

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127 + 547.821 + 542.952 + 661.185

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АКТА ИНИЦИИРОВАНИЯ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ОБРАЩЕННЫХ  
МИЦЕЛЛАХ

А. П. ПИРУМЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Научно-производственное предприятие "Транзистор"  
Ереванский государственный университет

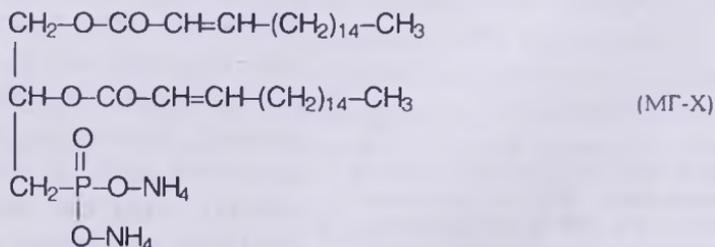
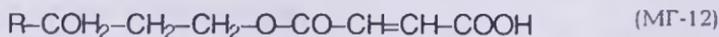
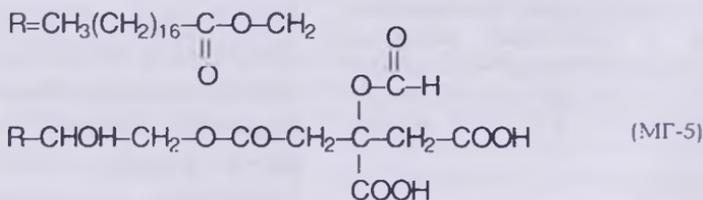
Поступило 20 VI 1995

Природа среды, в которой протекает процесс, в значительной степени влияет на механизм и скорость химических превращений. В этом отношении особый интерес представляет эмульсионная полимеризация водорастворимых мономеров в обращенных мицеллах. Следует отметить, что в литературе имеются ограниченные сведения по кинетике полимеризации водорастворимых мономеров в обращенных мицеллах [1,2]. В основном имеющиеся работы относятся к выяснению механизма некоторых органических реакций, в частности, реакций автоокисления, гидролиза, сольволиза и солюбилизации, с целью выяснения роли среды на реакционную способность органических молекул [3-10]. Две работы [11,12] посвящены сополимеризации акриламида с ненасыщенными четвертичными аммониевыми солями в обращенных мицеллах. Впервые в работе [2] была исследована кинетика полимеризации акриламида в обращенных мицеллах и были выявлены некоторые кинетические закономерности, отличающиеся от известных, свойственных процессам полимериза-

ции в прямых эмульсиях. Например, согласно теории Смита-Эварта,  $W_{эм} = [эмульгатор]^{0,6} \cdot [инициатор]^{0,4}$ . По нашим предварительным данным, для скорости полимеризации акриламида в обращенных мицеллах (ОМ)  $W_{ОМ} = [эмульгатор]^0 \cdot [инициатор]$ . Авторы работы заключают, что по всей вероятности, это отличие обусловлено изменением природы зоны протекания процесса. Для более глубокого и полного понимания причин отклонений кинетических закономерностей полимеризации акриламида в обращенных мицеллах в настоящей работе нами исследован акт инициирования полимеризации акриламида в системе бензол-вода, стабилизированной моноглицеридами стеариновой кислоты.

### Методика эксперимента

Использованы следующие реагенты: дисперсная среда-бензол и хлорбензол марки "ч.д.а.", предварительно очищенных фракционной перегонкой, мономер-акриламид (АА) марки "ч.д.а." фирмы "Реанал", предварительно очищенный перекристаллизацией из метанольного раствора, инициаторы — динитрил азоизомаасляной кислоты (ДАК), очищенный перекристаллизацией из метанольного раствора, и персульфат калия (ПК), очищенный перекристаллизацией из бидистиллированной воды, стабилизаторы эмульсии — моноглицериды стеариновой кислоты марки МГ-5, МГ-12 и МГ-Х, соответственно формул, в которых



ингибитор класса нитроксильных радикалов  $RNO^{\bullet}$  формулы 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксил, добавки — этанол абсолютный и КС1 марки "ч.д.а.". Скорость иницирования определялась методом ингибирования dilatометрически, скорость распада инициаторов — по скорости выделения основных продуктов разложения в случае ДАК-азота, и в случае ПК-кислорода газометрически.

## Результаты и их обсуждение

Из кинетических кривых были определены периоды индукции —  $\tau$ , при разных концентрациях  $RNO^{\bullet}$ , что позволило рассчитать скорость иницирования ( $W_{ин}$ ) (рис.1) по формуле:

$$W_{ин} = \frac{[RNO^{\bullet}]_0}{\tau} \quad (1)$$

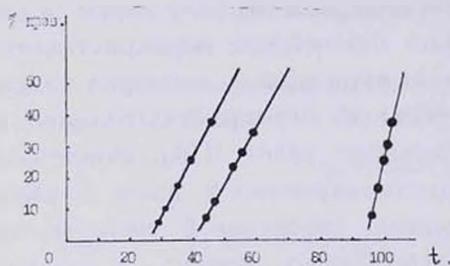


Рис.1. Кинетические кривые полимеризации акриламида в присутствии различных концентраций ингибитора:  $[RNO^{\bullet}]_0$ :  $[AA]_0=15\%$ ,  $[MГ-5]_0=2,3\%$ ,  $[ДАК]_0=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T=318$  К,  $[RNO^{\bullet}]_0=3 \cdot 10^{-5}$ ;  $6 \cdot 10^{-5}$ ;  $24 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

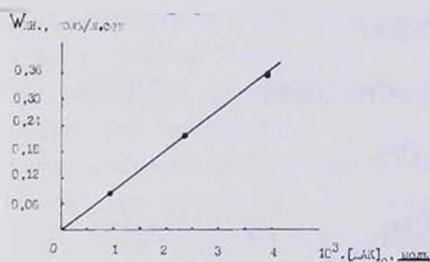


Рис.2. Зависимость скорости иницирования  $W_{ин}$  от концентрации ДАК при постоянной:  $[RNO^{\bullet}]_0$ :  $[AA]_0=15\%$ ,  $[MГ-5]_0=2,3\%$ ,  $T=318$  К,  $[ДАК]_0=1,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $3,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Из рис.2 следует, что  $W_{ин} \sim [ДАК]$ . Из температурной зависимости  $W_{ин}$  в интервале температур 308–323 К определялась энергия активации акта иницирования, которая составила  $108,6 \pm 3$  кДж/моль (табл.). Необходимо отметить, что полученное значение энергии активации существенно ниже значений энергий активации актов иницирования полимеризации водорастворимых мономеров в массе и растворе, а также значения энергии активации акта иницирования полимеризации водонерастворимых мономеров в прямых эмульсиях, инициированных ДАК. В указанных случаях энергия активации меняется в пределах от 138,2

до 146,3 кДж/моль. Полученные данные по зависимости  $W_{ин}$  от концентраций мономера и эмульгатора показали, что порядок реакции по обоим реагентам равен 0. Отсюда следует, что

$$W_{ин} = k_{ин} [ДАК]. \quad (2)$$

Таблица

$$[AA]_0 = 15\%, [МГ-5]_0 = 2,3\%, [ДАК]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[C_6H_6]:[H_2O] = 4:1$$

Т, К	$10^5 \cdot k_{ин} \text{ с}^{-1}$
323	1.816
318	1.023
313	0.554
308	0,295

Вычисленные из уравнения (2) значения  $k_{ин}$  приведены в таблице. Сравнение полученных значений  $k_{ин}$  со значениями  $k_{ин}$

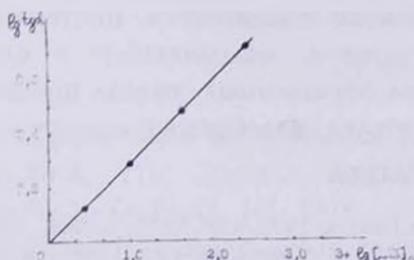


Рис.3. Зависимость скорости распада ДАК от его концентрации, представленная в билигарифмических координатах  $[МГ-5]_0 = 2,3\%$ ,  $T = 318 \text{ К}$ ,  $[ДАК]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}$ ;  $7,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ .

для реакции полимеризации стирола в прямых эмульсиях, где основное кинетическое уравнение также имеет вид уравнения (2), показывает, что отношение

$$\frac{k_{ин} \text{ обр.миц.}}{k_{ин} \text{ пр.эмульс}} = 8,$$

что в свою очередь показывает на своеобразное влияние реакционной среды на процесс разложения инициа-

тора. Это отличие не связано с природой инициатора, мономера и эмульгатора. Оно связано с природой зоны, где протекает распад инициатора. Результаты определения скорости распада ДАК в зависимости от концентрации ДАК приведены на рис.3. Полученные результаты показывают, что скорость распада ДАК так же, как и скорость иницирования полимеризации АА в данной системе, не зависит от концентраций мономера и эмульгатора:

$$W_{расп} = k_{расп} [ДАК]. \quad (3)$$

Энергия активации реакции распада ДАК, определенная при условиях:  $[ДАК]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[C_6H_5Cl]:[H_2O] = 4:1$ ,  $[MG-5]_0 = 2,3\%$  в температурном интервале  $308 \pm 323$  К составляет  $112,4 \pm 3$  кДж/моль. Полностью воспроизводимые результаты получены и при использовании эмульгаторов МГ-12 и МГ-Х, а также водорастворимого инициатора ПК. Для проверки общности полученных результатов параллельно применялся и другой способ разложения инициатора, в частности, фотораспад ДАК под воздействием лазерного облучения. Из литературы известно, что ДАК имеет максимум поглощения в области  $350,0$  нм, и при облучении происходит его гомолиз [13]. Полученные данные по зависимости скорости распада ДАК от его начальной концентрации показывают, что и в этом случае, аналогично термическому распаду, порядок реакции по инициатору равен 1, а скорость распада не зависит от концентраций мономера и эмульгатора.

Таким образом, судя по полученным кинетическим данным, мы полагаем, что инициатор, распадаясь, инициирует рост цепей, т.е. процесс полимеризации, по всей вероятности, протекает в структурированной воде, в основном, находящейся в слоях мицелл. С этой точки зрения ядра обращенных мицелл представляют собой дискретные микрореакторы своеобразной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Leong J., Candau F.* — J. Phys.Chem.Letters, 1982, v.86, №13, p.2269.
2. *Акопян Г.Д., Акопян Р.М., Бейлерян Н.М., Пирумян А.П.* — Уч.зап. ЕГУ, 1986, №1, с.78.
3. *Мартинек К.С., Левашев А.В., Пантин В.И., Березин И.В.* — ДАН СССР, 1978, т.238, №3, с.626.
4. *Andriamanapisoa R., Boyer B., Lamaty G., Roque J-P.* — Tetrah., 1987, v.43, №1, p.77.
5. *Boyer B., Lamaty G., Makhlouf T., Roque J-P.* — J. Chem.Phys., 1989, v.86, №11/12, p.2201.
6. *Boyer B., Kalfat R., Lamaty G., Roque J-P.* — J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, 1988, p.1325.
7. *Bruno A., Boyer B., Lamaty G., Roque J-P.* — Tetrah.Lett., 1991, v.32, №16, p.1881.
8. *Vool G., Kelwisto O.* — J. Coll. and Interface Sci., 1991, v.17, № 3, p.331.
9. *Boyer B., Lamaty G., Mary F., Mouanaga J., Roque J-P.* — New J. Chem., 1992, v.16, p.375, 381.
10. *Boyer B., Betzer J-F., Roque J-P.* — New J. Chem., 1995, v.19, p.304.
11. *Baade W., Hunkeler D., Hamielec A.E.* — J. Appl.Poly.Sci., 1989, v.38, p.185.
12. *Huang P.C., Singh P., Reichert K.H.* — Polymer Reaction Engineering, 1986, NY, p.125.
13. *Чалтыкян Р.О., Пирумян А.П., Бейлерян Н.М.* — Химия и хим. технология, ЕГУ, 1988, №2, с.77.