, и энергию активации суммарного процесса.

* При добавлении DMAEM к водному, очень разбавленному раствору Cu^{2+} последний меняет окраску до темно-синего цвета. Состав комплекса пока не изучен, поэтому во всех опытах соблюдено соотношение $[DMAEM]_0 : [Cu^{2+}]_0 = 5:1$.

Энергия активации суммарного процесса рассчитывалась из температурной зависимости эффективной константы скорости ($k_{эф}$).

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

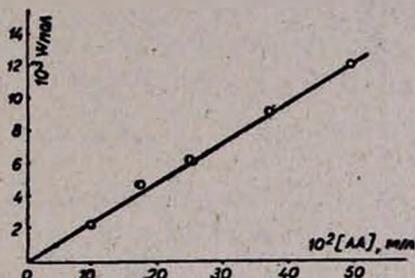
Опыты были проведены в интервале температур 15–35°. Получено:

$$k_{эф} = (9,1 \pm 0,6) \cdot 10^8 \exp \left[-\frac{8400 \pm 600}{RT} \right] \text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (3)$$

(значение энергии активации выражено в ккал/моль). Согласно же работе [5], в отсутствие Cu^{2+}

$$k_{эф(\text{Cu}^{2+}=0)} = 3,4 \cdot 10^{10} \exp(-13500/RT) \text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Рис. 3. Кинетическая кривая влияния концентрации акриламида на скорость полимеризации. Условия опытов: $t=25^\circ\text{C}$, $[P]_0=1 \cdot 10^{-3}$, $[\text{ДМАЭМ}]_0=5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=1 \cdot 10^{-3}$, $[\text{AA}]_0=(0,1-0,5) \text{М}$.



Хотя и $k_{эф}/k_{эф(\text{Cu}^{2+}=0)} \cong 1,4$, существенным здесь является то, что в присутствии Cu^{2+} не только снижается значение эффективной энергии активации, но и уменьшается значение предэкспонента.

Ввиду того, что

$$k_{эф} = k_p \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_{обp}}} \quad (5)$$

возникла необходимость определения скорости иницирования в присутствии Cu^{2+} (определялась ингибиторным методом, ингибитор 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил [RNO]).

Из рис. 4 следует применимость RNO в качестве ингибитора. Из рис. 4 следует, что

$$k_{ин} = \frac{[\text{RNO}]_0^{1/2}}{[P]_0 [\text{комплекс}]_0} = \frac{W_{ин}^{**}}{[P]_0 [\text{комплекс}]_0} \quad (6)$$

Рассчитав значения $k_{ин}$ при нескольких температурах (интервал 15–35°), получаем:

$$k_{ин} = (4,4 \pm 0,3) \cdot 10^{12} \exp \left(-\frac{+18600 \pm 650}{RT} \right) \text{М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (7)$$

** $W_{ин}$ не зависит от $[\text{AA}]_0$, т. к. при изменении $[\text{AA}]_0$ в интервале 1,25–5,0 М не наблюдается изменения периода индукции.

Согласно работе [5], в отсутствие Cu^{2+} .

$$k_{\text{ин}} = 1,6 \cdot 10^9 \exp(-13400/RT) \text{ M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \quad (8)$$

При сопоставлении (7) и (8) получается, что в отсутствие Cu^{2+} , вопреки ожиданию, константа иницирования почти в 2 раза больше.

Исходя из соотношения

$$\frac{k_{\text{эф}}}{k_{\text{эф}}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0)} = \frac{k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}}{(k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}})_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0}} \cdot \frac{\sqrt{k_{\text{ин}}}}{\sqrt{k_{\text{ин}}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0)}}$$

получим:

$$\frac{k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}}{(k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}})_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0}} = \frac{k_{\text{эф}}}{k_{\text{эф}}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0)} \sqrt{\frac{k_{\text{ин}}(\text{Cu}^{2+} \rightarrow 0)}{k_{\text{ин}}}} \approx 2 \quad (9)$$

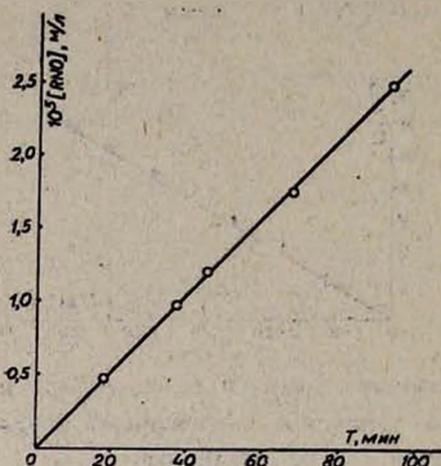


Рис. 4. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора. Условия опытов: $t = 25^\circ\text{C}$, $[\text{P}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$, $[\text{ДМАЭМ}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{AA}]_0 = 0,25$, $[\text{RNO}']_0 = (0,5 \div 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Специальными опытами показано, что в отсутствие ДМАЭМ Cu^{2+} практически не влияет на скорость иницирования полимеризации акриламида (инициатор—персульфат).

Таким образом, Cu^{2+} не может оказывать влияния на отношение $k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}$. По-видимому, различие в значениях $k_p/\sqrt{k_{\text{обp}}}$ в отсутствие и в присутствии ионов меди следует приписать комплексу $\text{Cu}(\text{II})$ с растущим радикалом.

Из-за большого избытка АА по сравнению с ДМАЭМ сополимер очень беден звеньями ДМАЭМ. В цепи макрорадикала нет связи $\text{C}=\text{C}$, но имеется диметиламиноэтильная группа ДМАЭМ, с которой комплексуется $\text{Cu}(\text{II})$. Такой макрорадикал, естественно, носит (+) заряд. Это может привести к уменьшению скорости обрыва из-за отталкивания двух одноименно заряженных радикалов, чем и можно объяснить некоторый рост общей скорости полимеризации.

ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ—ԴԻՄԵԹԻՈԱՄԻՆԱԷԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏ—Cu(II) ՀԱՄԱԿԱՐԳՐ
ՈՐՊԵՍ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ
ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՀԱՐՈՒՑԻՉ

Ռ. Մ. ՀԱԿՈՐՑԱՆ Ե Ա. Մ. ԿԱՅՖԱՋՅԱՆ

Զրային լուծույթում 15—35° շերմաստիճանային տիրույթում ռառամնասիրված է պերսուլֆատ-դիմեթիլամինաէթիլամետակրիլատ-Cu(II) համակարգով հարուցված ակրիլամիդի պոլիմերացման կինետիկան:

Նույց է տրված, որ Cu(II)-ը բարձր դեր է խաղում: Չնայած այն բանին, որ Cu(II)-ի ներկայությամբ ռեակցիայի հարուցման արագությունն ավելի փոքր է, քան նրա բացակայությամբ, պոլիմերման գումարային արագությունն ավելի մեծ է: Ենթադրվում է Cu(II)-ի հետ կոմպլեքսաված ռադիկալի մասնակցությունը շղթայի զարգացման ակտին:

THE SYSTEM PERSULPHATE—DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE—Cu (II) AS AN INITIATOR FOR THE RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

R. M. HAKOPIAN and A. M. KAYFAJIAN

The kinetics of acrylamide polymerization initiated by the system persulphate—dimethylaminoethylmethacrylate—Cu (II) has been studied in an aqueous solution in the temperature range of 15—35°. It has been shown that the role played by Cu (II) is a complex one. In spite of the fact that the initiation reaction rate is the lower in presence of Cu (II), that in its absence, the overall rate of polymerization is higher. Apparently the macroradical complexed with Cu (II) participates in the chain propagation step.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Оганян И. М. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 4, с. 263.
2. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Бояджян А. Э. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 7, с. 522.
3. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 343.
4. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Кайфаджян А. М. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 139.
5. Акопян Р. М., Кайфаджян А. М. — Химия и хим. техн., 1985, вып. 3, с. 19.
6. Бейлерян Н. М. — Исследование кинетики реакций персульфат-амины в водных растворах. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1962, с. 15.