

Химия

УДК 548.75+539.23+576.742+548.0:535

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, П. Г. МИНАСЯН, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН

О КОНСТАНТАХ СКОРОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Дилатометрическим методом определена скорость полимеризации ($W_{пол}$). Установлен закон скорости реакции, что позволило определить эффективную константу скорости (k_p). С использованием метода ингибиторов определена константа скорости инициирования (k_m). На основании полученных нами вышеуказанных кинетических параметров и последних литературных данных [16] о значении стационарной концентрации растущих цепей $[R^*]_{ст}$ определялись константы элементарных актов роста (k_p) и обрыва ($k_{об}$) цепей при 323 К.

Введение. Полиакриламид – водорастворимый полимер, который применяется в различных областях народного хозяйства [1]. Получается в основном радикальной полимеризацией акриламида (АА) в водных растворах. Полимеризация иницируется фото-, а также вещественными инициаторами, большей частью персульфатами. Основные кинетические данные обобщены в монографии [2]. Установлено, что кинетика полимеризации очень чувствительна к кислотности среды, так как полиакриламид может гидролизироваться и привести к появлению различных функциональных групп в основной макроцепи. Это, в частности, относится и к мономеру. Кроме того, сам мономер может образовать ассоциаты, в частности димеры. По всей вероятности, это обстоятельство является основной причиной того, что у разных авторов кинетические данные в некоторой степени расходятся [2].

Цель кинетических исследований радикально-цепных реакций – выявить механизм процесса, определить константы скоростей элементарных реакций.

Известно, что

$$W_{пол} = k_p [R^*]_{ст} [M], \quad (1)$$

где k_p – константа роста, $[R^*]_{ст}$ – стационарная концентрация растущих цепей, $[M]$ – концентрация мономера в данный момент времени.

Из теории идеальной радикальной полимеризации следует:

$$W_{пол} = k_{эф} [I]^{1/2} [M], \quad (2)$$

где $k_{эф}$ – эффективная константа скорости, $[I]$ – концентрация инициатора,

$$k_{эф} = \sqrt{k_{ин}} \cdot \frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}} \quad (3)$$

($k_{ин}$ – константа скорости иницирования цепей, $k_{об}$ – константа обрыва цепей). Таким образом,

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}} = \frac{k_{эф}}{\sqrt{k_{ин}}} \quad (\text{см. [3]}). \quad (4)$$

$k_{эф}$ определяется с использованием (2), а $k_{ин}$ – методом ингибиторов:

$$W_{ин} = f \frac{[InH]_0}{\tau_{инд}} = k_{ин} [I], \quad (5)$$

где $[InH]_0$ – исходная концентрация ингибитора, $\tau_{инд}$ – период индукции, а f – коэффициент ингибирования. Значение f зависит в основном от природы ингибитора.

Таким образом, для определения k_p , следовательно и $k_{об}$ [см. (4)], необходимо знание величины $[R^*]_{см}$.

В литературе описаны в основном фотохимические методы [3], которые позволяют определить отношение $k_p/k_{об}$. Сочетая это с (4), легко определить значения обеих констант.

Надо отметить, что для фотоиницирования часто приходится использовать фотосенсибилизаторы и другие ингредиенты, которые, по нашему мнению, могут быть неиндифферентными по отношению к процессу в целом. Кроме того, не исключается возможность дополнительной активации растущих цепей под воздействием излучений.

k_p и $k_{об}$ для основных классических виниловых мономеров определены методами, описанными в [3]. Однако следует констатировать, что их значения в некоторой степени расходятся, даже на порядки (см. также [4]). Для указанной цели ныне используется импульсно-лазерный метод, разработанный Олаем и сотр. [5].

Плюсниным и Чирковым [6] был предложен чисто химический способ определения k_p и $k_{об}$ с использованием метода двойного ингибирования. Суть в следующем. Одно и то же количество ингибитора добавляется в систему, во-первых, в начале процесса, затем – когда полимеризация протекает со стационарной скоростью. По разности измеренных двух периодов индукции $\Delta\tau = \tau_0 - \tau$, определяется $[R^*]_{см}$. По этому методу авторами определены k_p и $k_{об}$ полимеризации тетрафторэтилена. Метод очень трудоемкий, и его применение корректно, когда $\Delta\tau$ значительно больше погрешности измерений периода индукции.

Нами сделана попытка впервые применить этот метод при полимеризации АА в водных растворах ($\text{pH} \approx 7$). В качестве инициатора был использован персульфат калия (ПК).

Экспериментальная часть. $W_{\text{пол}}$ определялась dilatометрически. Dilатометр трехкратно подвергался дегазации при температуре жидкого азота и остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.; промывался гелием особой чистоты. Объем dilatометра 7,5 мл. ПК перекристаллизовался четырехкратно из бидистиллята и сушился при $T < 313$ К. Мономер перекристаллизовался из чистого этанола и хранился в холодильнике.

Все растворы изготавливались на бидистиллированной воде. Опыты ставились при $T = 323$ К. Температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,2^\circ \text{C}$.

В качестве ингибитора использовался 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (RNO'). Опыты с RNO' проводились следующим образом. В начале опыта в реакционную смесь добавляли ингибитор определенной концентрации. После фиксации первого индукционного периода (τ_0) следили за ходом полимеризации до $\sim 16\%$ превращения, затем шприцем вводили вторую порцию ингибитора той же концентрации. После фиксации второго индукционного периода (τ) следили за ходом полимеризации до $\sim 30\%$ превращения и на этом завершали опыт. По нашим наблюдениям, произошло некоторое снижение стационарной скорости полимеризации после добавления ингибитора по ходу процесса.

Полученные результаты и их обсуждение.

1. **Определение $W_{\text{пол}}$.** Как было отмечено выше, все опыты проводились при 323 К. Концентрация мономера $[AA]_0 = 0,6 \text{ M} = \text{const}$, $[ПК]_0$ варьировалась в интервале $(4,0 - 8,0) \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Данные для $W_{\text{пол}}$, полученные при этих условиях, приведены в табл. 1.

Таблица 1

$[ПК]_0, \text{ M}$	0	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
$W_{\text{пол}}, \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$	0	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$3,30 \cdot 10^{-4}$

Далее, при концентрации $[ПК]_0 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M} = \text{const}$ и при варьировании $[AA]_0$ в интервале 0,4–0,7 М также получены значения $W_{\text{пол}}$ (табл. 2).

Таблица 2

$[AA]_0, \text{ M}$	0	0,4	0,6	0,7
$W_{\text{пол}}, \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$	0	2,40	3,30	4,00

Из данных, приведенных в таблицах, легко убедиться, что скорость полимеризации пропорциональна как $[ПК]_0^{1/2}$, так и $[AA]_0$. Таким образом, можем написать

$$W_{пол} = k_{эф} [ПК]^{1/2} \cdot [AA]_0, \quad (6)$$

что фактически следует из теории (см. (2)).

Из (6) можем определить $k_{эф} = 6,3 \cdot 10^{-3} M^{-1/2} \cdot c^{-1}$ с погрешностью, не превышающей 5%. В работе [7] при 323 K приводится значение $k_{эф} = 4,9 \cdot 10^{-3} M^{-1/2} \cdot c^{-1}$.

2. *Определение $W_{ин}$ и $k_{ин}$.* Значения $\tau_{инд}$, полученные нами методом ингибиторов, приведены в табл. 3.

Таблица 3

$$[ПК]_0 = 8 \cdot 10^{-3} M, \quad [AA]_0 = 0,6 M, \quad T = 323 K$$

$[RNO']_0, M$	$0,70 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-5}$
$\tau_{инд}, мин$	9,0	22,1	45,1

Из этих данных следует, что (см. (5))

$$W_{ин} = \frac{[RNO']_0}{\tau_{инд}} = 1,3 \cdot 10^{-8} M \cdot c^{-1}, \quad \text{при } f=1 \text{ [8].}$$

Погрешность не превышает 7%.

Непосредственные опыты показали, что $W_{ин}$ пропорциональна $[ПК]_0$ и не зависит от $[AA]_0$. Таким образом, по формуле (5)

$$W_{ин} = 1,3 \cdot 10^{-8} M \cdot c^{-1} = k_{ин} [ПК]_0.$$

Отсюда при $[ПК]_0 = 8 \cdot 10^{-3} M$ получаем $k_{ин} = 1,62 \cdot 10^{-6} c^{-1}$. Согласно [6], при 323 K $k_{ин} = 1,75 \cdot 10^{-6} c^{-1}$.

С другой стороны, $k_{ин} = 2Fk_{рас}$, где F – эффективность инициирования $= 0,5$ [6], $k_{рас}$ – константа распада инициатора. Таким образом, получается $k_{рас} = k_{ин}$. Согласно [9], при 323 K $k_{рас} = 1,5 \cdot 10^{-6} c^{-1}$. Аналогичный результат получен нами ранее [10, 11].

Ввиду того, что полученные нами значения $k_{эф}$ и $k_{ин}$ достоверны, можем определить отношение $k_p / \sqrt{k_{об}}$ (см. стр. 14 и 15 в [3]):

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_{об}}} = \frac{k_{эф}}{\sqrt{k_{ин}}} = 5,0 M^{-1/2} \cdot c^{-1/2}. \quad (7)$$

В [12] для этого отношения приводится 5,5–6,4, а в [13] $3,3 M^{-1/2} \cdot c^{-1/2}$.

Таким образом, наш результат (7) достоверный, которым далее воспользуемся.

3. *Определение стационарной концентрации растущих радикалов $[R^*]_{ст}$.* Эта часть работы потребовала выполнения большого количества опытов для того, чтобы найти те концентрации $[ПК]_0$, а также $[RNO']_0$, кото-

рые позволяют получить приемлемую разность индукционных периодов ($\Delta\tau = \tau_0 - \tau_1$).

В работе [6] показано, что

$$\frac{[\ln H]_0}{\tau_0} = \frac{[\ln H]_0 - [R']_{cm}}{\tau_1}, \quad (8)$$

откуда

$$[R']_{cm} = \frac{[\ln H]_0}{\tau_0} \cdot \Delta\tau = W_{ин} \Delta\tau. \quad (9)$$

Наши опыты показали, что, согласно формуле (9), с увеличением $W_{ин}$ $\Delta\tau$ уменьшается. Однако, например, для $W_{ин} = 6,28 \cdot 10^{-10} M \cdot c^{-1}$, полученной нами, $\Delta\tau = 2,5$ мин, что практически не отличается от погрешности определения разности периодов индукции. Только для $W_{ин} < 1,6 \cdot 10^{-10} M \cdot c^{-1}$ $\Delta\tau$ становится больше 10 мин. Но в этом случае, во-первых, индукционный период длится больше трех часов, во-вторых, после выхода системы из индукционного периода стационарная скорость полимеризации уменьшается. И, в-третьих, из (9) следует соотношение

$$\frac{[R']_{cm}}{[ПК]_0^{1/2}} = k_{ин} [ПК]_0^{1/2} \Delta\tau, \quad (10)$$

которое у нас не выполняется. При скоростях $W_{ин}$ от $0,86 \cdot 10^{-10}$ до $3,24 \cdot 10^{-10} M \cdot c^{-1}$ получается практически постоянная концентрация $[R']_{cm}$ (со средним значением $[R']_{cm} = 1 \cdot 10^{-7} M$), что противоречит теории. Таким образом, следует полагать, что предложенный в [6] метод не применим для полимеризации АА.

Значения k_p и $k_{об}$ для полимеризации АА впервые определены в [14] методом вращающегося сектора в присутствии H_2O_2 и $Fe(III)$. При $pH = 0,1$ и $T = 298 K$ $k_p = 1,80 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot c^{-1}$ и $k_{об} = 1,45 \cdot 10^7 M \cdot c^{-1}$. Однако ими же установлено в [15], что обе эти константы сильно зависят от pH среды (такие данные приведены также в [2]).

Работа [16], опубликованная в конце 2005 г., посвящена определению $k_{об}$ полимеризации АА в водных растворах при низких конверсиях. Оказалось, что некоторые условия проведения опытов сходятся с нашими: $T = 323 K$, $[AA]_0 = 0,44 M$ (у нас = $0,6 M$), $W_{пол}$ определялась dilatометрически. Но полимеризация инициировалась под воздействием γ -облучения. Опыты ставились при трех скоростях инициирования: $W_{ин} = 4,55 \cdot 10^{-9}$; $1,93 \cdot 10^{-8}$ и $1,38 \cdot 10^{-7} M \cdot c^{-1}$. Полимеризация идет с самозамедлением. Начальная скорость полимеризации $1,7 \cdot 10^{-4} M \cdot c^{-1}$. У нас полимеризация инициировалась гомолизом ПК. Основные измерения проводились при $[ПК]_0 = 8 \cdot 10^{-3} M$. При этом $W_{ин} = 1,3 \cdot 10^{-8} M \cdot c^{-1}$. В области стационарности $W_{пол} = 3,3 \cdot 10^{-4} M \cdot c^{-1}$.

Эти сходства и позволили нам воспользоваться значением $[R^*]_{cm}$, приведенными в [16] (см. табл. 4).

Таблица 4

$W_{ин}, M \cdot c^{-1}$,	$0,455 \cdot 10^8$	$1,93 \cdot 10^8$	$13,8 \cdot 10^8$
$[R^*]_{cm}, M$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$3,49 \cdot 10^{-7}$

Из зависимости $[R^*]_{cm}$ от $W_{ин}$ (табл. 4) для значения $W_{ин} = 1,3 \cdot 10^8 M \cdot c^{-1}$ нами определялась соответствующее значение $[R^*]_{cm} = 1,4 \cdot 10^{-7} M$. С учетом этой величины и $[ПК]_0 = 8 \cdot 10^{-3} M$ при 323 K и pH=6,7 нами определялись $k_p = \frac{W_{пол}}{[R^*]_{cm}[M]} = 4,0 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot c^{-1}$ и $k_{об} = \frac{W_{ин}}{[R^*]_{cm}^2} = 0,70 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$. С другой стороны, из формулы (7) получаем $k_p = 4,2 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot c^{-1}$ и $k_{об} = 0,64 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$. Таким образом, средние значения будут $k_p = (4,1 \pm 0,1) \cdot 10^3 M^{-1} \cdot c^{-1}$ и $k_{об} = (0,67 \pm 0,03) \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$. Согласно [16], при pH=5,5 получены $k_p = 6,0 \cdot 10^3 M^{-1} \cdot c^{-1}$ и $k_{об} = 3,3 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot c^{-1}$. Почти такие результаты получены Громовым и др. [17], хотя в [12] эти же авторы приводят несколько завышенные значения для указанных параметров.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 30.09.2005,
после доработки – 30.01.2006

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкая М.Н., Холодова Ю.Д. Полиакриламид (гл. IV). Киев: Техника, 1969.
2. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
3. Багдасарьян С.Х. Теория радикальной полимеризации. М.: Химия, 1966.
4. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев.: Наукова думка, 1971, с. 96–103.
5. Olaj O.F., Bital I. – Angew. Makromol. Chemie, 1987, V. 155, s. 177.
6. Плюснин А.Н., Чирков Н.М. – Теоретическая и экспериментальная химия, 1966, т. 11, вып. 6, с. 776–782.
7. Громов В.Ф., Матвеева А.В., Абкин А.Д., Хомиковский П.М., Мирохина Е.И. – ДАН СССР, 1968, т. 179, № 2, с. 374–377.
8. Кабанов В.А., Тончиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров (гл. II). М.: Наука, 1975.
9. Koltthoff I.M., Miller I. – J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3055–3058.
10. Beylerian N., Ruckenstein E., Grigoryan J., Grigoryan V., Harutyunyan R., Asaturyan R. – Oxid. Commun., 2002, v. 25, № 3, p. 383–394.
11. Beylerian N., Vardanyan L., Harutyunyan R., Vardanyan R. – Macro. Chem. and Phys., 2002, v. 203, p. 212–218.
12. Suen T.J., Yun Ten, Lockwood J.V. – J. Poly. Sci., 1958, v. 31, p. 481–497.

13. Gromov V.F., Galperina N.I., Osmanov T.O., Khomkovski P.M., Abkin A.D. - Europ. Poly. J., 1980, v. 16, p. 529-535.
14. Dainton F.S., Tordoff M. - Trans. Far. Soc., 1957, v. 53, p. 499-511.
15. Curric D.J., Dainton F.S., Watt W.S. - Polymer, 1965, v. 6, № 9, p. 451-453.
16. Seabrook Sh.A., Pascal Ph., Tonge M.P., Gilbert R.G. - Polymer, 2005, v. 46, p. 9562-9573.
17. Громов В.Ф., Хомиковский П.М., Абкин А.Д., Розанова Н.А. - ВМС, Б, 1968, т. 10, с. 754-757.

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ, Փ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ջ. Հ. ՇՇՄԱՐԻՏՅԱՆ

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ
ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԱԿՏԵՐԻ
ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՍԱՍԻՆ

Ամփոփում

Դիլատոմետրական եղանակով որոշված են պոլիմերացման արագությունը և պոլիմերացման արագության արդյունավետ հաստատումը: Ինհիբիտորների մեթոդով որոշված է պրոցեսի հարուցման արագության հաստատումը: Աճող շղթաների ստացիոնար կոնցենտրացիաների մասին սեփական արդյունքների և գրականության մոր տվյալների հիման վրա որոշվել են շղթաների աճի և հատման տարրական ակտերի հաստատումները 323 Կ ջերմաստիճանում:

N. M. BEYLERIAN, P. G. MINASSIAN, J. H. CHSHMARITYAN

ON THE RATE CONSTANTS OF ELEMENTARY STEPS OF INITIATED
WITH POTASSIUM PERSULFATE ACRYLAMIDE POLYMERIZATION
IN WATER SOLUTIONS

Summary

By dilatometric method rate of polymerization and the polymerization effective constant determined. Using the inhibitory method the initiating rate constant has been determined. Making use our own experimental results and recent literature data the chain propagation and termination, rate constants have been determined at 323 K.