

УДК 541.127+527.821

Р. М. АКОПЯН, А. М. КАЙФАДЖЯН, М. В. МУСАЕЛЯН

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛ- И МЕТАКРИЛАМИДОВ,
 ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ И
 СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ—ТРИЭТАНОЛАМИН

Установлено, что независимо от того, инициатором является персульфат калия (Р) или Р+ триэтанолламин (ТЭоЛА), оба мономера— акриламид (АА) и метакриламид (МАА)—в акте инициирования не участвуют:

$$E_{ин(Р)} = 121,6 \pm 0,2 \text{ кДж/моль.}$$

В трех случаях процесс описывается законом идеальной полимеризации, в четвертом—в случае полимеризации МАА, инициированной системой Р+ ТЭоЛА, процесс «неидеален» и выражается законом

$$W_n = k[P]^{1/2}[ТЭоЛА]^{1/2}[МАА]^{3/2}.$$

Определены $k_{ин}$ и $k_p/\sqrt{k_{обр}}$ и их температурные зависимости.

Показано, что при радикальной полимеризации МАА менее реакционно-способен, чем АА. Рассмотрена возможность участия димера МАА в актах роста цепи.

Одна из первых работ по использованию Р для инициирования радикальной полимеризации АА принадлежит Шульцу и Реннеру [1]. Кинетических работ по полимеризации АА, инициированной только персульфатом, сравнительно мало, а имеющиеся в литературе данные противоречивы. Расхождение между значениями $k_p/\sqrt{k_{обр}}$ больше в случае применения разных инициаторов. Некоторые данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Мономер АА, инициатор персульфат калия

Т, К	298	323	298	298	303
$k_p/\sqrt{k_{обр}} \text{ М}^{-1/2} \text{ мин}^{-1/2}$	36,2	30,2	38	34	36,7
литер. ссылка	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]

Имеются расхождения в значениях эффективной энергии активации: $E_{эф} = 73,6$ кДж/моль [6]; 66,9 [4]; 70,6 [7]; 51,0 [8, 9] и др., а также по порядку (n) акриламида: $n = 0,25$ [4]; $n = 3/2$ [8, 9] (в этих работах опыты проводились в присутствии кислорода и аскорбиновой кислоты). При изучении процесса полимеризации в больших реакторах в присутствии кислорода получено: $W_{пол.} = a + b [AA]$ [10]. В случае инициатора персульфата и реакционной смеси вода + толуол (1:4) получено $W_{пол.} \sim [AA]^{1,3}$ [11]. Еще меньше данных имеется по кинетике полимеризации метакриламида в водных растворах, иницированной персульфатом. В работе [12] $k_p / \sqrt{k_{обp}} = 1,54 M^{-1/2} мин^{-1/2}$ при 298 К. При использовании пероксидифосфата калия (ПФ) в качестве инициатора [13] при температурах ≤ 330 К и $[MAA]_0 = (10^{-3} - 10^{-1})$ моль/л установлен «идеальный» закон, причем значение $E_{эф}$ довольно низкое (~ 16 кДж/моль).

Из приведенного обзора следует необходимость уточнения как закона скорости, так и значений $k_{ин}$ и $k_{эф}$, т. е. $k_p / \sqrt{k_{обp}}$ в случае полимеризации акриламида и метакриламида.

Экспериментальная часть. Подробности проведения опытов и очистки реагентов описаны в [14]. Опыты проведены в бескислородной среде. Скорости полимеризации определялись dilatометрическим методом в интервале 318—343 К. В случае полимеризации АА и МАА, иницированной только персульфатом, получен закон скорости:

$$W_{пол.} = k_{эф} [P]_0^{1/2} [M] \quad (1)$$

(см. рис. 1, 2 для АА, аналогичные зависимости получены и для МАА). Результаты опытов при разных температурах даны в табл. 2. Приведенные в ней значения $k_{эф}$ рассчитаны из кинетических кривых $x-t$, где x — количество запolyмеризовавшегося мономера в моль/л, t — время в мин. Мы ограничились малыми превращениями, когда зависимость $x-t$ прямолинейна. Отсюда

$$W_{пол.} = \frac{dx}{dt} = -\frac{d(M)}{dt} \simeq k_{эф} [J]^{1/2} [M]_0, \quad k_{эф} = \frac{W_{пол.}}{[J]^{1/2} [M]_0} \quad (2)$$

Таблица 2

Т, К	318	323	328	333	338	338,6	343	Мономер
$k_{эф} M^{-1/2} мин^{-1}$	—	0,41	0,525	0,73	1,05	—	1,30	АА
$k_{эф} M^{-1/2} мин^{-1}$	0,024	0,0413	0,057	0,0915	—	0,136	—	МАА

Из данных табл. 2 получены следующие выражения температурной зависимости*:

$$k_{эф(АА)} = (2,51 \pm 0,10) \cdot 10^8 \exp \left[-\frac{54300}{RT} \right] M^{-1/2} мин^{-1} \quad (3)$$

$$k_{эф(МАА)} = (4,30 \pm 0,31) \cdot 10^{10} \exp \left[-\frac{74400}{RT} \right] M^{-1/2} мин^{-1} \quad (4)$$

* Значения энергий активации выражены в Дж/моль.

На основании (1) можно заключить, что

$$а) k_{\phi} = k_p \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_{обp}}} \quad \text{или} \quad \frac{k_p}{\sqrt{k_{обp}}} = \frac{k_{\phi}}{\sqrt{k_{ин}}} \quad (5)$$

$$б) W_{ин} = k_{ин}[P]_0 \quad (6)$$

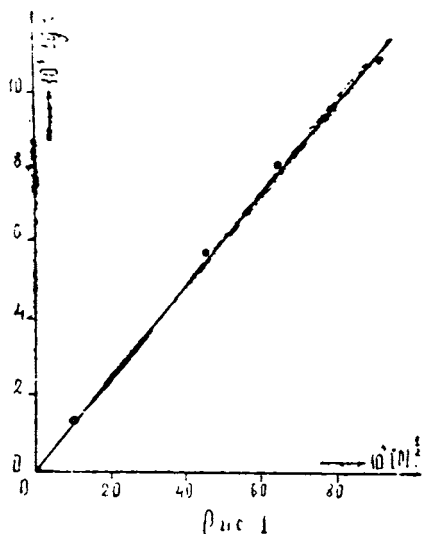


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от квадратного корня концентрации персульфата калия.

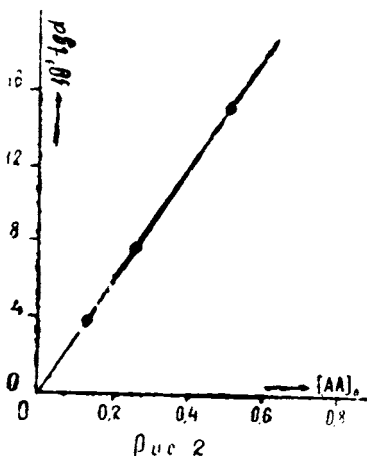


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации акриламида.

Скорость иницирования ($W_{ин}$) определена методом ингибирования. Эффективными ингибиторами являются водорастворимые стабильные радикалы. Применимость этих ингибиторов определялась по известным признакам: четкость индукционных периодов, параллельность кинетических кривых после индукционного периода, прямолинейность зависимости периода индукции (τ) от концентрации ингибитора $[RNO]$ при указанных условиях: $W_{ин} = \frac{[RNO \cdot]_0}{\tau}$. Установлена независи-

мость τ от концентрации акриламида, что означает, что скорость иницирования не зависит от $[AA]_0$ и $[MAA]_0$. Постоянство отношения $\frac{W_{ин}}{[P]_0} = \text{const}$ показывает, что скорость иницирования первого порядка по персульфату.

Таким образом, цепи иницируются в результате мономолекулярного гомолиза иона $S_2O_8^{2-}$:



причем $k_{ин} = 2 k_{расп}$ (см. табл. 3).

Таблица 3

Условия опытов: $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$, $[RNO]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$, $[M]_0 = 0,25$ м/л

Т, К	318	323	328	333	338	338,6	343	Мономер
$10^4 k_{ин, мин}^{-1}$	—	2,29	3,98	9,61	15,62	—	38,46	АА
	1,21	2,27	4,63	8,06	—	16,13	—	МАО

Из данных табл. 3 получается зависимость

$$K_{ин} = (1,13 \pm 0,05) \cdot 10^{16} \exp [121640 \pm 2100]/RT] \text{ мин.}^{-1} \quad (8)$$

При 298 К $k_{ин} = 6,07 \cdot 10^{-6} \text{ мин.}^{-1}$, что практически совпадает с данными [15] $3,1 \cdot 10^{-6}$ и [7] $7,5 \cdot 10^{-6}$. В работе [16] приведено значение

$$k_{расп} = \frac{1}{2} k_{ин}, \text{ что величина такого же порядка.}$$

С использованием (3), (4), (8) и (5) нами рассчитаны значения $k_p/\sqrt{k_{обр}}$ при разных температурах (см. табл. 4).

Таблица 4

Т, К	298	318	323	328	333	338	343	Мономер
$k_p/\sqrt{k_{обр}} \text{ M}^{-1/2} \text{ мин.}^{-1/2}$	22,7	23,4	23,6	23,75	23,9	24,1	24,2	АА
	1,74	2,42	2,62	2,82	3,03	3,25	3,48	МАО

Из данных табл. 4 получаем зависимости.

Для АА

$$k_p/\sqrt{k_{обр}} = (37,3 \pm 1,0) \exp [-(1225 \pm 90)/RT] \text{ M}^{-1/2} \text{ мин.}^{-1/2} \quad (9)$$

(при иницировании полимеризации АА системой Р+ТЭОЛА: $\frac{k_p}{\sqrt{k_{обр}}} = 13,6$ [7].

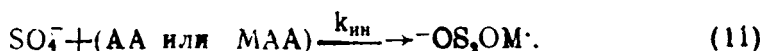
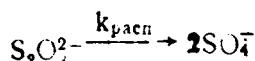
Для МАО

$$k_p/\sqrt{k_{обр}} = (340 \pm 10) \exp [-(9400 \pm 210)/RT] \text{ M}^{-1/2} \text{ мин.}^{-1/2} \quad (10)$$

Согласно [12] значение $\frac{k_p}{\sqrt{k_{обр}}}$ при 298 К для МАО равно $1,54 \text{ M}^{-1/2} \text{ мин.}^{-1/2}$, по данным табл. 4 $\frac{k_p}{\sqrt{k_{обр}}} = 1,74$ при той же температуре.

Естественно полагать, что разница в реакционной способности обоих мономеров обусловлена наличием электродонорного заместителя

(группа CH_2) в МАО: $\text{HC}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{CONH}_2}$ и $\text{HC}=\overset{\text{H}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\overset{\text{H}}{\text{CONH}_2}$. По нашим данным, заместитель влияет на скорость роста и обрыва цепи в результате того, что при замене Н на группу CH_3 электронная плотность на $>\text{C}=\text{O}$ увеличивается в большей степени, чем на π -связь $\text{C}=\text{C}$. При обратном явлении затруднялось бы присоединение SO_4^- к $\text{C}=\text{C}$, т. е. уменьшилась бы скорость иницирования, что не наблюдается:



Кинетическая картина осложняется в случае, когда в качестве инициатора берем систему Р+ТЭОЛА.

Ранее нами установлено [14], что в случае полимеризации АА

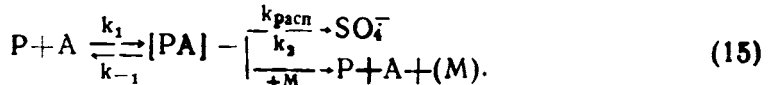
$$W_{ин} = k_{ин}[P][\text{ТЭОЛА}] \quad (k_{ин}^{298\text{K}} = 0,12 \text{ M}^{-1} \text{ мин.}^{-1}), \quad (12)$$

$$W_{\text{пол}} = k_{\text{эф}} ([P] [TЭолА])^{1/2} [AA]. \quad (13)$$

На основании данных, полученных при полимеризации МАА, инициированной только персульфатом, казалось бы, что при использовании инициирующей системы Р+ТЭолА должны были получиться выражения (12) и (13) с тем же значением $K_{\text{ин}}$. Однако результаты опытов показали, что (12) имеет место, но значение $k_{\text{ин(ММХ)}} = 0,037 \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, т. е. почти в ~ 3 раза меньше, чем значение $k_{\text{ин(АА)}}$. А закон скорости выражается так:

$$W_{\text{пол}} = k'_{\text{эф}} ([P] [TЭолА])^{1/2} [МАА]^{3/2}. \quad (14)$$

Для объяснения полученного порядка по МАА мы предлагаем обобщенную схему для инициирования цепи:



$$W_{\text{ин}} = k_{\text{расп}} [PA]$$

При применении к комплексу [РА] условия квазистационарности имеем

$$[PA] = \frac{k_1 [P][A]}{k_{-1} + k_{\text{расп}} + k_2 [M]}. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (15), получим

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [P][A],$$

где

$$k_{\text{ин}} = \frac{k_1 k_{\text{расп}}}{k_{-1} + k_{\text{расп}} + k_2 [M]}. \quad (17)$$

Полагая, что $k_2 [M] \ll (k_{-1} + k_{\text{расп}})$, получим

$$W_{\text{н}} = \frac{k_p}{\sqrt{k_{\text{обр}}}} \sqrt{\frac{k_1 k_{\text{расп}}}{k_{-1} + k_{\text{расп}}}} ([P]_0 [A]_0)^{1/2} [M] \quad (13')$$

$$\left. \begin{aligned} \text{и } W_{\text{н}} &= k_p [R][M] \\ W_{\text{обр}} &= k_{\text{обр}} [R]^2 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Когда меняется природа мономера, по-видимому, меняются и значения $k_{\text{расп}}$ и k_{-1} , оставаясь мало чувствительными функциями от физических параметров среды. Например, комплекс [РА] может распадаться не только под воздействием H_2O [17], но и $(H_2O)_n (M)_m$. В работе [18] установлено, что в водных растворах АА находится в равновесии со своим димером, что особенно выражено при $[AA]_0 > 1 \text{ моль/л}$.

Таким образом,



То же самое можно сказать о МАА. Для объяснения порядка полимеризации по МАА (формально 1,5) полагаем, что в акте роста цепи участвуют обе формы МАА (мономерная и димерная):



Получается, что

$$W_{\text{пол}} = \sqrt{\frac{W_{\text{ин}}}{k_{\text{обр}}}} (k_p' + k_p''[\text{М}])[\text{М}]. \quad (21)$$

Рис. 3 показывает, что такое предположение вероятно, хотя формально зависимость $W_{\text{пол}} \sim [\text{М}]\sqrt{[\text{М}]}$ тоже линейная.

Ввиду того, что в отсутствие триэтаноламина не наблюдается отклонений полимеризации МАА от «идеальной», то логично предположить, что либо константа равновесия K , либо константа роста k'' , либо обе вместе зависят от наличия ТЭоЛА. Эти предположения не относятся к АА, так как для полимеризации этого мономера отклонений от «идеальной» не наблюдается.

Кафедра физической
и коллоидной химии

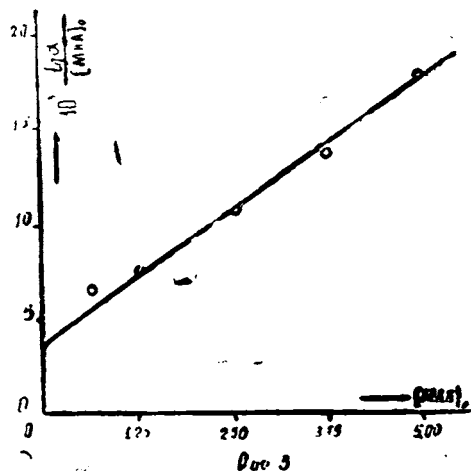


Рис. 3. Зависимость функции $\frac{\text{tg} \alpha}{[\text{М}]\sqrt{[\text{М}]}}$ от начальной концентрации метакриламида.

Поступила 20.04.1987

ЛИТЕРАТУРА

- Schulz R., Renner I. The study of radical polymerization of acrylamide.—Makr. Chemie, 1954, v. 12, p. 20.
- Dainton F. S., Tordoff M. The polymerization of acrylamide in aqueous solution.—Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, № 4, p. 499.
- Suen T. J., Jen Y., Lockwood J. V. Polymerization of acrylamide with chlorate-sulfite initiator.—J. Polym. Sci., 1958, v. 31, p. 481.
- Riggs I. P., Rodriguez F. Persulfate-initiated polymerization of acrylamide.—J. Polym. Sci., A-1, 1967, v. 5, p. 3151.
- Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Розанов Н. А. О влиянии природы среды на величины констант роста и обрыва цепи при радикальной полимеризации акриламида.—ВМС, 1968, Б-10, с. 754.
- Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Влияние природы среды на радикальную полимеризацию акриламида.—ВМС, 1970, Б-12, с. 767.
- Beylerian N. M., Hagopian R. M., Meliksetian R. P., Tshmaritian J. H. The kinetics of acrylamide polymerization in aqueous solutions initiated with persulfate nitrogen-containing organic components.—IUPAC MACRO-83, Bucharest, 1983, Abstracts, sec. 1, p. 127.
- Geczy I., Nasr H. I. Vizes akrilamid oldatok polymerizacloja szobahomerse kleten $K_2S_2O_8$ —aszkobinsav redox rendszerrel.—Kolor ert (Hungary), 1970, v. 12, p. 138.
- Geczy I., Nasr H. I. Polymerization of acrylamide with the redox system $K_2S_2O_8$ —ascorbic acid in aqueous solution at room temperature.—Acta Chim. Acad. Sci., Hung., 1971, v. 70, p. 319.

10. Ibarra M., Smith I. M. Induction-period kinetics in acrylamide photopolymerization.— ATCHE Journal, 1974, v. 20, № 2, p. 404.
11. Куряков В. Ф. и др. Безэмульгаторная эмульсионная полимеризация акриламида в присутствии этилсульфатов натрия и калия.—Изв. вузов химии и хим. техн., 1982, т. 25, № 2, с. 221.
12. Dainton F. S., Sisley W. D. Polymerization of methacrylamide in aqueous solution.— Trans Faraday Soc., 1963, v. 59, № 6, p. 1369.
13. Subasini Lenka. The polymerization of Acrylamide and Acrylic acid initiated with redox system peroxydiphosphate-sodium thiosulfate.—J. Polymer Sci., Poly. Chem. Ed., 1984, v. 22, № 4, p. 959.
14. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Оганян И. М. О кинетике полимеризации акриламида, инициированной системой персульфат калия—триэтанолламин.—Арм. хим. ж., 1975, т. 28, с. 263.
15. Beylerian N. M., Khachtrian A. G. The mechanism of the oxidation of alcohols and aldehydes with peroxydisulphate ion.—J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 1984, p. 1957.
16. Kolthoff I., Miller T. J. The Chemistry of persulfate-1—The kinetics and mechanism of the decomposition of $S_2O_8^{2-}$ in aqueous medium.—An. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3055.
17. Бейлерян Н. М. Системы амин—перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации.—Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. ЕГУ, 1974.
18. Пирумян А. П., Бейлерян Н. М. О состоянии акриламида в водных растворах.— Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 2 (150), с. 89.

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ անկախ հարուցիչների բնույթից հիշյալ մոնոմերների շին մասնակցում հարուցման ակտին: Միայն $U \div S \div K$ համակարգով հարուցված մետակրիլամիդի պոլիմերումը իդեալական է: Միայն պերսուլֆատով հարուցման դեպքում որոշված են հարուցման ակտի արագության հաստատունի և $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ հարաբերության շերմաստիճանային կախումը: Պարզված է, որ մետակրիլամիդը նվազ ռեակցիոնունակ է, քան ակրիլամիդը: Տրված է հավանական բացատրություն այն ենթադրության հիման վրա, որ մետակրիլամիդի դեպքում դիմերը մասնակցում է զարգացման ակտին:

SUMMARY

It has been shown that independently of the species of initiators the initiation rate does not depend on the concentration of both monomers. Only in the case of the overall rate of MAA polymerization the kinetic equation does not obey the ideal law. It has been assumed that it is probable that the dimer of MAA does participate in the propagation step. For all cases the initiation constant and the ratio $k_p/\sqrt{k_t}$ and their temperature dependences have been determined. It has been established that acrylamide is more reactive than MAA. A probable explanation has been given.