

*Химия*

УДК 541.127+527.821

Ք. Մ. ԱԿՕՊՅԱՆ, Ա. Մ. ԿԱՓԱԺՅԱՆ, Գ. Ը. ԱԿՕՊՅԱՆ

ОБ ОДНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОСОБЕННОСТИ  
 СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА  
 С МЕТАКРИЛАМИДОМ, ИНИЦИИРОВАННОЙ  
 СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ—ТРИЭТАНОЛАМИН

Установлено, что при 298 К скорость совместной полимеризации акриламида ( $M_A$ ) с метакриламидом ( $M_M$ ), инициированной системой персульфат(Р)-триэтанолламин (А), описывается необычным кинетическим уравнением

$$W_p = k [P]_0^{1/2} (a + b [A]_0) ([M_A] + [M_M])_0^{3/2}.$$

Уравнение скорости инициирования также необычное:

$$W_{ин.} = k_{ин.} [P]_0 [A]_0^2.$$

Полученные закономерности объяснены на основании того предположения, что в актах роста цепи участвует, кроме димера  $M_A$ , также смешанный димер  $M_A M_M$ , образованию которого способствует триэтанолламин.

В работах [1, 2] было установлено, что полимеризация акриламида ( $M_A$ ) и метакриламида ( $M_M$ ), инициированная персульфатом калия и системой персульфат (Р) + триэтанолламин (А), описываются уравнением

$$W_{п.(I)} = k_1 [I]^{1/2} [M], \quad (1)$$

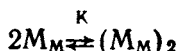
где

$$I \equiv P \text{ и } M \equiv M_A \text{ или } M_M,$$

$$W_{п.(II)} = k_2 [P]^{1/2} [M], \quad (2)$$

$$W_{п.(III)} = k_3 ([P][A])^{1/2} [M_M]^{3/2}. \quad (3)$$

Для объяснения отклонения от идеальности в случае (III) нами была выдвинута гипотеза об участии димера метакриламида в актах роста цепи. Поскольку отклонение наблюдалось в присутствии триэтанолламина, то было предположение о том, что триэтанолламин либо участвует в образовании димера метакриламида, либо смещает равновесие вправо:



либо способствует участию димера в актах роста цепи [2]. Из урав-

нения (2) следует, что в случае акриламида осложнений в кинетике полимеризации не наблюдается.

Представляет определенный интерес изучение кинетических закономерностей совместной полимеризации АА с МАА, инициированной системой Р+А с целью выяснения вопроса—наблюдается ли отклонение от идеальности (АА значительно активнее МАА) [2]? Установлено, что в отсутствие триэтанолamina отклонений не наблюдается.

**Экспериментальная часть.** Подробности эксперимента описаны в [1, 2]. Отношение  $\frac{[M_A]}{[M_M]}$  и температура (298 К) во всех опытах оставались постоянными.

**Изучение макрокинетических закономерностей совместной полимеризации  $M_A + M_M$**  при условиях  $[M_A]_0 = [M_M]_0 = 0,125$  моль/л,  $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[P]_0 = (2 \div 8) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Из рис. 1 (кр. 1) следует, что  $W_n \sim [P]^{1/2}$ . С целью определения концентрационной зависимости скорости совместной полимеризации от  $([AA] + [MAA])_0$  опыты проводились при  $[P]_0 = [A]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а  $([M_A]_0 + [M_M]_0) = 0,125 + 0,125 = 0,25$  моль/л и  $0,25 + 0,25 = 0,5$  моль/л.

Из рис. 1 (кр. 2) следует, что  $W_n \sim ([M_A]_0 + [M_M]_0)$ . Полученные данные показывают, что в смеси  $M_A + M_M$  в кинетике доминирующую роль играет МАА, хотя он менее реакционноспособен, чем АА.

Более сложным получается порядок полимеризации по триэтаноламину (см. табл. 1).

Таблица 1

Условия опытов:  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[M_A]_0 = [M_M]_0 = 0,125$  моль/л

$10^3 [A]_0$ моль/л	2	4	6	8
$10^4 W_n$ моль/л·мин	5,0	8,6	9,0	12,0

Полученные данные практически удовлетворяют двум законам (рис. 2):

$$W_n = c[A]^{1/2} \quad (\text{кр. 1}), \quad (4)$$

$$W_n = a + b[A] \quad (\text{кр. 2}). \quad (5)$$

Сравнение (4) неприменимо по следующим соображениям: в случае, когда  $[A]_0 \rightarrow 0$ , скорость полимеризации не стремится к 0, т. к. в системе есть персульфат ( $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Кроме того, по мере уменьшения  $[A]_0$  должен меняться и механизм полимеризации: ведь в отсутствие триэтанолamina процесс описывается законом идеальной полимеризации. Кроме того, если даже примем, что (4) отражает зависимость  $W_n$  от  $[A]_0$ , то  $W_{nн}$  должна быть по  $[A]_0$  первого порядка, что, как будет показано дальше, не имеет места.

В пользу (5) говорит то, что при  $[A]_0 = 0$  прямая отсекает на оси ординат (где отложены значения  $W_n$ ) величину, равную расчетному значению. В случае  $[A]_0 = 0$  процесс инициируется только персульфатом и для обоих мономеров в силе уравнение (1). Таким образом,

$$\begin{aligned} W_n &= W_{n(AA)} + W_{n(MAA)} = \\ &= V \overline{k_{ин}} [P]_0 [M]_0 \left[ \left( \frac{k_p}{V k_{обp}} \right)_{AA} + \left( \frac{k_p}{V k_{обp}} \right)_{MAA} \right] = \\ &= 6 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,125 (22,7 + 1,74)^* = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л·мин} \end{aligned}$$

\* Значения  $k_{ин} \left( \frac{k_p}{V k_{обp}} \right)_{AA}$  и  $\left( \frac{k_p}{V k_{обp}} \right)_{MAA}$  взяты из [2].

(полученное расчетное значение совпадает со значением, полученным экстраполяцией прямой рис. 2 (кр. 2)).

Таким образом, скорость совместной полимеризации АА+МЛА описывается эмпирическим уравнением:

$$W_{\text{п}} = k_{\text{эф}} [P]_0^{1/2} (a + b[A]_0) [(M_{\text{AA}})_0 + (M_{\text{МЛА}})_0]^{3/2} \quad (6)$$

Для понимания (6) возникла необходимость изучить зависимость скорости иницирования от  $[P]_0$ ,  $[TЭолА]_0$  и концентрации смеси обоих мономеров. Зависимость  $W_{\text{ин}}$ , определенная методом ингибито-

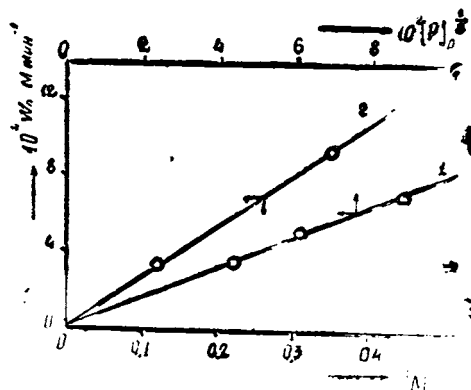


Рис. 1.

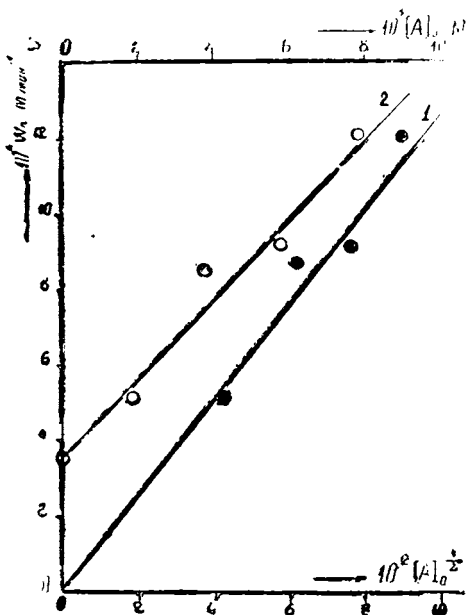


Рис. 2.

ров: ингибитор—2, 2,6, 6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил ( $RNO\cdot$ ),  $[RNO\cdot]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$  моль/л = const, от  $[P]_0$  получилась следующей:  $W_{\text{ин}} \sim [P]_0$ .

При изменении суммы  $[M_{\text{A}}]_0 + [M_{\text{M}}]_0$  в интервале от 0,125 до 0,75 моль/л не было наблюдеено существенного изменения периода индукции ( $\tau$ ), что указывает на независимость  $W_{\text{ин}}$  от  $([M_{\text{A}}]_0 + [M_{\text{M}}]_0)$ .

При выявлении функции  $W_{\text{ин}} = f([A]_0)$  получены данные, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Условия опытов:  $[P]_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ ,  $[RNO\cdot]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$ ,  $[M_{\text{A}}]_0 + [M_{\text{M}}]_0 = 0,125 + 0,125 = 0,25$  моль/л,  $t = 25^\circ\text{C}$

$10^3 [A]_0$ , моль/л	2	3	4	6
$\tau$ , мин	130	48	28	13
$10^7 W_{\text{ин}} = \frac{[RNO\cdot]_0 \text{ моль}}{\tau \text{ л.мин}}$	3,07	8,33	14,3	30,7

Из рис. 3 следует, что

$$\sqrt{W_{\text{ин}}} = c + d[A]_0 \quad (7)$$

$$W_{\text{ин}} \cong d^2 [A]_0^2 \quad (7), \quad \text{так как} \quad d^2 [A]_0^2 > c^2 + 2cd[A]_0.$$

На рис. 3 крестиком обозначена скорость иницирования в отсутствие А ( $K_{ин.[A]=0} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}$  [2]).

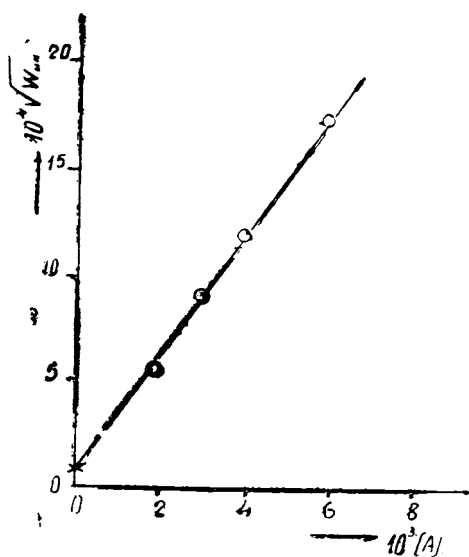


Рис. 3.

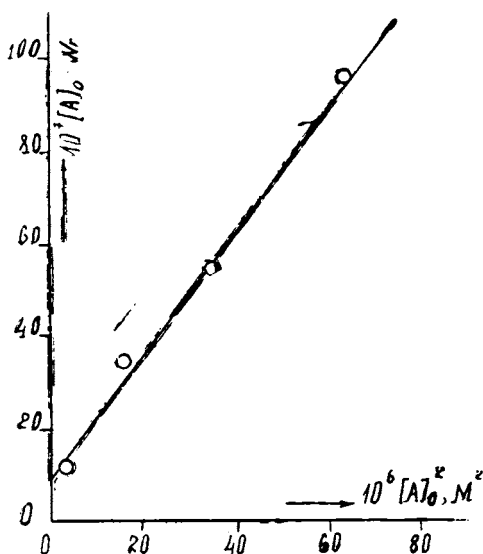


Рис. 4.

Таким образом, получено, что

$$W_{ин.} = k_{ин.} [P]_0 [A]^2_0. \quad (8)$$

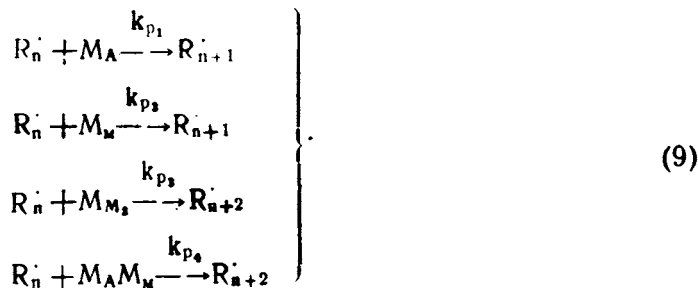
Это указывает на то, что в акте иницирования можно пренебречь скоростью гомолиза персульфата по сравнению со скоростью бимолекулярной реакции  $P+A$ .

В действительности, при 298 К [1 2]

$$W_{ин(A=0)} = 6 \cdot 10^{-6} \cdot 4 \cdot 10^{-3} = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л. мин.},$$

$$W_{ин(A \neq 0)} = 0,12 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-3} = 96 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л. мин.}$$

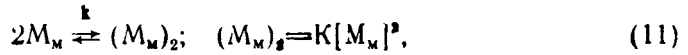
Для объяснения макрокинетического закона по совместной полимеризации  $AA+MAA$ , инициированной системой  $P+A$ , предполагаем, что в актах роста цепи, кроме мономеров, димеров метакриламида, участвует также смешанный димер  $M_A M_M$  (на наличие в растворе димеров указано в [3]). Нами методом криометрии (на приборе «Осмометр») был подтвержден факт наличия димеров. При таком подходе имеются четыре акта роста цепи:



Тогда скорость полимеризации

$$W_n = [R \cdot] (k_{p1} [M_A] + k_{p2} [M_M] + k_{p3} [M_{M_2}] + k_{p4} [M_A M_M]). \quad (10)$$

Согласно выдвинутой гипотезе в растворе имеются следующие быстро устанавливающиеся равновесия:



$$\frac{d[M_A M_M]}{dt} = k_1[M_A][M_M] - k_{-1}[M_A][M_M] - k_2[M_A M_M][A]^2 + k_{-2}[A M_A M_M A] = 0.$$

Откуда

$$[M_A M_M] = \frac{k_1[M_A][M_M] + k_{-2}[A M_A M_M A]}{k_{-1} + k_2[A]^2}.$$

Если  $[M_A M_M]$  более устойчив, то

$$[M_A M_M] \sim \frac{K_1[M_A][M_M]}{K_2[A]^2} \quad (14)$$

(следует учесть, что  $[A]_0 \simeq 10^{-3}$  моль/л,  $[M]_0 \simeq$  моль/л).

Подставляя (11) и (14) в уравнение (10), получим

$$W_n = [R] \left( k_{p1}[M_A] + k_{p2}[M_M] + k_{p3}K[M_M]^2 + k_{p4} \frac{k_1[M_A][M_M]}{k_2[A]^2} \right). \quad (15)$$

Для стационарной области полимеризации

$$W_n = \sqrt{\frac{W_{ин}}{k_{обр}}} \left\{ k_{p1}[M_A] + k_{p2}[M_M] + k_{p3}K[M_M]^2 + k_{p4} \frac{k_1}{k_2} \frac{[M_A][M_M]}{[A]^2} \right\}$$

с использованием (8) и условия  $[M_A] = [M_M]$  получим

$$W_n = \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_{обр}}} [P]_0^{1/2} [A]_0 \left\{ (k_{p1} + k_{p2})[M] + k_{p3}K[M]^2 + k_{p4} \frac{k_1}{k_2} \frac{[M]^2}{[A]_0^2} \right\}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} W_n &= \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_{обр}}} [P]_0^{1/2} [A]_0 \left\{ \frac{\{(k_{p1} + k_{p2})[M] + k_{p3}K[M]^2\} [A]_0^2 + k_{p4} k_1 / k_2 [M]^2}{[A]_0^2} \right\} \\ &= \sqrt{\frac{k_{ин}}{k_{обр}}} \frac{[P]_0^{1/2}}{[A]_0} \{ (a + b[M])[M][A]_0^2 + c[M]^2 \} = \\ &= k [P]_0^{1/2} [A]_0^\alpha [M]_0^\beta. \end{aligned} \quad (17)$$

Сравним (17) с эмпирическим уравнением

$$W_n = k_{эф} [P]_0^{1/2} (n + m[A]_0) [M]_0^{3/2}.$$

Согласно (17) порядок полимеризации по  $[A]_0$  в пределах  $0 < \alpha < 1$  по

$[M]_0: 1 < \beta < 2$ , что практически совпадает с (6). Из (17) следует линейная зависимость между  $[A]_0 \cdot W_n$  и  $[A]_0^2$  ( $[A]_0 W_n = N + M[A]_0^2$ ), что получается на основании экспериментальных данных (см. рис. 4).

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 20.04.1987

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Акопян Р. М., Кайфаджян А. М., Мусаелян М. В. Некоторые кинетические параметры полимеризации акрил- и метакриламидов, инициированной персульфатом калия и системой персульфат-триэтанолламин.—Уч. записки ЕГУ, 1988, № 1.
3. Пирумян А. П., Бейлерян Н. М. О состоянии акриламида в водных растворах.—Уч. зап. ЕГУ, 1982, № 2 (150), с. 89—93.

## Ա մ փ ն փ ու մ

Հաստատված է, որ 298 К-ում հիշված պրոցեսի արագութիւնը նկարագրվում է անսովոր հավասարումով՝

$$W_p = k[\eta]^{1/2}(a+b)[U]_0([UU] + [UUU])_0^{3/2},$$

իսկ հարուցման ակտի համար ստացվում է հետևյալ օրենքը.

$$W_i = k[\eta]_0[U]_0^2;$$

Ստացված օրինաչափությունները բացատրելու համար ենթադրված է, որ շղթաների զարգացման ակտերում բացի առանձին մոնոմերների դիմերներից մասնակցում են նաև  $UU + UUU$  խառը դիմերները: Դիմերացումը հաստատված է անմիջական փորձերով: Ենթադրված է նաև, որ տրիէթանոլամինը նրպաստում է դիմերացման պրոցեսին:

## 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 probably the dimer of MAA participates in the propagation step. For all cases the initiation rate 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.