А 02.00.04
Г-835

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ՄԱՐԻՆԵ ՎԱՆԻԱՅԻ ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ՄԻԶՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՄՈՒԼՍԻԱՆԵՐՈՒՄ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Բ.00.04 – "Ֆիզիկական քիմիա" մասնագիտությամբ
քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական
աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

Երևան – 2007

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
им. А.Б.НАЛБАНДЯНА НАН РА

ГРИГОРЯН МАРИНЕ ВАНИАИ

«ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ЭМУЛЬСИЯХ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученной степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.04-"физическая химия"

Ереван – 2007

© National Library of Armenia OCR by Portmind

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ԵՊՀ քիմիական ֆակուլտետում

Գիտական ղեկավար՝ քիմիական գիտությունների դոկտոր Ռ.Ս.Հարությունյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ քիմիական գիտությունների դոկտոր, ՀՀ ԳԱԱ թղթակից անդամ Ս.Պ. Դավթյան

քիմիական գիտությունների թեկնածու Ս.Ս.Հայրապետյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ Երևանի Խ.Աբովյանի անվան պետական մանկավարժական համալսարան

Պաշտպանությունը տեղի կունենա 2007 թ. հուլիսի 12 -ին ժ.14[00]-ին ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական Ֆիզիկայի Ինստիտուտի (0014, Երևան, Պ.Սևակի փող., 5/2) 017 մասնագիտական խորհրդում:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական Ֆիզիկայի Ինստիտուտի գրադարանում:

Սեղմագիրը առաքված է 2007թ. հունիսի 12-ին

Մասնագիտական խորհրդի գիտ. քարտուղար, քիմիկական գիտությունների թեկնածու Հ.Գ.Հակոբյան

Тема диссертации утверждена на химическом факультете ЕГУ

Научный руководитель: доктор химических наук Р.С. Арутюнян

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член корр. НАН РА С.П.Давтян

кандидат химических наук С.М.Айрапетян

Ведущая организация: Ереванский педагогический университет им. Х.Абовяна

Защита диссертации состоится "12" июля 2007 г. в 14[00] часов на заседании Специализированного совета 017 Института Химической Физики НАН РА (0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Химической Физики НАН РА.

7Автореферат разослан "12" июня 2007 г.

Ученный секретарь Специализированного совета, кандидат химических наук А.Г.Акопян

ԱԶԳԱՅԻՆ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
Հայաստանի Հանրապետություն

9696-2007

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. В настоящее время водорастворимые полимеры и сополимеры нашли большое применение в различных отраслях науки и промышленности. В частности, уникальными свойствами обладают полимеры и сополимеры на основе акриламида (АА). Основная доля потребления полиакриламида (ПАА) приходится на обработку питьевых и сточных вод, на втором месте - целлюлознобумажная промышленность и лишь небольшая доля приходится на нефтеперерабатывающую промышленность. Надо подчеркнуть применение акриламидных полимеров и сополимеров в сельском хозяйстве, дорогостроении, газовой промышленности и, особенно, в медицине. В качестве пленкообразователей они используются в производстве лекарств и минеральных удобрений. Водонабухающие полимерные и сополимерные сетки на основе акриламида используют в пластической хирургии в качестве вводимых инъекционным путем имплантантов для лицевой пластики и пластики мягких тканей. Приведенные примеры являются лишь малой частью тех отраслей, где применяется ПАА.

Для АА и других ненасыщенных амидов основным методом полимеризации является радикальная полимеризация, которую можно проводить известными методами: в массе, в растворе, в суспензиях и в эмульсиях. Каждый из методов имеет свои особенности, которыми и обусловлены свойства полученных полимеров и область их применения. В частности, полимеризация в эмульсиях позволяет с большой скоростью протекания процесса полимеризации синтезировать полимеры с высокой молекулярной массой.

Реакционная способность молекул реагентов зависит как от их природы, так и от свойств микроокружения, в котором они находятся. В эмульсионной системе при распределении реагентов по зонам могут образовываться участки, обогащенные или обедненные реагентом, что приводит к значительному ускорению или замедлению химических реакций в данной зоне. Кроме того различные взаимодействия, имеющиеся между молекулами реагентов с молекулами микроокружения, могут привести к существенным изменениям их реакционной способности. Естественно полагать, что кинетика и механизм химических превращений должны непосредственно зависеть от особенностей распределения компонентов реакционной системы по зонам эмульсионной системы и от природы взаимодействия между частицами в реакционной зоне.

Из изложенного следует, что изучение влияния эмульсионной среды на кинетику химических реакций является актуальной задачей и представляет как теоретический, так и практический интерес. Сознательно регулируя свойства фаз, можно подавить или, наоборот, стимулировать протекание тех или иных элементарных реакций в той или иной зоне эмульсионной системы.

Цель работы.

Целью работы является изучение влияния межмолекулярных взаимодействий между компонентами полимеризационной системы на

© National Library of Armenia

кинетику и механизм полимеризации АА в эмульсиях и на молекулярные характеристики полученного ПАА.

В качестве стабилизаторов эмульсии были использованы анионный пентадецилсульфонат натрия (Е-30), неионный полиоксиэтилированный гексадеканол (ОС-20), катионные додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ),диметил-4-(пара-хлор-фенокси)-2-баренил-нонилоксикарбонил метиламмоний хлорид (ЧАС) и цетилпиридиний бромид (ЦПБ), а также эмульгатор биологического происхождения – лецитин (Ле). Инициаторами служили водорастворимый персульфат калия (ПК) и маслорастворимый динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК).

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

- Изучение распределения АА и инициатора в полимеризационной системе.
- Изучение межмолекулярных взаимодействий между молекулами компонентов эмульсионной полимеризационной системы (ЭПС) и их влияние на равновесие мономер ↔ димер АА.
- Изучение коллоидно-химических свойств ЭПС и их роли в кинетике и механизме полимеризации АА.
- Изучение механизма действия эмульгатора, а также ПАА на кинетику полимеризации АА в эмульсиях.

Научная новизна

- Установлено, что межмолекулярные взаимодействия между компонентами эмульсионной полимеризационной системы влияют на мономерную и димерную формы АА, от чего зависят кинетика и механизм полимеризации АА. Показано, что высокие значения порядка по мономеру (>1) в кинетическом уравнении полимеризации АА в основном связано с увеличением димерной формы АА в эмульсии.
- Показано, что влияние Ле на кинетику полимеризации обусловлено как изменением коллоидно-химических свойств полимеризационной системы, так и деградационной передачей полимерной цепи. В частности добавление Ле приводит к образованию частично сшитого полимера, что не наблюдается при проведении полимеризации в тех же условиях в отсутствии Ле или с применением других стабилизаторов эмульсии.
- Показано, что кинетика и механизм полимеризации АА в эмульсиях существенно зависят от природы эмульгатора и инициатора.
- Показано, что действие ПАА на кинетику полимеризации АА связано не только с изменением вязкости полимеризационной среды, но и с его влиянием на мономерные и димерные формы АА.
- Показано, что посредством выбора эмульгатора и добавок можно целенаправленно регулировать как кинетику полимеризации АА, так и среднюю молекулярную массу ПАА.

Практическая ценность

Проведенные исследования позволяют рекомендовать рецептуру полимеризации АА, согласно которой, в зависимости от условий проведения полимеризации (природа и концентрация эмульгаторов и

добавок) можно получить сравнительно высокомолекулярный растворимый полимер, который можно использовать в качестве флокулянта, загустителя, структуро- и пленкообразователя (в частности для фармацевтических препаратов пролонгированного действия, водоосновных красок, в сельском хозяйстве) или частично сшитый ПАА, который имеет большое применение в медицине (в качестве суперабсорбента для тампонов, банджей для ран, а также в качестве гидрогелей используемых в пластической хирургии).

Апробация работы,

Некоторые результаты исследований доложены на научной конференции "Ениколоповские чтения" ГИУА (2001, г. Ереван).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 10 статей и 1 тезис.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы, включающего 242 наименования. Работа изложена на 154 страницах; содержит 50 рисунков и 20 таблиц.

Краткое содержание работы.

В введении обоснована актуальность темы, изложены цель, научная новизна, практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведены и обсуждены литературные сведения о закономерностях эмульсионной полимеризации, и, в частности, полимеризации акриламида в обратных эмульсиях. Обсуждены также данные межмолекулярных взаимодействий между эмульгаторами – стабилизаторами эмульсии и полиакриламидом.

Во второй главе описаны методики проведения экспериментов.

В третьей главе изложены полученные экспериментальные данные и их обсуждение.

В конце работы приведены основные выводы и список использованной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ КОМПОНЕНТОВ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ.

Кинетика и механизм жидкофазных реакций существенно зависят от природы среды, в которой протекает химический процесс. С этой точки зрения особый интерес представляют эмульсии. Специфика этой среды заключается в наличии в ней границы раздела фаз жидкость-жидкость, чем, в основном, обусловлена кинетика реакций, протекающих в этих системах. Это еще более усложняется из-за имеющихся в системе мицеллообразующих ПАВ, что вызывает необходимость одновременно рассматривать коллоидно-химические свойства подобных реакционных

© National Library of Armenia

сред. Для понимания механизма реакций, протекающих в эмульсиях, в первую очередь, необходимо определить зону, где преимущесвтенно протекают элементарные акты, количественно охарактеризовать распределение компонентов системы по зонам, так как реакционная способность молекул реагентов зависит не только от их природы, но и от места их локализации и свойств микроокружения, в котором они находятся.

Распределение ДАК, АА и Ле в полимерзационной системе.

В химических процессах, протекающих в эмульсиях, большое значение имеет распределение компонентов реакционной системы по фазам и их взаимодействие с компонентами фаз. Здесь надо иметь ввиду и то, что вследствие распределения данная зона может обогатиться или обеднеть данным компонентом. От этих факторов во многом будут зависить кинетика и механизм реакций, протекающих в подобных системах.

Распределение ДАК, АА и Ле по водной и толуольной фазам изучалось спектральными и гравиметрическими методами в практически нейтральной среде (pH ≈ 7). Из литературы известно, что лецитин является водонерастворимым эмульгатором, хорошо стабилизирующим эмульсию типа вода/масло. Чтобы убедиться в том, что в выбранной нами системе Ле не переходит из толуольной фазы в водную, мы несколько часов интенсивно встряхивали эмульсию, содержащую Ле, после чего из водной фазы бралась проба и, исследуя спектральным методом, там не были обнаружены следы Ле. Опыты повторялись также в присутствии АА и ПК. Во всех случаях Ле практически отсутствовал в водной фазе. Распределение по фазам других стабилизаторов ПАВ нами не обсуждается, потому как известно, что они, являясь водорастворимыми, частично могут находиться и в органической фазе.

Распределение ДАК изучалось методами электронного поглощения (UV- спекторскопии) и ЭПР. По первому методу определялись концентрация ДАК в воде (λ^{max}=201 нм) и в толуоле (λ^{max}=344 нм) в отсутствие и в присутствии АА и ПАВ. Исследуемая система смешивалась в течение 6-8 часов (обычно реакции в эмульсиях протекают в течение времени, меньше указанного), после чего брались пробы и определялось наличие ДАК. Опыты показали, что из толуольной фазы ДАК практически не переходит в водную фазу, а добавки эмульгаторов и АА практически не влияют на распределение ДАК по фазам.

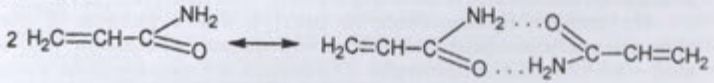
При исследовании методом ЭПР в качестве эталона брался водорастворимый иминоксильный радикал ($RNO^{\cdot}$) в воде. Исследовалась система вода + $RNO^{\cdot}$ + толуол + ДАК (1) и вода + $RNO^{\cdot}$ + толуол + ДАК + Эм (2). Изученные системы были заранее дегазированы и выдержаны определенное время при постоянной температуре (T=323K). Анализы полученных спектров показали, что нет различия между спектрами 1 и эталоном. Однако при сравнении эталонного спектра со спектром 2 наблюдается некоторое уменьшение концентрации $RNO^{\cdot}$ и уменьшение константы сверхтонкой структуры. По-видимому, последний эффект является следствием взаимодействия $RNO^{\cdot}$ с Эм, что может иметь место как в объеме воды, так и на поверхностном слое капелек эмульсии.

Вероятнее всего имеет место локализация $RNO^{\cdot}$ в адсорбционном слое ПАВ. Об этом говорит и то, что в присутствии $RNO^{\cdot}$ межграничный поверхностный слой в какой-то мере меняется по внешнему виду, что обнаруживается даже невооруженным глазом. Этот слой становится более мутным, что характерно при образовнии микроэмульсии в приграничном слое. Надо еще добавить, что в системе вода-$RNO^{\cdot}$-ПАВ (концентрация ПАВ меньше ККМ) изменение константы сверхтонкой структуры и концентрации $RNO^{\cdot}$ не происходит. Присутствие АА в изученных системах не меняет картины. Уменьшение интенсивности спектра системы 2 по отношению к эталонному связано с уменьшением концентрации $RNO^{\cdot}$. По-видимому, в поверхностном слое дискретных частиц протекает взаимодействие $RNO^{\cdot}$ с радикалами, образовавшимися при распаде ДАК. Таким образом, полученые данные указывают, что молекулы ДАК из толуольной фазы практически не переходят в водную.

Известно, что АА является хорошо водорастворимым мономером. Его растворимость в органических растворителях зависит от полярности последних. В неполярных растворителях растворимость АА очень мала. По литературным данным растворимость АА в толуоле при 20°C составляет примерно 0,145 %. Для наших целей было интересно изучить распределение АА в системе вода-толуол. Систему, содержащую АА, несколько часов интенсивно смешивали. После чего брали пробу из толуольной фазы и гравиметрическим и спектральным методами определяли наличие АА в толуольной фазе. Исследования показали, что в присутствии и в отсутствие Ле концентрация АА в толуольной фазе составляет ≈ 0,11%. Таким образом, в присутствии водной фазы концентрация АА в толуольной фазе несколько уменьшается. Этого и следовало ожидать, т.к. с термодинамической точки зрения не выгоден переход молекул АА из полярной среды в неполярную.

Естественно, что данный компонент, находясь в данной фазе, может повлиять на ее физико-химические свойства и, таким образом, на свойства системы толуол-вода в целом. Изменение свойств системы в какой-то мере будет отражаться и на кинетике ЭП АА. Потому нами изучено влияние АА и Ле на некоторые свойства водной и толуольной фаз и их поведение в этих фазах.

Нами изучены зависимости удельной электропроводности (κ), вязкости (η) и поверхностного натяжения (γ) систем АА-вода от концентрации АА. Полученные зависимости величин η и κ от молярной концентрации АА (рис.2) свидетельствуют о том, что при концентрации АА ≈ 0,75 - 0,8 моль/л меняется характер межмолекулярного взаимодействия АА-вода. Основываясь на литературные данные, можно утверждать, что причиной смещения зависимостей от прямолинейности, приведенных на рис.2, является образование акриламидных димеров:



(1)

© National Library of Armenia

Причем, начиная с концентрации АА ≈ 0,75 моль/л, равновесие в большей степени сдвинуто вправо.

Ле также влияет на γ и η системы толуол-вода. Установлено, что Ле практически не влияет на γ на границе раздела фаз толуол-воздух, а на границе раздела фаз толуол-вода значение γ уменьшается (рис.2, кр.1). По данным рис.2 определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) Ле в толуоле, равная 1,8 мас.%. АА уменьшает значение γ (табл.1), что является существенным фактором, помогающим понять кинетические закономерности ЭП АА.

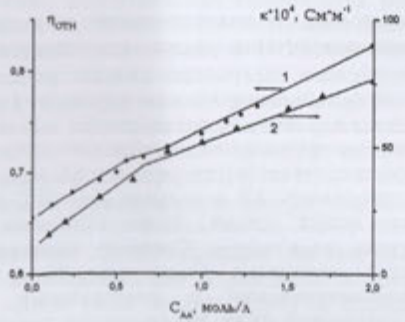


Рис.1. Изотермы относительной вязкости (1) и удельной электропроводности (2) систем вода-акриламид при 313 К.

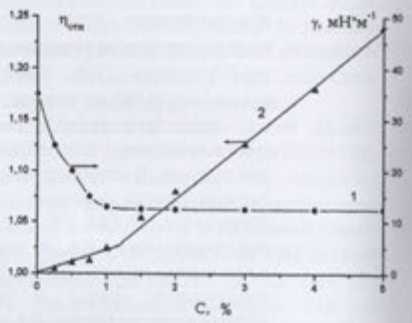


Рис.2 Изотерма межфазного натяжения (1) и вязкости (2) для систем вода-толуол-лецитин (1) толуол-лецитин (2).

Таблица 1.

Межфазное натяжение на границе раздела фаз изученных систем ($\gamma \cdot 10^3$, Н/м) в отсутсвие (1) и в присутствии (2) АА; T=303К; [АА]=1 моль/л; [Ле]=1 мас. % по толуолу, объемное соотношение фаз $V_В$: $V_Т$=1:2.

Система	1	2
H_2O-воздух	71,2	44,5
H_2O-толуол	36,0	14,7
H_2O-толуол-Ле	15,6	12,6

Из литературы известно, что в водных растворах ПАВ при их концентрациях выше ККМ образуются мицеллы. Естественно, что с одной стороны акриламид может привести к изменению степени межмолекулярных взаимодействий в системе ПАВ-вода, но также и к изменнию ККМ. С другой стороны добавление ПАВ к системе АА - вода может привести к смещению равновесия (1). Это может существенно повлиять на кинетику радикальной полимеризации АА, поскольку реакционноспособность мономера выше, чем димера.

Из данных, приведенных на рис.1 и 3 и в таблице 2, следует, что пороговая концентрация начала димеризации акриламида ($C_П$) в системе вода – АА составляет примерно 0,75 моль/л и с увеличением концентрации ПАВ она уменьшается.

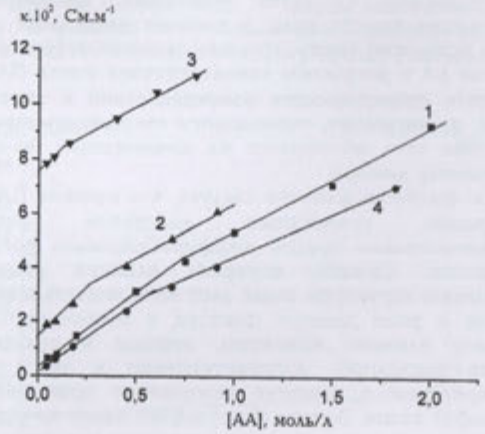


Рис.3 Изотермы электропроводности систем вода-акриламид в зависимости от концентрации акриламида в отсутствие (1)и в присутствии $0{,}62 \cdot 10^{-2}$ (2); $3{,}9 \cdot 10^{-2}$ моль/л Е-30 (3) и 0,1 моль/л мочевины (4) при 303 К.

Таблица 2.

Значения пороговой концентрации димеризации АА ($C_П$), определенные из изотерм электропроводности при 303К и различных концентрациях добавок ($C_Д$).

Добав-ка	$C_Д \cdot 10^{-3}$, моль·л$^{-1}$	$C_П$, моль·л$^{-1}$	Добав-ка	$C_Д \cdot 10^{-3}$, моль·л$^{-1}$	$C_П$ Моль·л$^{-1}$	Добав-ка	$C_Д \cdot 10^{-3}$, моль·л$^{-1}$	$C_П$, моль·л$^{-1}$
-	0	0,75	ДТАБ	0,52	0,60	ОС-20	0,29	0,72
Эта-нол	80	0,30		30	0,15		0,81	0,67
	140	0,15	K_2SO_4	0,36	0,50	ПАА	30 (мас.%)	0,46

Незначительное уменьшение $C_П$ под влиянием ОС-20 (см. табл.2) указывает на то, что в системе ПАВ-АА-вода существенны ион-дипольные взаимодействия. Сравнение полученных значений $C_П$ при концентрациях ниже и выше ККМ указывает на то, что значительное уменьшение $C_П$ наблюдается при концентрациях ионных ПАВ ниже ККМ, то есть, когда ионы ПАВ ассоциированы в мицеллы, их влияние на $C_П$ проявится в меньшей степени. Можно предположить также, что молекулы АА практически не адсорбируются на поверхности ионных или неионных мицелл. Это существенно с точки зрения кинетики полимеризации АА в присутствии ПАВ.

© National Library of Armenia

Факторы, приводящие к смещению равновесия (1) вправо, приведут и к уменьшению $C_п$. Это, возможно, проявится через изменения структурированности воды и степени гидратации ионов (молекул) ПАВ. Вполне возможно также, что оно вызвано перераспределением зарядов в молекуле АА в результате взаимодействия ионов ПАВ с молекулами АА. В результате существующих взаимодействий в системе ПАВ-АА-вода, во-первых, по-видимому, уменьшается степень протонирования молекул АА, вследствие чего облегчается их димеризация, во-вторых, увеличивается устойчивость димера.

Из вышеизложенного следует, что влияние ПАВ на димеризацию АА обусловлено совместным действием различных факторов. Экспериментально трудно дифференцировать роль каждого фактора в отдельности. Однако, изучение влияния веществ, приводящих к разрушению структуры воды, даст возможность в какой-то степени судить хотя бы о роли данного фактора в общем процессе. С этой целью изучалось влияние мочевины, этанола и сульфата калия. Изучение влияния последнего аргументировано и тем, что при радикальной полимеризации в качестве инициатора применяется водорастворимый персульфат калия. Замена персульфата калия на сульфат калия исключает инициирование полимеризации, сохраняя при этом ионную силу раствора практически постоянной.

Известно, что при концентрациях ≥ 0,1 моль/л этанол разрыхляет структуру воды, и, возможно, это является одной из основных причин облегчения ассоциации АА (табл.2). Аналогичным образом действуют мочевина, известная как агент, разрушающий структуру воды (рис.3) и сульфат калия (табл. 2). ПАВ также влияет на структуру воды. Надо учесть и то, что эти добавки, в том числе и ПАВ, могут уменьшить степень гидратации молекул АА, что приведет к увеличению вероятности их ассоциации. Нами также установлено, что при совместном применении сульфата калия и ПАВ не наблюдается аддитивности действия. Из сопоставления полученных данных можно заключить, что природа ПАВ имеет существенное влияние на процесс димеризации АА.

Учитывая, что при полимеризации АА образовавшийся ПАА находится в той же среде, что и АА, он в принципе также может повлиять на процесс ассоциации молекул АА, нами было изучено влияние ПАА. Из табл. 2 следует, что в присутствии ПАА уменьшается $C_п$ АА. Это означает, что уже при низких превращениях АА образование в системе ПАА будет отрицательно отражаться на скорости полимеризации, так как он будет способствовать увеличению концентрации менее реакционноспособных ассоциированных молекул АА.

Межмолекулярные взаимодействия между компонентами в изученных нами системах отражаются на электропроводности (κ), вязкости (η) и поверхностном натяжении (γ) системы, изотермы которых приведены на рис.4 (так как изотермы сходны по своему виду, приведены лишь изотермы для одной системы). Анализ полученных данных показывает, что зависимость вязкости от мольной доли АА имеет слабый синергический характер. Они по форме не отличаются от изотерм, полученных с использованием химически невзаимодействующих компонентов, и указывают на слабое взаимодействие между молекулами (ионами) ПАВ и АА. Об этом свидетельствует и аддитивность изменения

электропроводности систем ПАВ – АА в зависимости от их состава (рис.4, кр.4). Обработка полученных нами данных по вязкости также указывает на наличие слабых межмолекулярных взаимодействий.

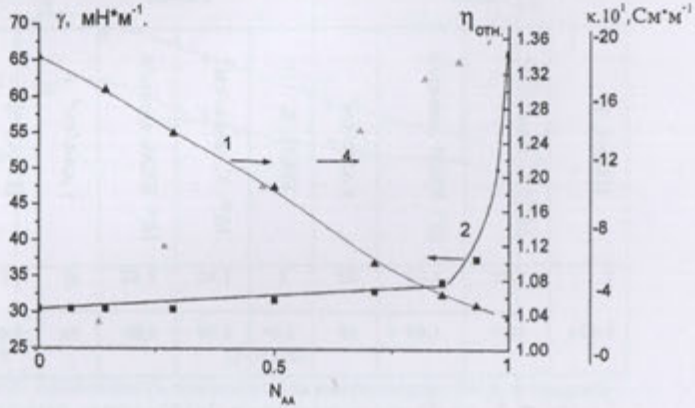


Рис. 4. Изотермы вязкости (1), поверхностного натяжения (2) и электропроводности (3) систем АА-Е-30. Т=303К; исходные концентрации АА и Е-30 равны 0,2моль/л.

Особый интерес представляет изучение систем ПАВ-ПАА-вода. Известно, что в системах ПАВ-полимер взаимодействия осуществляются кооперативным связыванием ПАВ с макромолекулами полимера. Изучение закономерностей формирования полимер-коллоидных комплексов в водных системах расширяет возможности успешного моделирования процессов самоорганизации в биологических системах и позволяет получить наноструктурированные полимерные композиции с уникальными свойствами. Эти взаимодействия будут влиять на коллоидно-химические свойства системы, что существенно для кинетики и механизма процесса полимеризации.

Исследования систем ПАА-вода показали, что при сравнительно низких концентрациях ПАА (до 0,005%) макромолекулы, в основном, имеют линейную форму. С увеличением концентрации ПАА макромолекулы принимают клубкообразную форму, а в дальнейшем (выше 0,02%) переходят в линейную форму. Введение в систему ПАА-вода третьего компонента (ПАВ) приводит лишь к количественным изменениям физико-химических свойств системы (электропроводность, вязкость, плотность, поверхностное натяжение), не влияя на полученные качественные закономерности. С точки зрения кинетики полимеризации более существенны изменения таких параметров ПАВ, как поверхностное натяжение, величина адсорбции, ККМ (табл.3)

© National Library of Armenia

Таблица 3.
Значения величин адсорбции (Г) на границе раздела фаз воздух-вода и ККМ
в отсутствие и в присутствии ПАА.

Е-30				ОС-20				ЧАС			
[ПАА], %	$10^{10}\cdot$ Г, моль/см^2	$10^{-3}\cdot$ ККМ, моль/л	γ дин/см^2	[ПАА], %	$10^{10}\cdot$ Г, моль/см^2	$10^{-3}\cdot$ ККМ, моль/л	γ дин/см^2	[ПАА], %	$10^{10}\cdot$ Г, моль/см^2	$10^{-3}\cdot$ ККМ, моль/л	γ дин/см^2
0	6,79	1,65	52	0	1,90	0,45	49	0	10,98	2,0	52
0.024	12,0	1,65	59	0,023	4.79	0,80	59	0.007	13,57	2,0	55

Т.о., полученные результаты указывают на взаимодействие между молекулами компонентов эмульсионной полимеризационной системы, что отражается на физико-химических свойствах системы, на распределение компонентов по фазам и на поведение АА в этой среде.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ.

Инициатор персульфат калия (ПК).

В эмульсионных системах коллоидно-химические свойства системы во многом зависят от природы ПАВ и растворителя, от наличия и природы добавок и межмолекулярных взаимодействий между компонентами. Все это приводит к осложнению кинетики и механизма общего процесса полимеризации.

Механизм и кинетика полимеризации мономеров зависят и от природы инициатора. В эмульсионных системах инициатор и мономер могут находиться в одной и той же или в различных фазах, что существенно для выяснения зон протекания элементарных актов полимеризации.

В этом разделе нами приведены кинетические закономерности ЭП АА с использованием в качестве инициатора водорастворимого персульфата калия (ПК). Фактически ПК и АА находятся в водной фазе и практически все элементарные реакции полимеризации протекают в этой среде.

На рис.5 приведена зависимость $W_п$ и средней молекулярной массы (СММ) от начальной концентрации лецитина (Ле), откуда следует, что при низких концентрациях Ле наблюдается некоторое увеличение $W_п$ и СММ, а при дальнейшем увеличении $[Ле]_0$ $W_п$ и СММ уменьшаются.

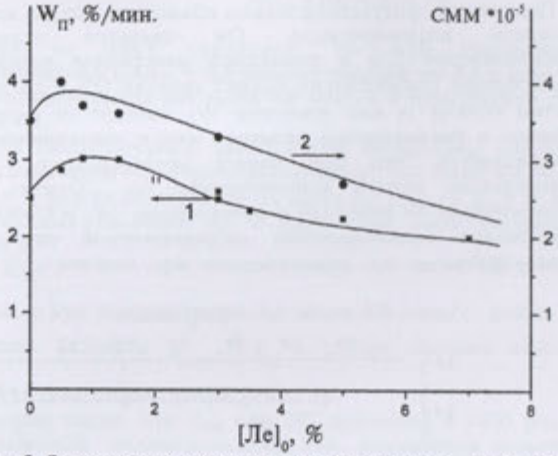


Рис.5 Зависимость скорости полимеризации ($W_п$) и средней молекулярной массы (СММ) от концентрации ЛЕ. $[AA]_0$ = 0,5 моль/л, $[ПК]_0$ = $5\cdot10^{-3}$ моль/л, T = 323 K.

Одна из причин изменения $W_п$ может быть связана с механизмом инициирования, что и было изучено нами методом ингибиторов.

Было установлено, что АА и Ле практически не влияют на $W_{ин}$, а зависимость $W_{ин}$ от концентрации ПК описывается известным уравнением

$$W_{ин} = K_{ин}\,[ПК] \qquad (2),$$

Из температурной зависимости $W_{ин}$ определена энергия активации акта инициирования ($E_{ин}$) при протекании процессов в водной фазе и в ОЭ. В обоих случаях она оказалась ≈126 кДж/моль, что находится в хорошей корреляции с литературными данными, полученными при гомолизе ПК в воде, в водно-спиртовом растворе и в присутствии некоторых анионных и неионных ПАВ.

Нами были рассчитаны также значения $K_{ин}$ и значения предэкспонента (А) (для водной среды $K_{ин} = 2{,}5\cdot10^{-4}$ мин$^{-1}$, а для ОЭ $K_{ин} = 3{,}3\cdot10^{-4}$ мин$^{-1}$). На основании полученных результатов $K_{ин}$ для водной фазы ($K^1_{ин}$) и ОЭ ($K^2_{ин}$) выражается следующими уравнениями:

$$K^1_{ин} = 6{,}05\cdot10^{16}\exp\left(-\frac{126000}{RT}\right) \qquad (3)$$

$$K^2_{ин} = 8{,}0\cdot10^{16}\exp\left(-\frac{126000}{RT}\right) \qquad (4)$$

Полученное нами значение $K^1_{ин}$ практически совпадает с литературным значением, а различия в значениях $K_{ин}$ обусловлены, в основном, энтропийным фактором. Таким образом, полученные

© National Library of Armenia

кинетические закономерности (рис.5) не обусловлены актом инициирования.

Полученные результаты можно объяснить, исходя из двоякой роли Ле в процессе полимеризации. Он является поверхностно-активным стабилизатором ОЭ и уменьшает межфазное натяжение, способствуя образованию сравнительно мелких капелек ОЭ и полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). А как известно, $W_п$ зависит от размеров этих частиц. Обычно с уменьшением размеров или с увеличением числа частиц $W_п$ увеличивается, что при наших исследованиях наблюдается при сравнительно низких концентрациях Ле. Однако, дальнейший рост концентрации Ле приводит к уменьшению $W_п$ и СММ, что, по-видимому, обусловлено преобладанием деградационной передачи цепей через молекулу Ле.

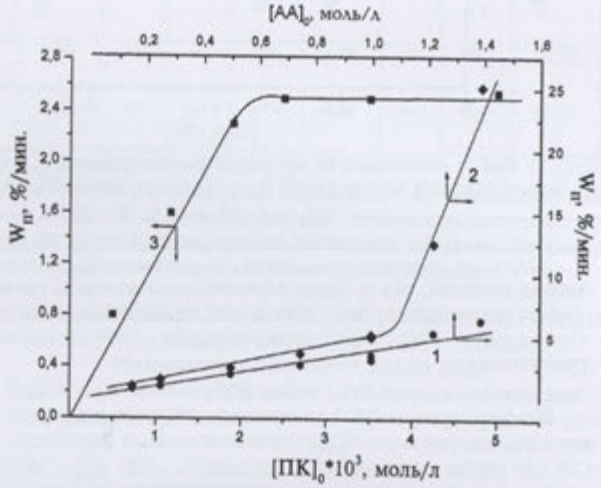


Рис.6. Зависимость $W_п$ от концентрации АА (1, 2) и ПК (3) в воде (1) и в обратной эмульсии (2, 3). $[AA]_0 = 0{,}5$ моль/л; $[Ле]_0 = 3\%$; $[ПК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ; T = 323K.

Из зависимости $W_п$ от концентрации ПК установлено, что, во-первых, порядок $W_п$ по ПК равный 0,85 (рис.6 кр.1) и в ПМЧ преобладает линейный обрыв цепей (в воде и в прямых эмульсиях обрыв, в основном, квадратичный). Во-вторых, при сравнительно высоких концентрациях ПК меняется механизм обрыва цепей (по всей вероятности начинают преобладать другие типы обрыва цепей, в частности, обрыв с участием первичных радикалов)

$$RM_n^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow RM_n R$$

В принципе, в акте обрыва могут участвовать также радикалы Ле·, образовавшиеся при передаче цепей через Ле·:

$$RM_n^{\cdot} + Ле \rightarrow RM_nH + Ле^{\cdot},$$
$$RM_n^{\cdot} + Ле^{\cdot} \rightarrow RM_nЛе$$

Данные на рис.6 указывают, что при сравнительно низких концентрациях АА ($[AA]_0 < 0{,}8$ моль/л) порядок по АА в воде и в ОЭ равен 1. А при концентрации АА выше 0,8 моль/л в присутствии Ле порядок по АА равен 1,8.

Из температурной зависимости определена энергия активации ($E_п$) полимеризации АА. При концентрациях АА ниже 0,8 моль/л $E_п = 104$ кДж/моль, а при концентрации АА выше 0,8 моль/л $E_п = 93$ кДж/моль.
Из полученных значений $E_п$ и $E_{ин}$ нами была определена разность $E_{рост} - \frac{1}{2}E_{об}$, которая при концентрации АА ниже 0,8 моль/л равна 41 кДж/моль, а при концентрации АА выше 0,8 моль/л равна 30 кДж/моль. Уменьшение разности $E_{рост} - \frac{1}{2}E_{об}$ в случае высоких концентраций АА может быть следствием уменьшения $E_р$.

Известно также, что $K_{об}$ при ЭП примерно в 1000 раз меньше, чем при гомогенной полимеризации. Это изменение может иметь, как энергетический, так и энтропийно-стерический характер, что следует из (5)

$$K_{об} = Ae^{-\frac{E_{об}}{RT}} \qquad (3.7)$$

Если уменьшение значения $K_{об}$ в 1000 раз было бы связано с уменьшением $E_{об}$, то, согласно нашим рассчетам, $E_{об}$ должна была превысить $E_р$ в 1,5 раз, что не вытекает из кинетических закономерностей полимеризации. Можно предположить, что уменьшение значения $K_{об}$ в эмульсиях, в основном, связано с энтропийным фактором (А). Специфические свойства эмульсионной системы, по-видимому, в значительной степени влияют на энтропийный фактор. Во-первых, с увеличением степени дисперсности увеличиваются структурированность и вязкость мономерной фазы, а также степень ориентации молекул этой фазы, которые приведут к уменьшению скорости поступательного движения частиц (молекул, радикалов, макорадикалов) в той же фазе. С увеличением дисперсности увеличивается и внутреннее или избыточное давление в мономерной фазе, которое также может привести к уменьшению скорости поступательного движения частиц в мономерной фазе. Поскольку стадия обрыва цепей лимитируется диффузией, то в эмульсиях указанные факторы должны привести к уменьшению $K_{об}$ по сравнению с гомогенной полимеризацией.
Нами было показано, что АА уменьшает поверхностное натяжение на границе раздела фаз вода/толуол, что способствует уменьшению размера капель, то есть к увеличению дисперсности системы. Таким образом, с увеличением вязкости мономерной фазы должна уменьшаться $K_{об}$ и, следовательно, скорость процесса и СММ полимера должны увеличиваться, что подтверждается литературными и полученными нами

© National Library of Armenia

экспериментальными данными. При концентрации АА выше 0,8 моль/л получается частично сшитый ПАА, что также свидетельствует об изменении механизма полимеризации. Надо учесть и то, что реакционноспособность молекул АА в эмульсиях больше, чем в сплошной среде, что, естественно, может привести к уменьшению E_P и увеличению скорости роста цепей, что наблюдается при наших исследованиях.

Инициатор динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)

Для понимания механизма ЭП АА представляет научный интерес исследование кинетики его полимеризации с использованием маслорастворимого инициатора (в нашем случае ДАК) и изучение молекулярных характеристик полученных образцов ПАА. Как было показано нами, АА из водной фазы практически не переходит в толуольную, а ДАК наоборот – из толуольной практически не переходит в водную. Фактически инициатор и мономер находятся в различных фазах.

Зависимости скорости ЭП АА от концентрации ДАК и Ле приведены на рис.7. Анализ этих данных позволяет выразить зависимость $W_П$ от концентрации АА, Ле и ДАК уравнением

$$W_П = K_П [AA]_0^1 [ДАК]_0^{0,5} [Ле]_0^n, \text{ где } n < 0.$$

Причем порядок 0,5 по ДАК сохраняется до определенной концентрации ДАК ($[ДАК]_0 = 0.86 \cdot 10^{-4}$ моль/л), после чего $W_П$ практически не зависит от его дальнейшего роста.

Это, по-видимому, связано с тем, что АА и ДАК находятся в различных зонах, соответственно в водной и толуольной, и вероятной зоной инициирования цепей является межфазный слой. При распаде ДАК образовавшиеся R· радикалы, по-видимому, переходят в межфазный слой, чему способствуют адсорбированные молекулы стабилизатора эмульгатора. Можно предположить, что в этом слое происходит инициирование цепей. Адсорбированный слой эмульгатора способствует переходу молекул АА в межфазный слой. Кроме того, как было показано нами, АА в какой-то степени является поверхностно-активным и появление его молекул в межфазном слое вполне вероятно. Образовавшиеся $RM^{\cdot}$ радикалы могут функционировать как в этом слое, так и переходить в объем водной среды, где в основном протекает процесс роста полимерных цепей. При проведении процесса в постоянных условиях практически не меняется площадь межфазного слоя, который обладает так называемой определенной "пропускной способностью" относительно радикалов, образующихся при гомолизе ДАК, и поэтому наблюдаемая зависимость $W_П$ от концентрации ДАК вполне ожидаема.

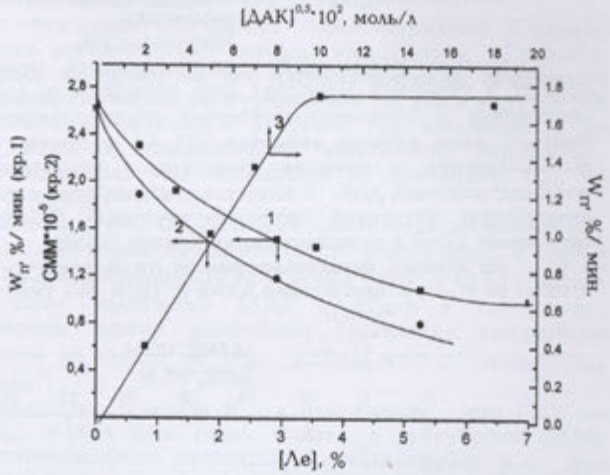


Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации АА (1) и СММ ПАА от концентрации Ле (2) и рависимость скорости полимеризации АА от концентрации ДАК (3). $[AA]_0 = 0,5$ моль/л; $[ДАК]_0 = 36 \cdot 10^{-3}$ моль/л; T = 323 K.

Чтобы выяснить возможные причины уменьшения $W_П$ с ростом концентрации Ле, в первую очередь изучалось влияние последнего на акт инициирования методом ингибиторов. Нами установлено, что Ле практически не влияет на скорость инициирования. Рассчитанное значение $K_{ИН}$, равное $1,51 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$, практически не отличается от имеющихся в литературе значений $K_{ИН}$.

Уменьшение $W_П$ АА и СММ ПАА с ростом концентрации Ле, по-видимому, связано с деградационной передачей полимерной цепи через молекулу Ле.

Определена энергия активации процесса полимеризации АА в обратной эмульсии; она равна 89,9 кДж/моль, что практически совпадает с литературными данными.

При сравнении кинетических данных, полученных с использованием ДАК и ПК относительно концентрации АА получено, что при адекватных условиях в ОЭ $W_П$ АА и СММ в случае ПК больше, чем в случае ДАК. Характерно, что в том же концентрационном интервале в случае ДАК не наблюдается изменения хода кривой $W_П = f(AA)$ при высоких концентрациях АА. Это, по-видимому, связано с увеличением димерной формы АА в присутствии солей.

© National Library of Armenia

Кинетические закономерности полимеризации акриламида в прямых эмульсиях.

Инициатор ПК.

Сравнение кинетических закономерностей полимеризации АА в прямых и обратных эмульсиях дает возможность для более детального обсуждения и понимания механизма полимеризации АА в эмульсиях. Поэтому нами изучена кинетика ЭП АА в прямых эмульсиях (ПЭ) с использованием в качестве инициаторов водорастворимый ПК и маслорастворимый ДАК. В качестве стабилизатора эмульсии применялись эмульгаторы различной природы: неионный ОС-20, анионный Е-30, катионные ДТАБ и цетилпиридиний бромид (ЦПБ).

Из данных, представленных на рис.8, следует, что Е-30, ОС-20 не влияют на $W_п$, а в присутствии ДТАБ и ЦПБ $W_п$ уменьшается.

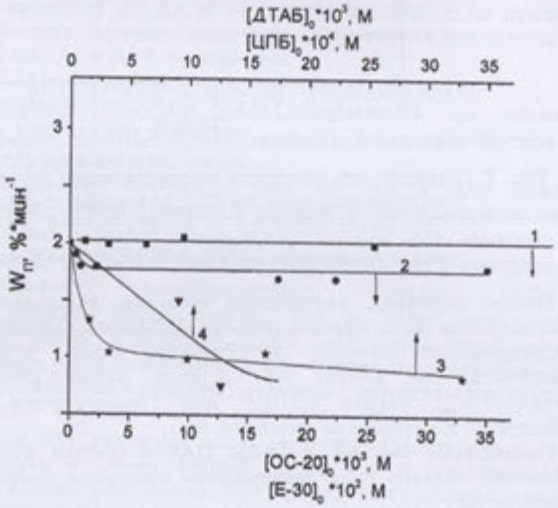


Рис.8 Зависимость скорости полимеризации АА от природы и концентрации ПАВ. T=323K; $[AA]_0$ =0,5 моль/л; $[ПК]_0=5\cdot10^{-3}$ моль/л. 1-Е-30; 2-ОС-20; 3-ДТАБ; 4-ЦПБ.

Установлено, что при сравнительно низких концентрациях ПК (до $5\cdot10^{-3}$ моль/л) $W_п=f[ПК]^{0,5}$, а при сравнительно высоких концентрациях ПК порядок по ПК стремится к нулю. В присутствии катионного ПАВ это наблюдается при более высоких концентрациях ПК, и общее снижение скорости $W_п$ по сравнению с водной фазой, с водно-мицеллярным раствором Е-30 и с ПЭ, стабилизированной Е-30 (примерно в 2,3 раза). Однако, в обоих случаях скорость полимеризации в зависимости от концентрации АА возрастает линейно, а порядок $W_п$ по мономеру равен 1.

Из температурной зависимости $W_п$ определялось значение $E_{эф}$, что для всех вышеуказанных систем ≈ 78 кДж/моль.

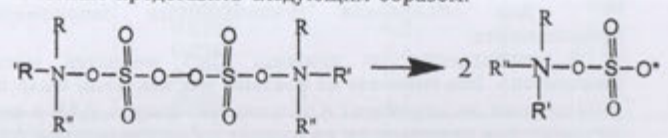
Для объяснения полученных закономерностей в первую очередь изучен акт инициирования методом ингибиторов. Показано, что АА практически не влияет на акт инициирования, а зависимость $W_{ин}$ от концентрации ПК выражается уравнением (2), как и в случае ОЭ.

Аналогичные результаты получены при исследовании распада ПК методом ЭПР. Из температурной зависимости определено значение $E_{ин}$=126 КДж/моль, что согласуется со значением $E_{ин}$, полученным Колтгофом при pH=7.

Установлено, что ОС-20 и Е-30 практически не влияют на значения $W_{ин}$ ($W_{ин}$ в остутствие Эм равно $13,16\cdot10^{-7}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$, а в присутствии Е-30 и ОС-20 соответственно $12,5\cdot10^{-7}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$ и $12,0\cdot10^{-7}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$).

Небольшое количество ДТАБ приводит к снижению скорости инциирования, однако дальнейшее увеличение концентрации ДТАБ практически не влияет на $W_{ин}$ ($[ДТАБ]_0=6,6\cdot10^{-2}$ моль/л.$W_{ин}$ $=3,8\cdot10^{-7}$ моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$).

Определенные значения $E_{ин}$ в присутствии всех ПАВ практически равны $E_{ин}$ =125,4 КДж /моль. Однако, в присутствии ДТАБ значение предэкспоненциального множителя приблизительно в 3 раза меньше. Это, по-видимому, связано с образованием комплекса между положительно заряженными ионами ДТАБ и ионами $S_2O_8^{-2}$, распад которого можно представить следующим образом:



По-видимому, при взаимодействии такого радикала с молекулой мономера возникают пространственные затруднения.

"Запределивание" $W_п$ при более высоких концентрациях ПК в присутствии ДТАБ (по сравнению с другими ПАВ) вероятно также обусловлено этим взаимодействием.

Значения $K_{ин}$ в отсуствие и в присутсвии ОС-20 и Е-30

$K_{ин}$ (мин$^{-1}$) $=6,05\cdot10^{16}$ exp [- (125400 ± 4200) / RT],

а в присутсвии катионного ПАВ -ДТАБ

$K_{ин}$ (мин$^{-1}$) $=1,85\cdot10^{16}$ exp [- (125400 ± 4200) / RT].

Инициатор ДАК.

Для сравнения полученных данных, как и в случае ОЭ, мы исследовали кинетику полимеризации АА в ПЭ, используя в качестве инициатора маслорастворимый ДАК.

Из зависимости $W_п=f([ПАВ]_0)$ (рис.10) следует, что ионные ДТАБ и Е-30 действуют аналогичным образом (кр.2, 3), и это действие существенно отличается от влияния неионного ОС-20 (кр.1).

© National Library of Armenia

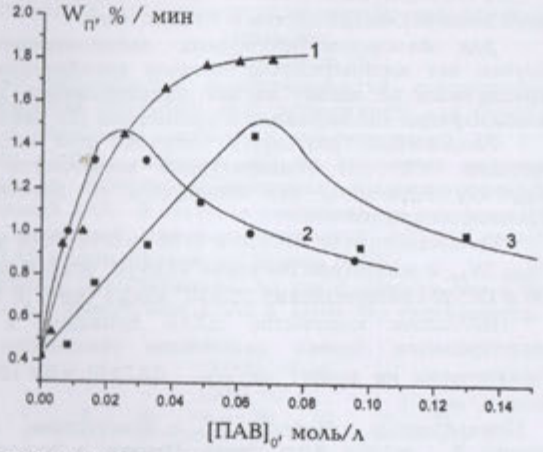


Рис.10 Зависимость скорости полимеризации от природы и концентраций эмульгаторов. $[AA]_0=0,5$ моль/л; $[ДАК]_0=0,02$ моль/л (по толуольной фазе); T=323K ОС-20 (1); Е-30 (2); ДТАБ(3).

Для объяснения установленных закономерностей можно предположить:

1. В зависимости от природы ПАВ меняется место локализации инициатора. Эта гипотеза не реальна, так как нами было показано, что АА практически не переходит в толуольную фазу, а ДАК-в водную, а добавки эмульгаторов практически не влияют на распределение ДАК по фазам.
2. Концентрация ПАВ влияет на стабильность эмульсии.

Для системы (толуол+вода+ДТАБ) определялись зависимости периода полураспада ($\tau_{1/2}$) эмульсии, а также межфазного натяжения (γ) от концентрации ДТАБ. Полученные данные указывают на увеличение устойчивости эмульсии и уменьшение γ с ростом концентрации ДТАБ. Литературные и наши данные показывают, что аналогичным образом действуют ОС-20 и Е-30. Таким образом, функции $\tau_{1/2}=f[ПАВ]_0$ и $\gamma=f[ПАВ]_0$ не описываются кривыми, проходящими через экстремум, то есть, установленную закономерность $W_п=f[ПАВ]_0$ нельзя объяснить влиянием концентрации ионных ПАВ на коллоидные свойства исходных эмульсий.

3. Предположение о том, что ПАВ может участвовать в процессе полимеризации в качестве передатчика полимерных цепей с деградацией также не состоятельна, так как из таблицы 4 и рис.10 следует, что зависимость $W_п$ и СММ от концентрации эмульгатора носит антибатный характер. Все это соответствует общим принципам теории идеальной радикальной полимеризации в гомогенных системах в области стационарности.

Таблица 4.

Зависимость $W_п$ АА и СММ ПАА от природы и начальных концентраций ПАВ. $[AA]_0=0,5$ моль/л; $[ДАК]_0=2\cdot10^{-2}$ моль/л; T=323K.

ПАВ	$[ПАВ]_0$, моль/л	СММ·10^5	$W_п$, %/мин.
ДТАБ	0	10.7	0.42
	0.0081	7.3	0.47
	0.0162	6.4	0.76
	0.0324	5.0	0.94
	0.0486	4.9	1.14
	0.0648	4.6	1.45
	0.0973	7.1	0.94
	0.1297	6.7	1.00
Е-30	0	10.7	0.42
	0.008	7.7	1.00
	0.016	6.4	1.33
	0.0318	6.4	1.33
	0.0637	7.1	1.00
	0.0955	7.0	0.88
ОС-20	0	10.7	0.42
	0.00312	8.8	0.53
	0.00625	8.4	0.94
	0.0125	6.0	1.00
	0.0250	5.4	1.45
	0.0375	5.1	1.66
	0.050	4.5	1.77

Для понимания общего механизма ЭП нами были изучены кинетические закономерности ЭП АА при концентрациях ПАВ, соответствующих максимуму скорости ЭП для ионных ПАВ (для Е-30 установлены также кинетические закономерности при концентрациях меньше и больше этой концентрации) и при концентрации ОС-20, соответсвующей области насыщения. На основании совокупности полученных результатов для ОС-20 установлен следующий закон скорости полимеризации:

$$W_п = K_1 [AA]_0 [ДАК]_0^{0,5} [ОС\text{-}20]_0^{0,5} \quad (6)$$

Для определения закона скорости ЭП АА, а также возможности регулирования СММ ПАА при использовании ионных ПАВ, процесс проводили при различных начальных концентрациях АА и ДАК, при постоянных концентрациях Е-30 ($2,38\cdot10^{-2}$, $0,8\cdot10^{-2}$ и $6,36\cdot10^{-2}$ моль/л) и ДТАБ ($6,47\cdot10^{-2}$ моль/л). Полученные экспериментальные данные показывают, что при начальных концентрациях Е-30 и ДТАБ, соответсвующих максимуму на рис.10 (кр.2 и 3) с увеличением концентрации АА $W_п$ увеличивается и принимает максимальное значение (при $[AA]_0\approx0,5$ -0,6 моль/л). Однако, СММ не проходит через максимум, а с увеличением концентрации АА она продолжает увеличиваться. С ростом концентрации ДАК $W_п$ монотонно увеличивается, а СММ - уменьшается.

© National Library of Armenia

На основании совокупности полученных кинетических данных установлен закон скорости ЭП АА для ионных ПАВ, при концентрациях , соответсвующих максимуму на рис.10:

$$W_п = K_2 [AA]_0^m [ДАК]_0^{0,5} [E\text{-}30]_0^n \quad (7)$$

где при $[AA]_0 \leq 0,6$ моль/л $m=1$, и при $[E\text{-}30]_0 \leq 2,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л $n=0,5$, а при $[E\text{-}30]_0 > 2,38 \cdot 10^{-2}$ моль/л $n=-0,4$.

$$W_п = K_3 [AA]_0^x [ДАК]_0^{0,5} [ДТАБ]_0^y \quad (8)$$

где при $[AA]_0 \leq 0,6$ моль/л $x=1$, и при $[ДТАБ]_0 \leq 6,47 \cdot 10^{-2}$ моль/л $y=0,5$, а при $[ДТАБ]_0 > 6,47 \cdot 10^{-2}$ моль/л $y=-0,3$.

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИЯХ.

Полученные экспериментальные данные дают возможность представить механизм полимеризации АА в эмульсиях. Первостепенной задачей является установление зоны протекания данной элементарной реакции и рассмотрения роли окружающей среды в кинетике этих реакций.

В первую очередь это относится к гомолизу инициатора и к реакции инициирования цепи. Здесь надо в отдельности рассмотреть водорастворимый (ПК) и маслорастворимый (ДАК) инициаторы. Конечно для установления зоны протекания данной или иной реакции надо иметь в виду распределение в полимеризационной системе инициатора, мономера и других компонентов.

Как было показано нами, АА практически не переходит из водной фазы в толуольную, а ДАК – в водную.

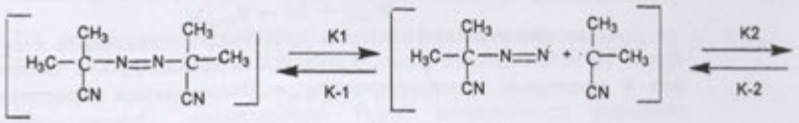
В случае ПК картина более проста, чем в случае ДАК. ПК и АА находятся в водной фазе, где разлагается ПК и инициируется процесс полимеризации АА.

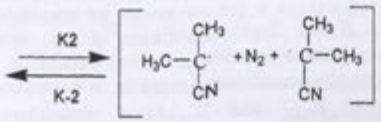
$$K_2S_2O_8 \leftrightarrow 2K^+ + S_2O_8^{-2}$$

$$S_2O_8^{-2} \xleftrightarrow{K_{РАС}} 2SO_4^{-\bullet}$$

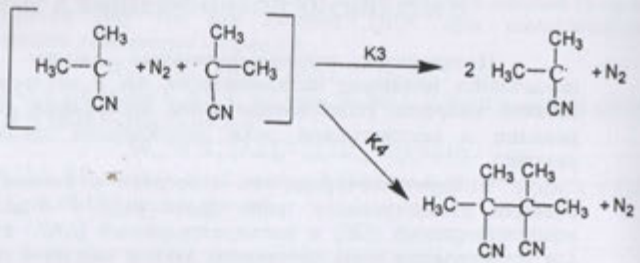
$$SO_4^{-\bullet} + M \rightarrow S\bar{O}_4 M^{\cdot}$$

Гомолиз ДАК происходит в органической фазе, где практически отсутствуют молекулы АА. Процесс разложения ДАК выражается следующей схемой:





© National Library of Armenia



Влияние среды на распад ДАК объясняется теорией клеточного эффекта. Вообще константа скорости распада ДАК практически не зависит или зависит очень мало от природы растворителя. Анализ литературных данных показывает, что изменения в значениях констант скоростей распада ДАК, наблюдаемые при замене одного растворителя другим, обусловлены влиянием клеточного эффекта на рекомбинацию образовавшихся радикалов.

При замене одного растворителя другим доля радикалов, успевающих рекомбинироваться в "клетке", будет меняться в зависимости от свойств растворителя (вязкость и сольватационная способность растворителя, скорость диффузии и т.д.). Известно, что влияние вязкости среды на скорость распада ДАК значительно: с увеличением вязкости она уменьшается. Также известно, что в эмульсионных системах скорость гомолиза ДАК уменьшается по сравнению с гомогенной системой. Причем с уменьшением размеров дискретных частиц уменьшение скорости гомолиза более существенно. Это, в основном, связано с влиянием свойств эмульсий на клеточный эффект.

Образовавшиеся $R^{\cdot}_{ДАК}$ радикалы более подвижны и сравнительно легко диффундируются в поверхностный слой капелек эмульсии или ПМЧ. Нами было показано, что молекулы АА наряду с молекулами эмульгатора могут находиться в поверхностном слое дискретных частиц (капелек эмульсии, ПМЧ). По всей вероятности там и протекает акт инциирования

$$R^{\cdot}_{ДАК} + M \rightarrow R_{ДАК}M^{\cdot}$$

Так как реакция гомолиза ДАК мало чувствительна к окружающей среде, то независимо от того, находятся молекулы ДАК в дискретной фазе или в сплошной, энергетические и кинетические характеристики его гомолиза практически будут одинаковыми. Однако, эффективность инициирования ДАК в дискретных частицах меньше, чем в гомогенной системе. Частицы $R_{ДАК}M^{\cdot}$ или $R_{ДАК}M_X^{\cdot}$ (олигомерные радикалы) по сравнению с $R_{ДАК}^{\cdot}$ более гидрофильны и вероятность их переноса в водную фазу более реальна. Этому будет способствовать и то, что молекулы адсорбционных слоев на дискретных частицах подвижны, и существует динамическое равновесие адсорбированных молекул в слое и в сплошной среде. Естественно, что число $R_{ДАК}^{\cdot}$ или $R_{ДАК}M^{\cdot}$ в поверхностном слое ограничено и, в основном, зависит от удельной поверхности дискретных частиц и природы молекул адсорбционного слоя. По-видимому, это и является основной причиной независимости $W_П$ от концентрации ДАК при

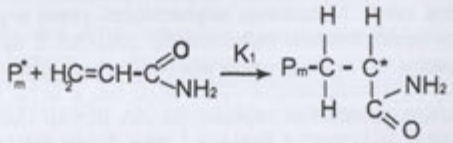
сравнительно высоких концентрациях последнего (рис. 7, кр. 3). Если независимость $W_П$ от концентрации ПК (рис.6, кр. 3) объясняется обрывом полимерных цепей через первичные $SO_4^{\cdot}$ радикалы, то в случае ДАК (рис. 7, кр. 3) это не уместно, так как радикалы $R_{ДАК}^{\cdot}$ и растущие цепи находятся в различных зонах (фазах).

Реакция роста цепи в основном будет протекать в водной фазе. Конечно, нельзя отрицать возможность реакции роста цепи в поверхностном слое дискретных частиц, хотя там концентрация молекул АА значительно мала.

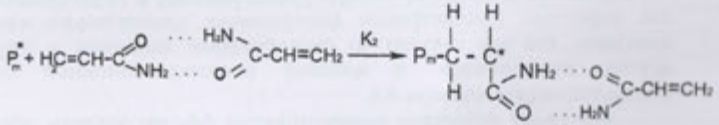
Для понимания механизма реакции роста полимеризации АА представим полимеризационную систему, где одновременно имеются мономерная и димерная формы АА.

Можно предполагать, что в акте инициирования будут участвовать и мономерная и димерная форма АА. Однако для кинетики процесса существенно их участие в реакции роста цепи.

Допустим реакция роста цепи между растущими радикалами ($P_m^{\cdot}$) с димерами и с мономерами протекает параллельно:



(9)



(10)

Т.к. реакционноспособность димера меньше, чем мономера, то $K_1 < K_2$. Скорости реакций (9) и (10) можно выразить

$$W_1 = K_1[P_m^{\cdot}][M]^2 \qquad (11)$$

$$W_2 = K_2[P_m^{\cdot}][M] \qquad (12)$$

Общая скорость процесса суммируется из (11) и (12)

$$W = W_1 + W_2 = K_1[P_m^{\cdot}][M]^2 + K_1[P_m^{\cdot}][M] \qquad (13)$$

Здесь можно рассмотреть два крайних случая: 1) когда [АА]<<0,7 моль/л, т.е. когда в системе практически отсутствуют димеры, тогда

$$W = K_2[P_m^{\cdot}][M] \qquad (14)$$

Отсюда следует, что порядок по мономеру равен 1, что установлено исследователями, в том числе и нами.

© National Library of Armenia

2) Когда [АА]>>0,7 моль/л, т.е. в системе превалируют димеры, тогда получаем

$$W = K_1[P_m^{\cdot}][M]^2 \qquad (15).$$

Из (15) следует, что порядок по АА равен 2. В практике при концентрациях АА>0,7 моль/л порядок по АА больше 1 и только в идеальном случае может достичь 2.

Таким образом, полученные значения порядка по АА>1 и изменение скорости полимеризации при концентрациях АА>1 моль/л объясняются согласно вышеприведенной кинетической схеме. Из (9) следует, что в макромолекулах ПАА могут существовать мономеры из димеров АА. В принципе они могут стать началом развития полимерной цепи, вследствие чего могут образоваться разветвленные полимерные структуры. Они могут быть также причиной образования частично сшитых полимерных структур. По-видимому, они и являются основными факторами, приводящими к уменьшению растворимости ПАА при сравнительно высоких концентрациях АА. Так, при концентрации АА=1,5 моль/л примерно 15% ПАА не растворяется в воде, а при 2,0 моль/л ~ 30%. Этим и можно объяснить наблюдавшийся гель эффект при сравнительно высоких концентрациях АА.

Не исключается также отрыв боковых мономерных молекул от полимерной цепи. Например, вероятность этого отрыва увеличивается под локальным воздействием выделенной энергии в процессе полимеризации. Тогда порядок по мономеру, в основном, не должен отличаться от 1. При гомогенной полимеризации АА в воде так и есть. При концентрациях АА до 2 моль/л сохраняется порядок по АА (n=1). Однако, в литературе есть данные, где n получается больше 1 при более высоких концентрациях АА. Это, по-видимому, связано с образованием более устойчивых димерных форм при высоких концентрациях АА в воде. Как следует из наших исследований, а также из литературных данных, в эмульсионных системах эта пороговая концентрация димеризации сравнительно меньше. Нами показано, что это связано со своеобразным влиянием и эмульгатора, и других компонентов, и добавок полимеризационной системы на самоассоциацию молекул АА.

Обсуждая механизм полимеризации АА, мы должны обратиться и к следующим фактам. Изменения механизма ЭП при сравнительно высоких концентрациях АА в литературе связывают с гель-эффектом, как следствие увеличения вязкости системы. Общеизвестно, что с ростом вязкости среды скорость полимеризации увеличивается и, в основном, связано с актом обрыва растущих цепей. Обычно с ростом вязкости среды $K_{об}$ уменьшается, а соотношение $\frac{K_p}{\sqrt{K_{об}}}$ увеличивается, вследствие чего увеличивается общая скорость полимеризации. С кинетической точки зрения изменение вязкости полимеризационной среды не должно привести к изменению механизма процесса полимеризации. Существующие в литературе мнения являются предположениями, не имеющими кинетической основы.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что межмолекулярные взаимодействия, существующие в системе вода-ПАВ-добавки, приводят к изменению физико-химических свойств системы, что отражается на кинетике и механизме полимеризации АА в эмульсиях.

2. Показано, что кинетика ЭП АА существенно зависит от природы ПАВ, стабилизатора эмульсии. ПАВ не участвуют в элементарных актах процесса полимеризации. Влияние ПАВ, в основном, связано с воздействием на равновесие мономер ↔ димер АА, а также на коллоидные свойства системы.

3. Показано, что Ле (стабилизатор эмульсии) играет двоякую роль в процессе полимеризации. Его влияние на кинетику процесса проявляется как в уменьшении межфазного натяжения, приводящего к ускорению процесса полимеризации, так и в деградационной передаче полимерной цепи, приводящей к замедлению процесса.

4. Установлено, что ПАА смещает равновесие 2АА ↔ $(AA)_2$ вправо, что должно привести к замедлению процесса полимеризации. Однако, присутствие ПАА в полимеризационной системе ускоряет процесс полимеризации, что, в основном, связано с увеличением вязкости системы.

© National Library of Armenia

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Бейлерян Н.М., Григорян Дж.Д., Григорян В.В., Григорян М.В., Апоян С.А., Арутюнян Р.С. Закономерности полимеризации некоторых водорастворимых мономеров в обратных эмульсиях, стабилизированных лецитином. Тезисы докладов "Ениколоповские чтения" 2001, Ереван, С.31.

2. Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Д., Симонян Г.С., Апоян С.А., Григорян В.В., Григорян М.В., Бейлерян Н.М. Распреление некоторых водорастворимых мономеров в водно-толуольной системе и их влияние на ряд физикохимических свойств системы. //Журнал физической химии, 2002, Т.76, N5, С.846-859.

3. Чшмаритян Дж.Г., Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Д., Арутюнян Л.Р., Григорян М.В., Бейлерян Н.М. Влияние природы эмульгатора на кинетику полимеризации акриламида в прямых эмульсиях. Инициатор ДАК. //Физико-химия полимеров (сборник научных трудов), Тверь, 2002, Вып.8, С.195-200.

4. Beylerian N.M., Grigoryan M.V., Grigoryan J.D., Harutynyan R.S. Chain initiation mechanism of AA polymerization in direct and inverse emulsions. //Oxidation Communications, 2002, V.25, N3, P.395-405.

5. Чшмаритян Дж.Г., Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Кинетические закономерности полимеризации акриламида в эмульсиях, стабилизированных неионным эмульгатором ОС-20. //Ինֆորմացիոն տեխնոլոգիաներ և կառավարում, 2003, N3, էջ 161-166.

6. Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Чшмаритян Дж.Г., Симонян Г.С., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Межмолекулярные взаимодействия в системе вода-акриламид-ПАВ. //Журнал физической химии, 2004, Т.78, N4, С.651-654.

7. Чшмаритян Дж.Г., Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Кинетические закономерности полимеризации акриламида в прямых эмульсиях, стабилизированных ионными эмульгаторами. //Физико-химия полимеров (сборник научных трудов), Тверь, 2004, Вып.10, С.213-215.

8. Գրիգորյան Մ.Վ. Պոլիակրիլամիդի ազդեցությունը ակրիլամիդի պոլիմերման կինետիկայի վրա: //Ինֆորմացիոն տեխնոլոգիաներ և կառավարում, 2004, N3, էջ 85-88.

9. Григорян М.В., Чшмаритян Дж.Г., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Кинетика полимеризации акриламида в обратной эмульсии, стабилизированной лецитином, инициатор-ДАК. //Физико-химия полимеров (сборник научных трудов), Тверь, 2005, Вып.11, С.252-255.

10. Чшмаритян Дж.Г., Сардарян Ш.А., Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. Кинетика инициированной динитрилазоизомасляной кислоты полимеризации акриламида в прямых эмульсиях, стабилизированных анионным эмульгатором. //Физико-химия полимеров (сборник научных трудов), Тверь, 2006, Вып.12, С.247-253.

11. J.D.Grigorian, M.V.Grigorian, J.H.Chshmaritian, R.S.Harutunian, N.M.Beylerian. Acrylamide emulsion polymerization kinetics dependence on radicals generation loci. //Oxidation Communications. 2006. V.29. N2. P.427-442.

© National Library of Armenia

ՄԱՐԻՆԵ ՎԱՆԻԱՅԻ ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների ազդեցությունը էմուլսիաներում ակրիլամիդի ռադիկալային պոլիմերման կինետիկ օրինաչափությունների վրա

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Ատենախոսությունում ուսումնասիրվել է էմուլսային համակարգում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների ազդեցությունը ակրիլամիդի (ԱԱ) պոլիմերման կինետիկայի և մեխանիզմի, ինչպես նաև ստացվող պոլիակրիլամիդի (ՊԱԱ-ի) մոլեկուլային բնութագրի վրա:

Որպես էմուլսիայի կայունացուցիչ օգտագործվել են տարբեր բնույթի մակերևութային ակտիվ նյութեր (ՄԱՆ)՝ ոչիոնային պոլիօքսիէթիլենացված հեքսադեկանոլ (ՕՀ-20), անիոնային նատրումի պենտադեցիլ սուլֆոնատ (Ե-30), կատիոնային դոդեցիլերեքմեթիլ ամոնիում բրոմիդ (ԴՏԱԲ), ցետիլպիրիդինի բրոմիդ (ՑՊԲ) և կենսաբանական ծագում ունեցող լեցիտին (Լե): Որպես հարուցիչ օգտագործվել է ջրալուծ կալիումի պերսուլֆատը (ԿՊ) և յուղալուծ ազոբիզոբուտիրոնիտրիլը (ԱԻԲՆ), յուղային ֆազը՝ տոլուոլ:

Էմուլսային համակարգում գոյություն ունեցող միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները ուսումնասիրվել են տարբեր ֆիզիկաքիմիական եղանակներով (մածուցիկաչափություն, էլեկտրահաղորդականություն, խտաչափություն, մակերևութային լարվածության բշտիկաչափական եղանակ, մոլեկուլային սպեկտրային եղանակներ (Ում, Իկ, ԷՊՌ) :

Պոլիմերման կինետիկան ուսումնասիրվել է ծավալաչափական եղանակով:

Ստացվել է, որ ջուր-ՄԱՆ-հավելույթ համակարգում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները բերում են համակարգի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների փոփոխմանը, որն անդրադառնում է էմուլսիաներում ԱԱ պոլիմերման կինետիկայի և մեխանիզմի վրա:

Ցույց է տրված, որ էմուլսիայում ԱԱ պոլիմերման կինետիկան էապես կախված է ՄԱՆ-ի բնույթից: ՄԱՆ-երը չեն մասնակցում պոլիմերման տարրական ակտերին: Դրանց ազդեցությունը հիմնականում կապված է ԱԱ-ի մոնոմերային և դիմերային ձևերի միջև եղած հավասարակշռության, ինչպես նաև համակարգի կոլոիդ հատկությունների վրա ունեցած ազդեցությամբ:

Ցույց է տրված, որ պոլիմերման գործընթացում Լե-ը ունի երկակի դեր: Դա արտահայտվում է ինչպես միջֆազային լարվածության փոքրացումով, որը բերում է ռեակցիայի արագության մեծացմանը, այնպես էլ պոլիմերման շղթայի դեգրադացիոն փոխանցումով, որի հետևանքով արագությունը նվազում է:

Պարզված է, որ ՊԱԱ տեղաշարժում է 2ԱԱ↔ $(ԱԱ)_2$ հավասարակշռությունը դեպի աջ, որը պետք է բերեր պոլիմերման արագության նվազմանը: Սակայն ՊԱԱ-ի ներկայությամբ պոլիմերման գործընթացի արագությունը մեծանում է, որը, հիմնականում, կապված է համակարգի մածուցիկության մեծացման հետ:

Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս ՄԱՆ-ի և հավելույթների ճիշտ ընտրությամբ նպատակաուղղված կարգավորել ինչպես ԱԱ-ի պոլիմերման կինետիկան, այնպես էլ ստացվող պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածը: Կատարված ուսումնասիրությունները թույլ են տալիս առաջարկել ԱԱ պոլիմերման բաղադրատոմս, ըստ որի պոլիմերման մեծ արագությամբ կարելի է ստանալ համեմատաբար բարձրամոլեկուլային ջրալուծ կամ մասնակի կարված ՊԱԱ:

15.05.2014

© National Library of Armenia

© National Library of Armenia