

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

---

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №1, 2007** Химический журнал Армении

УДК 66.095.26:541.127

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА  
В АДИАБАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

**А. З. ВАРДЕРЕСЯН, А. Л. АРУТЮНЯН, Г. О. ТОРОСЯН и А. О. ТОНОЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 13 VII 2006

В адиабатических условиях исследована кинетика термической полимеризации акриламида в массе. Показан бимолекулярный механизм образования радикалов. На основе серии экспериментов по варьированию начального количества акриламида определен тепловой эффект полимеризации, равный  $84 \text{ кДж/моль}$ . Показано, что, согласно полученным кинетическим закономерностям, адиабатическая полимеризация акриламида в массе достаточно хорошо описывается трехстадийной схемой радикальной полимеризации, учитывающей бимолекулярный механизм образования радикалов, роста и бимолекулярной гибели цепей. Определена температурная зависимость эффективной константы скорости полимеризации.

Рис. 6, библиографических ссылок 12.

Наиболее распространенным методом получения полиакриламида является радикальная полимеризация акриламида (АА) в водных растворах [1-7] под действием пероксидных соединений. При больших концентрациях АА окклюзирование [8] растущих радикалов собственной макромолекулой приводит к существенному уменьшению скорости полимеризации и снижению конечной глубины превращения. С целью увеличения предельного превращения в ряде работ исследована кинетика инициированной радикальной полимеризации АА в адиабатическом режиме [9-12]. Таким образом, несмотря на то, что радикальная полимеризация АА исследована в разных тепловых режимах, в литературе нет сведений по кинетике и механизму термической полимеризации АА. Цель данной работы – исследование кинетики термической полимеризации АА в массе в адиабатическом режиме.

## Экспериментальная часть

Термическую полимеризацию АА проводили в адиабатическом калориметре. Принцип работы прибора заключается в автоматическом поддержании равенства температур реакционной массы и окружающей среды по ходу полимеризации.

Схематическое изображение адиабатического калориметра, использованного для исследования кинетики полимеризации АА, представлено на рис. 1 и 2. Прибор состоит из реактора, программатора начального разогрева и высокоточного регулятора температуры ВРТ-3.

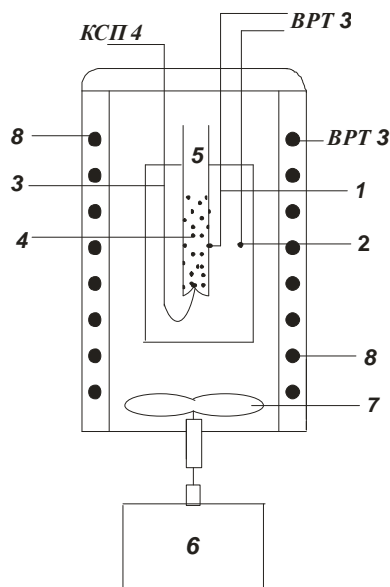


Рис. 1. Воздушный термостат для адиабатического калориметра: 1,2,3 – медь-константановые термодатчики, 4 – реакционная ампула, 5 – реактор, 6 – электродвигатель, 7 – вентилятор, 8 – электронная нагреватель.

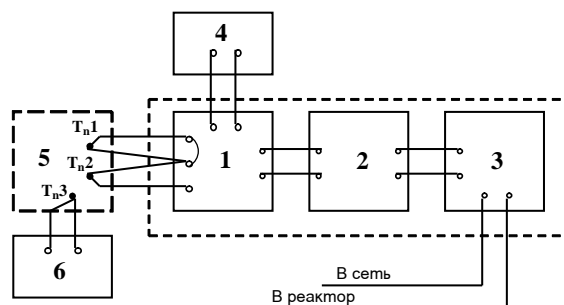


Рис. 2. Схема адиабатического калориметра: 1 – измерительный блок И-102, 2 – аналоговое регулирующее устройство Р111, 3 – тиристор-усилитель У-252, 4 – программатор начального разогрева, 5 – реактор, 6 – самописец КСП4;  $T_{n1}$ ,  $T_{n2}$ ,  $T_{n3}$  – медь-константановые термодатчики.

Система высокоточного регулятора температуры ВРТ-3 предназначена для точного регулирования температуры окружающей среды в соответствии с температурой процесса полимеризации в реакционной ампуле.

Программатор начального разогрева предназначен для установления необходимой начальной температуры, соответствующей требуемой исходной температуре начала процесса. Реактор представляет собой воздушный термостат, в котором помещается реакционная ампула. Равномерное распределение температуры в реакторе обеспечивается вентилятором, расположенным в нижней части термостата. Датчиками для определения температуры адиабатического разогрева при полимеризации, регулирования начальной температуры и температуры окружающей среды служили заранее откалиброванные медь-константановые термодпары.

Процесс полимеризации АА проводится в молибденовых стеклянных ампулах диаметром 5-6 мм. Ампулы заполняются соответствующим количеством мономера и закрепляются в воздушном термостате калориметра. При достижении температуры реакционной смеси 140°С отключается программатор начальной температуры и включается система высокоточного регулятора ВРТ-3. Далее благодаря ВРТ-3 температура в воздушном термостате сравнивается с температурой в реакционной ампуле, и равенство температур в ампуле и окружающей среде поддерживается на протяжении всего экзотермического процесса с обеспечением адиабатичности режима полимеризации.

Температура адиабатического разогрева в процессе полимеризации фиксируется на КСП-4 во всем интервале времени от начала процесса и до конца, включая и охлаждение полученного полимера. Полученные данные соответствуют кинетическим кривым зависимости температуры адиабатической полимеризации АА от времени.

**Определение теплового эффекта термической полимеризации АА.** Кинетические кривые термической полимеризации АА в адиабатическом режиме представлены на рис. 3.

Как и следовало ожидать, с увеличением начальной концентрации АА начальные и текущие скорости полимеризации, а также предельная температура адиабатического разогрева растут. Можно предположить, что термическая полимеризация АА протекает по радикальному механизму. Действительно, об этом свидетельствуют экспериментальные данные, согласно которым, добавки малых количеств ингибитора ( $\alpha$ -нафтол) в исходную реакционную среду вызывают полное прекращение полимеризации при температурах 150°С и выше.

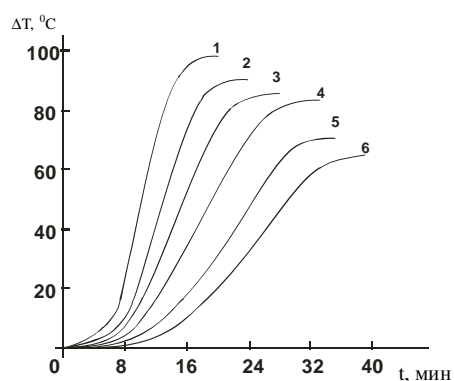


Рис. 3. Кинетические кривые адиабатической термической полимеризации акриламида при  $T_0=140^{\circ}\text{C}$  и АА (г/р), 0,66(1); 0,63(2); 0,576(3); 0,55(4); 0,47(5); 0,3(6).

Из данных рис. 3 можно определить тепловой эффект полимеризации. Для этого воспользуемся классической трехстадийной схемой радикальной полимеризации лишь с той разницей, что механизм термического инициирования можно представить следующим образом:



На основе кинетической схемы (1)-(3) уравнения адиабатической полимеризации могут быть представлены следующими уравнениями:

$$\frac{dR}{dt} = K_{i0} \cdot \exp(-E_i / RT) M^n - K_{t0} \exp\left(-\frac{E_t}{RT}\right) R^2 \quad , \quad (4)$$

$$\frac{dM}{dt} = -K_{p0} \exp(-E_p / RT) \cdot R \cdot M \quad , \quad (5)$$

$$c\rho \frac{dT}{dt} = QK_{p0} \exp(-E_p / RT) \cdot R \cdot M \quad , \quad (6)$$

где R, M – концентрации радикалов и акриламида, соответственно; T – текущая температура реакции;  $K_{i0}$ ,  $K_{p0}$ ,  $K_{t0}$ ,  $E_i$ ,  $E_p$ ,  $E_t$  – предэкспоненциальные множители и энергии активации констант скоростей термического инициирования, роста и бимолекулярной гибели цепей; Q, c,  $\rho$  – тепловой эффект, теплоемкость и плотность, соответственно.

Начальными условиями системы (4)-(6) являются  $t=0$ ,  $R=0$ ,  $M=M_0$ ,  $T=T_0$ , где  $M_0$  – начальная концентрация АА,  $T_0$  – начальная температура реакции.

Разделив уравнение (6) на уравнение (5), получим:

$$c\rho \frac{dT}{dM} = -Q \quad (7)$$

или

$$c\rho dT = -QdM \quad . \quad (8)$$

В уравнении (8) принимая, что отношение  $c\rho/Q$  является постоянным, после интегрирования получим:

$$M_0 - M = c\rho/Q(T - T_0) \quad . \quad (9)$$

В выражении (9) при  $t \rightarrow \infty$ ,  $T \rightarrow T_{np}$  и  $M \rightarrow M_{ост}$ , следовательно, получим:

$$T_{np} - T_0 = \frac{Q}{c\rho} (M_0 - M_{ост}) \quad . \quad (10)$$

В предположении, что  $M_{\text{ост.}} = 0$ , т.е. полимеризация идет до высоких глубин превращения, уравнение (10) преобразуется в вид:

$$\Delta T = T_{\text{пр}} - T_0 = \frac{Q}{c\rho} M_0 \quad (10)$$

Выражение (10) может быть проверено на основе серии экспериментов при варьировании начальной концентрации АА, что позволит определить тепловой эффект полимеризации. Очевидно, что предельные значения адиабатического разогрева реакционной среды, представленные на кривых рис. 3, соответствуют величине  $\Delta T = (T_{\text{пр}} - T_0)$  в выражении (10).

На рис. 4 представлены данные по зависимости предельных температур разогрева от исходной концентрации мономера.

На основании полученных данных определена величина  $Q/c\rho$ . При этом из выражения (10) следует, что отрезок, отсекаемый на оси ординат, должен соответствовать начальной температуре полимеризации, т.е.  $140^\circ\text{C}$ . Действительно, как видно из рис. 4, зависимость, полученная в координатах уравнения (10) из кр. 1-6 рис. 3, имеет линейный характер. При этом прямая исходит из начала координат. Поскольку величина  $\Delta T = T - 140$ , то из рис. 4 можно заключить, что полученная прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный начальной температуре полимеризации, т.е.  $140^\circ\text{C}$ . Величина  $Q/c\rho$ , определенная из наклона прямой рис. 4, соответствует 10,2. Принимая, что  $c\rho \sim$  равна 0,5, для теплового эффекта полимеризации получим  $20,4 \text{ Ккал/моль}$ , что хорошо согласуется с литературными данными (8).

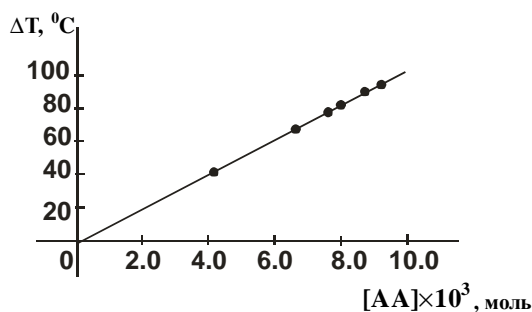


Рис. 4. Зависимость величины  $\Delta T = (T_{\text{пр}} - T)$  от начальной концентрации акриламида.

### Кинетика адиабатической полимеризации акриламида

Для количественного описания кинетических кривых рис. 3 в уравнениях (4)-(6) необходимо воспользоваться принципом квазистационарных концентраций. Тогда для скорости адиабатического подъема температуры получим следующее выражение:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{c\rho} K_{po} \left( \frac{K_{io}}{K_{to}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-E_{\text{эф}} / RT) \cdot \left[ M_0 - \frac{c\rho}{Q} (T - T_0) \right] \quad (11)$$

где  $E_{эф} = E_p + \frac{1}{2}(E_i - E_t)$

Из выражения (11) при  $t \rightarrow 0$ ,  $T \rightarrow T_0$  для начальной скорости полимеризации получим:

$$V_0 = \left( \frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{Q}{c\rho} K_{po} \left( \frac{K_{io}}{K_{to}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(E_{эф} / RT_0) M_0^n \quad (12)$$

В логарифмических координатах выражение (12) примет следующий вид:

$$\ln V_0 = \ln \left[ \frac{Q}{c\rho} \left( K_{po} \frac{K_{io}}{K_{to}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp(-E_{эф} / RT_0) \right] + n \ln M_0 \quad (13)$$

Как видно из рис. 5, в координатах выражения (13) начальные скорости полимеризации хорошо спрямляются. При этом величина тангенса угла прямой рис. 5 соответствует 2,1, что указывает на бимолекулярный механизм образования радикалов. Отсекающий на оси отрезок равен 4,37, тогда с учетом значения  $Q/c\rho=10,2$  из выражения

$$\ln \left[ \frac{Q}{c\rho} K_{po} \left( \frac{K_{io}}{K_{to}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-E_{эф} / RT_0) \right] = 4.37$$

можно определить эффективную константу полимеризации при 140°C, что равно 0,077.

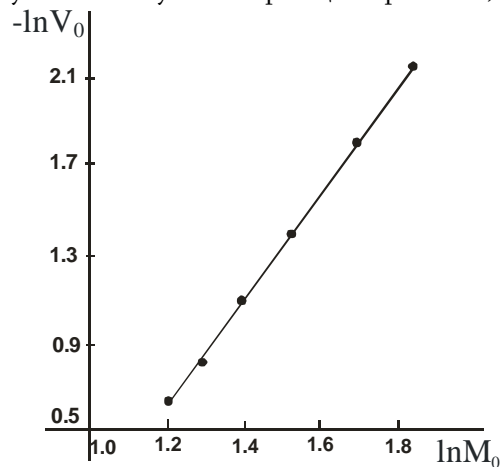


Рис. 5. Зависимость начальной скорости адиабатической полимеризации от начальной концентрации акриламида, полученная в координатах уравнения (13).

Для сопоставления выражения (11) с кинетическими кривыми 1-6 рис. 3 уравнение (11) преобразуем в следующий вид:

$$\frac{dT/dt}{\left[\frac{Q}{c\rho} \left[ M_0 - \frac{c\rho}{Q}(T-T_0) \right] \right]^2} = K_{po} \left( \frac{K_{io}}{K_{to}} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-E_{эф}/RT) \quad (14)$$

Отметим, что в выражении (14) учтен бимолекулярный механизм образования первичных радикалов. Логарифмируя, из выражения (14) окончательно получим:

$$A = \ln \frac{dT/dt}{\left[\frac{Q}{c\rho} \left[ M_0 - \frac{c\rho}{Q}(T-T_0) \right] \right]^2} = \ln K_{po} \left( \frac{K_{io}}{K_{to}} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{E_{эф}}{RT} \quad (15)$$

В левой части уравнения (15) под логарифмом находятся известные величины, поэтому кинетические кривые 1-6 рис. 3 могут быть количественно сопоставлены с выражением (15).

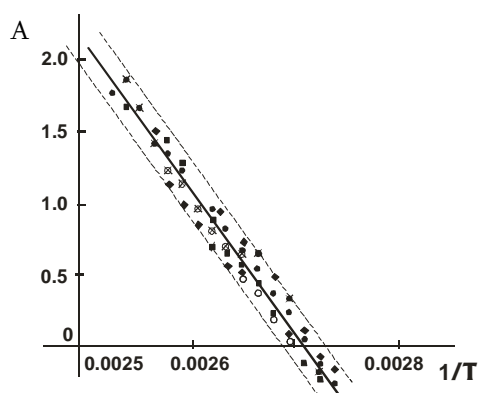


Рис. 6. Зависимость А от 1/Т, полученная в координатах уравнения (15).

Как видно из рис. 6, кинетические кривые 1-6 хорошо спрямляются в координатах уравнения (15).

В соответствии с уравнением (15) тангенс угла наклона прямой соответствует эффективной энергии активации термической полимеризации акриламида, а точка пересечения с осью абсцисс – предэкспоненциальному множителю.

Определенные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя соответственно равны  $(21000 \pm 500)$  кал/моль и  $4,4 \cdot 10^{11}$  моль/л·с, т.е. температурная зависимость эффективной константы скорости термической полимеризации АА имеет следующий вид:  $K_{эф} = 4,4 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{21000 \pm 500}{RT}\right)$  моль/л·с.

Таким образом, исследование кинетики адиабатической термической полимеризации АА показывает, что кинетика превращения может быть описана количественно при бимолекулярном механизме термического инициирования.

**ԱԿՐԻԼԱՍԻՂԻ ԹԵՐՄԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ  
ԱՂԻԱԲԱՏԻԿ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

**Ա. Զ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ա. Լ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ**

Աղիաբատիկ պայմաններում ուսումնասիրվել է ակրիլամիդի թերմիկ պոլիմերացման կինետիկան զանգվածում: Ցույց է տրվել ռադիկալների առաջացման բիմոլեկուլյար մեխանիզմը: Որոշվել է պոլիմերացման ջերմային էֆեկտը, որը հավասար է 84 կՋ/մոլ: Ցույց է տրվել, որ ակրիլամիդի՝ աղիաբատիկ պայմաններում ընթացող պոլիմերացման կինետիկական օրինաչափությունները բավականին լավ նկարագրվում են ռադիկալային պոլիմերացման եռփուլ սխեմայով՝ հաշվի առնելով ռադիկալների առաջացման բիմոլեկուլյար մեխանիզմը, աճը և շղթաների բիմոլեկուլյար խզումը: Որոշվել է պոլիմերացման արագության էֆեկտիվ հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը:



## THE KINETICS OF THERMAL POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN ADIABATIC CONDITIONS

A. Z. VARDERESYAN, A. L. HARUTYUNYAN, G. H. TOROSYAN and A. O. TONOYAN

The radical polymerization of acrylamide in water condition under peroxides is the most widespread method for polyacrylamide synthesis. The occlusion of growing radicals of macromolecule leads to essential reduction of the polymerization velocity and to decrease of final depth of conversion. It has been investigated the kinetics of initiated thermal polymerization of acrylamide in mass in adiabatic conditions for increasing the limiting depth of conversion. The radical polymerization is investigated in different heatiry regime. However, there are not enough date in the literature about the kinetics and the mechanism of thermal polymerization of acrylamide.

The defined goal of the present work is research of kinetics and mechanism of thermal polymerization of acrylamide in mass and adiabatic regime.

The research of kinetics of adiabatic thermal polymerization of acrylamide shows that the kinetics of acrylamide transformation can be described by the bimolecular mechanism of thermal initiation.

It has been determinated that the thermal effect of polymerization is 84 kjoule/mol and an effective constant of polymerization rate. It is shown that kinetic lows for adiabatic polymerization of acrylamide in mass can described by three-phase scheme of radical polimerization that were taking into account the bimolecular mechanism for radical formation, growth and bimolecular destructions of chains.

The thermal polymerization of acrylamide was conducted in the adiabatic calorimeter. The principle of work of the calorimeter consists in automatic support of an equality of temperatures of reactionary mass and an environment on the polymerization. The polymerization of acrylamide was spent in a molybdenum glass ampoules with 5-6 mm diameter. The temperature in air thermostat is compared with a temperature in a reactionary ampoule and equality of temperatures in an ampoule and for environment that is supported an extent of all exothermal process with provided adiabatic regime of polymerization.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Schulz R., Henglein A., Steiwehze H.E.Y.* // *Angew. Chemie*, 1955, Bd 67, p. 232.
- [2] *Shapiro S.A., Zumer M.* // *J. Chem. Phys.*, 1965, v.62, №9, p.947.
- [3] *Громов В.Ф., Хомиковский Л.М., Розанова Н.А.* // *Высокомолекулярные соединения*, 1968, т.10Б, с.374.
- [4] *Громов В.Ф., Матвеева А.М., Абкин А.Д.* // *ДАН СССР*, 1968, т.179, №2, с. 374.
- [5] *Ishigaki I., Fukuzaki H., Okada T.* // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, v.26, №5, p.1585.
- [6] *Жаров А.А., Чистотина Н.П.* // *ДАН СССР*, 1988, т.299, №5, с.947.
- [7] *Полимеризация виниловых мономеров / под ред. Д. Хэма, М., Химия*, 1973, с.310.
- [8] *Riggs J.P., Rodrigues F.* // *J. Polym. Sci.*, 1967, part A, №12, p.315.
- [9] *Pohe K., Rodrigues F.* // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, v.26, №2, p.611.
- [10] *Kay T.A., Rodrigues F.* // *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, v.28, №2, p.663.
- [11] *Куренков В.Ф., Байбуртов Т.А., Ступенкова Л.Л.* // *Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров*, Межвуз. сб., Казань, изд. КХТИ, 1989, с.106.
- [12] *Kurenkov V.F., Baiburto T.A., Stupenkova L.L.* // *Europ. Polym. J.*, 1990, v.26, p.1229.