

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОНСТАНТ
СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ РОСТА И ОБРЫВА
ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА МЕТОДОМ
ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Г. Э. САФАРЯН,
Т. С. АКОПЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VII 1991

Показано, что разработанный метод импульсного лазерного излучения применим для определения абсолютных значений констант скоростей элементарных актов роста и обрыва цепей полимеризации акриламида.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 4.

На примере полимеризации окисленного хлоропрена и винилацетата ранее был разработан новый метод определения абсолютных значений K_p и K_0 с применением импульсного лазерного излучения [1, 2].

В работе [2] выведено уравнение, описывающее зависимость $W_{пол.}$ от параметров импульсного лазерного излучения:

$$W_{пол.} = A \ln [1 + q (J_{эфф.}/\nu)^{0.5}], \quad (1)$$

где $A = K_p/K_0 [M] \cdot \nu$, $q = (\tau \cdot \beta \cdot K_0)^{0.5}$, K_0 и K_p — константы скоростей обрыва и роста цепей, $[M]$ — концентрация мономера, ν — частота следования импульсов, $J_{эфф.}$ — интенсивность поглощенной энергии за импульс, τ — длительность импульса. β — эффективность фотоиницирования.

Нами использован новый, более простой метод определения абсолютных значений K_p и K_0 полимеризации АА с целью установления возможности обобщения разработанного метода.

В данной работе исследована кинетика полимеризации АА в ДМСО при 303°К методом импульсного лазерного излучения в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) постоянной концентрации ($4 \cdot 10^{-2}$ моль/л). В качестве лазерного источника был использован азотный лазер типа «АЛ-202» с $\lambda = 337,1$ нм, с максимальной пиковой мощностью излучения $P = 5000$ кВт, длительностью импульса $\tau = 5$ нс и частотой следования импульсов $\nu = 1 \div 50$ Гц.

Опыты проводили при различных мощностях (P) и при постоянной частоте следования импульсов ($\nu = 10$ Гц). Кинетику полимериза-

ции АА исследовали dilatометрическим методом для определения общей $W_{\text{пол.}}$. Экспериментальные и расчетные данные приведены в таблице.

Таблица

Экспериментальные и расчетные данные полимеризации АА в ДМСО
при $[AA]_0 = 0,75 \text{ моль/л}$, $[DAK]_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[DMSO]_0 = 14,12 \text{ моль/л}$
 $\nu = 10 \text{ Гц}$, $T = 303 \text{ К}$

$10^3 \cdot P, \text{ Вт}$	$10^4 \cdot W_{\text{пол.}}, \text{ моль/л} \cdot \text{с}$	$10^5 \cdot J_{\text{эфф.}}$	$J_{\text{эфф.}}$	$(J_{\text{эфф.}}/\nu)^{0,5}$
1,0	0,55	0,2	4,788	0,692
1,15	0,44	0,23	5,5	0,74
1,25	0,55	0,25	5,985	0,77
1,5	0,56	0,3	7,182	0,847
2,1	0,625	0,42	10,055	1,0
2,4	0,6	0,48	11,491	1,072
2,4	0,625	0,48	11,491	1,072
2,7	0,6	0,54	12,928	1,137
3,1	0,725	0,62	14,843	1,219
3,2	0,75	0,64	15,322	1,238
3,25	0,70	0,65	15,561	1,247
3,9	0,75	0,78	18,674	1,367
3,9	0,725	0,78	18,674	1,367
4,0	0,70	0,8	19,152	1,384
4,5	0,825	0,9	21,547	1,467

На рис. 1 представлены экспериментальные точки и теоретическая кривая функциональной зависимости $W_{\text{пол.}} = f[(J_{\text{эфф.}}/\nu)^{0,5}]$, рассчитанной на ЭВМ типа „IBM PS“. С использованием соответствующей программы определены значения постоянных A и q , входящих в уравнение (1). По расчетным данным, $A = 3,899 \cdot 10^{-4}$ и $q = 0,15$. Имея эти значения, можно определить $K_p/K_0 = (0,52 \pm 0,001) \cdot 10^{-4}$ и $K_0 = (1,5 \pm 0,03) \cdot 10^7 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, следовательно, и $K_p = 785 \pm 15 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.

Таким образом, методом импульсного лазерного излучения и с использованием ЭВМ можно рассчитать абсолютные значения K_p и K_0 полимеризации вообще и АА, в частности.

В работе [1] показано, что при определенных условиях уравнение (1) превращается в классическое уравнение фотополимеризации:

$$W_{\text{пол.}} = K_p/K_0^{0,5} \cdot [M] \cdot \beta^{0,5} \cdot J_{\text{эфф.}}^{0,5} \quad (2) \quad [3].$$

Это легко осуществить, изменяя концентрацию инициатора или интенсивность лазерного излучения. В наших опытах при $[DAK]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и при мощности лазерного излучения (P) меньше 10^{-4} Вт , эти условия выполняются, что обеспечивает применение уравнения (2) для определения отношения $K_p/K_0^{0,5}$, на что указы-

вост линейность зависимости $W_{\text{пол.}} = f[(J_{\text{ср.}})^{0,5}]$. Полученные данные представлены на рис. 2, откуда легко определить значение отношения $K_p/K_0^{0,5}$, равное $0,34 \pm 0,1 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$. Значение этого отношения нами рассчитано также с использованием вышеприведенных значений K_p и K_0 . Получено $K_p/K_0^{0,5} = 0,20 \pm 0,01 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$.

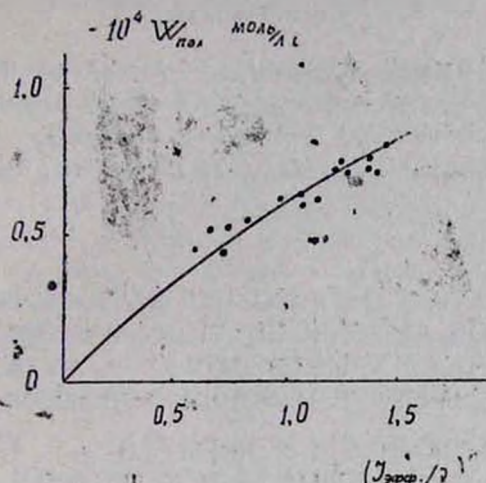


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации акриламида от $(J_{\text{эф.}}/v)^{0,5}$.

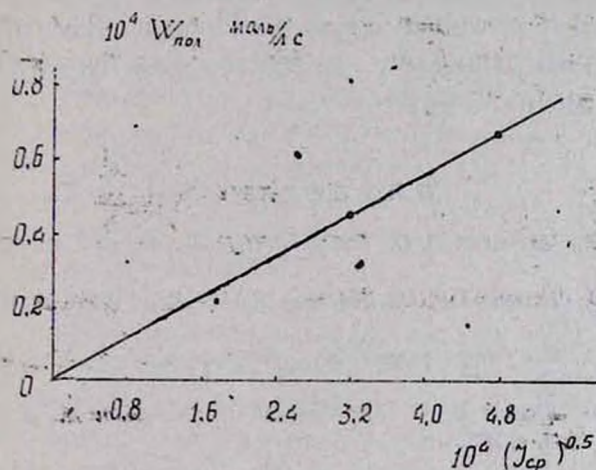


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации акриламида от корня квадратного из средней интенсивности излучения. $[AA]_0 \approx 0,75 \text{ моль/л}$, $[ДАК]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[ДМСО]_0 = 14,12 \text{ моль/л}$, $v = 10 \text{ Гц}$, $T = 303^\circ \text{ К}$.

Итак, расчетные ($0,2 \pm 0,01 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$) и экспериментальные ($0,34 \pm 0,1 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$) значения хорошо согласуются с литературными данными ($0,28 \text{ М}^{-1/2} \text{ с}^{-1/2}$ [4]).

Таким образом, предложенный метод применим для определения абсолютных значений K_p и K_0 при полимеризации АА.

ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԶԱՐԳԱՑՄԱՆ ԵՎ
 ՀԱՏՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ՓՈԽԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ԲԱՑԱՐՁԱԿ
 ԱՐԺԵՔՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԽՄՊՈՒԼՍԱՑԻՆ ԼԱԶԵՐԱՑԻՆ
 ՃԱՌԱԳԱՑԹԱՑԻՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ջ. Հ. ՃԵՄԱՐԻՏՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Գ. Է. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Տ. Ս. ՀԱԿՈԲՅԱՆ
 և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Մշակված իմպուլսային լազերային ճառագայթման մեթոդով որոշվել է
 ալրիլամիդի պոլիմերման զարգացման և հատման տարրական փուլերի
 արագության հաստատունների բացարձակ արժեքները դիմեթիլսուլֆօքսի-
 դում և 303°K, Այսպես՝ $K_p = 785 \pm 15 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ և $K_t = (1,5 \pm 0,03) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

DETERMINATION OF ABSOLUTE RATE CONSTANTS OF PROPAGATION AND TERMINATION REACTIONS IN LASER INDUCED POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTIONS

J. H. CHSHMARITIAN, K. A. NERSESSIAN, G. E. SAFARIAN,
 T. S. HAGOBIAN and N. M. BEYLERIAN

The absolute rate constants of propagation and termination reactions
 of laser induced polymerization of acrylamide have been determined
 using a new method worked out at the Physical Chemistry Department
 of Yerevan State University at 303° K $K_p = 785 \pm 15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and
 $K_t = (1,5 \pm 0,03) 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 597.
2. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М.—ДАН АрмССР, 1987, т. 85, № 4, с. 174.
3. Багдасарьян Х. С.—Теория радикальной полимеризации. М., Изд. АН СССР, 1966, с. 60.
4. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д.—ВМС, сер. (Б), 1978, т. 2, № 4, с. 263.