

# بررسی سینتیک پلیمر شدن آکریل آمید در محیط آبی با سیستم اکسایشی - کاهش‌ی پتاسیم فرات گلیسین

Kinetic Study of Acrylamide Polymerization by an Oxidation-Reduction System of Potassium Ferrate /Glycine in Aqueous Medium

علی اکبر میرزائی، تقی تقی‌زاده، علی اکبر انتظامی  
دانشگاه تبریز - دانشکده شیمی - آزمایشگاه شیمی پلیمر

واژه‌های کلیدی

آکریل آمید، پلیمر شدن، سینتیک، پتاسیم فرات - گلیسین، اکسایش - کاهش

چکیده

سینتیک پلیمر شدن آکریل آمید با سیستم اکسایشی - کاهش پتاسیم فرات - گلیسین در اتمسفر نیتروژن، در دمای  $35 \pm 0.3^\circ\text{C}$  و در حلال آب - دی متیل فرمامید به نسبت ۵٪ حجمی مورد بررسی قرار گرفته است. درصد تبدیل مونومر به پلیمر برای غلظت‌های مختلف مونومر، فرات و گلیسین تعیین و با استفاده از طیف نورسنج فرابنفش، انرژی فعالسازگی کلی برای دماهای  $30^\circ\text{C}$  تا  $50^\circ\text{C}$  محاسبه شده است. تغییرات سرعت واکنش پلیمر شدن نسبت به غلظت‌های مونومر، گلیسین و فرات و نیز مکانیسم کلی واکنش پلیمر شدن بررسی گردیده است.

مقدمه

از آنجا که پلیمرها و کوپلیمرهای آکریل آمید در صنایع مختلف کاربرد فراوانی دارند، پژوهش‌های مستمری در مراکز پژوهشی و صنعتی جهان در این زمینه انجام می‌گیرد. روش‌های تجربی گوناگونی جهت مطالعه سینتیک واکنش‌های پلیمر شدن آکریل آمید مورد استفاده قرار گرفته است که از آن جمله تجزیه وزنی [1]، برم سنجی [2]، پلاروگرافی [3]، انبساط سنجی dilatometry [4] روش طیف نورسنجی [5] را می‌توان نام برد. در این بررسی‌های سینتیکی در حضور کاتالیزور سیستم اکسایش - کاهش، درجه واکنش نسبت به مونومر، سیستم اکسایش - کاهش و انرژی فعالسازگی محاسبه و با استفاده از داده‌های سینتیکی برای این واکنش مکانیسمی پیشنهاد شده است [6-10].

تجربی

آکریل آمید دوبار به وسیله متانول متبلور و در خلأ خشک می‌شود. پتاسیم فرات با روش شریر (J.M. Schreyer) و همکارانش تهیه می‌گردد [11]. گلیسین بدون خالص سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. آب مورد

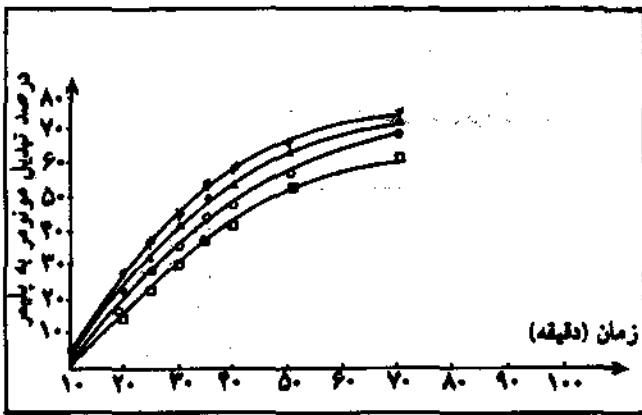
مصرف دوبار بر روی پتاسیم پرمنگنات تقطیر می‌شود و دی‌متیل فرمامید پس از تقطیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقادیر محاسبه شده‌ای از آکریل آمید و گلیسین به همراه حلال آب - DMF (به نسبت حجمی ۱۰۰:۵) به یک بالون سه دهانه ۵۰ ml مجهز به یک همزن الکتریکی، آمپول برم و لوله‌های ورودی و خروجی گاز نیتروژن مستقر شده و با افزایش سولفوریک اسید غلیظ pH محیط در ۲/۵ تنظیم می‌شود. در این مرحله حجم کلی محلول ۲۵ ml است. برای محافظت ظرف واکنش از نور، سطح خارجی آن پوشانده می‌شود سپس بالون در ترموستاتی قرار می‌گیرد که دمای آن در  $35 \pm 0.1^\circ\text{C}$  تنظیم شده است.

محتویات ظرف واکنش با عبور گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی می‌شود. سپس به وسیله آمپول برم وزن معینی از محلول پتاسیم فرات به ظرف واکنش منتقل می‌شود. در فاصله‌های زمانی معین ۱ ml از محلول واکنش به ۵ml متانول یخی اضافه می‌شود. در این شرایط واکنش متوقف شده و پلیمر رسوب می‌کند. پلیمر به طور کمی به وسیله سانتریفوژ از محلول جدا شده جذب محلول با دستگاه طیف نورسنج ماورای بنفش در  $\lambda_{max} = 260\text{ nm}$  اندازه‌گیری می‌شود و از روی منحنی درجه بندی مربوط، غلظت مونومر باقیمانده در ظرف مشخص می‌گردد.

برای به دست آوردن منحنی‌های درجه بندی، ابتدا محلول‌های واکنش با وزن‌ها و حجم‌های مشخصی از معرف‌ها در شرایط آزمایش تهیه می‌شود و برای تهیه محلول‌های استاندارد و نیز تنظیم جذب صفر دستگاه مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تهیه محلول‌های استاندارد، مقادیر مشخصی از مونومر وزن شده و به وسیله محلول‌های پیش گفته به حجم مشخص رسانده می‌شود و با اندازه‌گیری جذب این محلول‌ها در طول موج

key words: acrylamide, polymerization, kinetics, potassium ferrate/ glycine, oxidation-reduction

۲۶۰ nm منحنیهای درجه بندی رسم می گردد. نمونه ای از این منحنیها در شکل ۱ نشان داده شده است. درصد خلوص پتاسیم فرات با استفاده از روش شریر تعیین می شود [12]. دستگاه طیف سنج ماورای بنفش مورد استفاده U. V-12002 Shimadzu است.



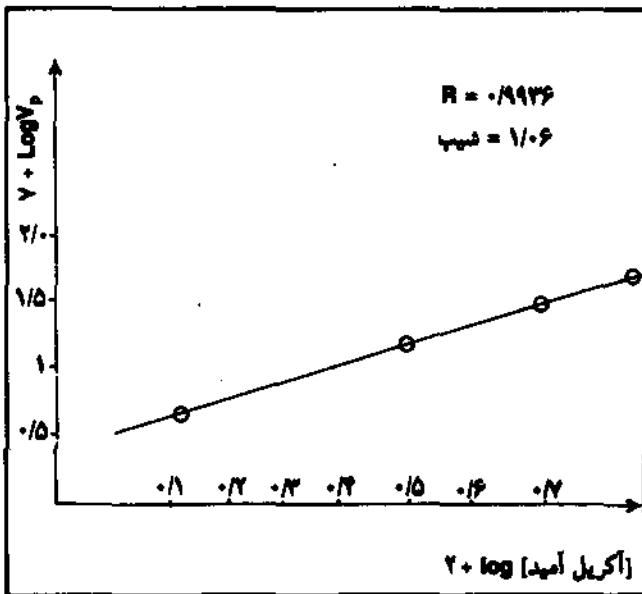
شکل ۲ - بستگی سرعت واکنش به غلظت مونومر در غلظتهای ثابت  
 $[K_2FeO_4] = 8 \times 10^{-2} M$ ,  $[K_2S_2O_8] = 2 \times 10^{-6} M$  (○) و  $0.015 M$  (□)  
 $0.030 M$  (\*),  $0.045 M$  (Δ),  $0.060 M$  (◇)

زیر است:

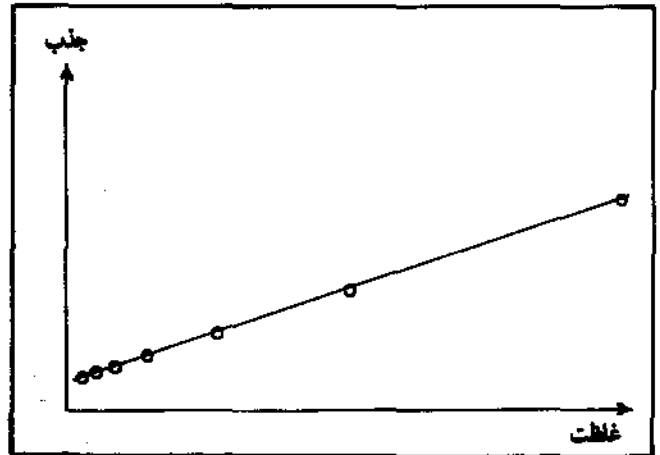
$$V_p = K[M]^\alpha$$

بعد از لگاریتم گیری از معادله، لگاریتم  $V_p$  برحسب  $\log[M]$  رسم می شود. خط راستی به دست می آید که شیب آن درجه واکنش نسبت به غلظت مونومر ( $\alpha$ ) است. داده های تجربی در جدول ۱ و شکل ۳ ارائه شده است. مقدار  $\alpha$  به دست آمده برابر با  $1/0.6$  است.

بستگی سرعت پلیمر شدن به غلظت پتاسیم فرات در غلظتهای ثابتی از مونومر و گلیسین مورد مطالعه قرار گرفته و داده های تجربی در شکل ۲ ارائه گردیده است. با استفاده از معادله ۱ تغییرات  $\log V_p$  برحسب  $\log [K_2FeO_4]$  رسم شده است. شیب خط راستی که به دست می آید درجه واکنش نسبت به غلظت پتاسیم فرات ( $\beta$ ) است. داده های تجربی در جدول ۲



شکل ۳ - منحنی تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت مونومر



شکل ۱ - نمونه ای از منحنیهای درجه بندی مورد استفاده در بررسیهای سینتیکی آکریل آمید با سیستم اکسایش - کاهش پتاسیم فرات - گلیسین به روش طیف - نورسنجی

نتایج و بحث

آکریل آمید در حضور سیستم اکسایش - کاهش پتاسیم فرات - گلیسین در مخلوط حلال آب - DMF (نسبت حجمی ۵:۱۰۰) در دمای  $50 \pm 0.1^\circ C$  در  $25 \pm 0.1$  در اتمسفر نیتروژن پلیمر می شود. برای بررسی سینتیک این واکنش از روش طیف نورسنجی ماورای بنفش استفاده شده و با به کارگیری منحنیهای استاندارد و درجه بندی، گستره غلظت مونومر  $10^{-5}$  تا  $7/5 \times 10^{-2} mol/l$  تعیین شده است که در این گستره، تغییرات غلظت مونومر خطی است. پتاسیم فرات اکسنده بسیار قوی است و در آب به خوبی حل می شود و به رنگ قرمز خونی درمی آید. با اضافه کردن آکریل آمید به محیط واکنش محلول زرد رنگ می شود که نمایانگر تبدیل  $Fe^{2+}$  به  $Fe^{3+}$  است. سپس  $Fe^{2+}$  با گلیسین موجود در محیط، واکنش می دهد و رادیکالی تشکیل می شود. این رادیکال آزاد، آکریل آمید را پلیمر می کند. برای درک کامل نقش آغازگر (پتاسیم فرات) و فعال کننده (گلیسین)، سینتیک واکنش پلیمر شدن مورد مطالعه قرار می گیرد. ابتدا سرعت پلیمر شدن آکریل آمید برحسب تغییرات غلظت مونومر در غلظتهای ثابتی از پتاسیم فرات و گلیسین، در  $pH = 2/5$  و دمای  $50 \pm 0.1^\circ C$  بررسی می شود. شکل ۲ منحنی تغییرات درصد تبدیل مونومر به پلیمر را نشان می دهد.

معادله کلی سرعت واکنش به شکل زیر فرض می شود:

$$V_p = K[M]^\alpha [K_2FeO_4]^\beta [گلیسین]^\gamma \quad (1)$$

در شرایطی که غلظت پتاسیم فرات و گلیسین ثابت باشد، معادله به شکل

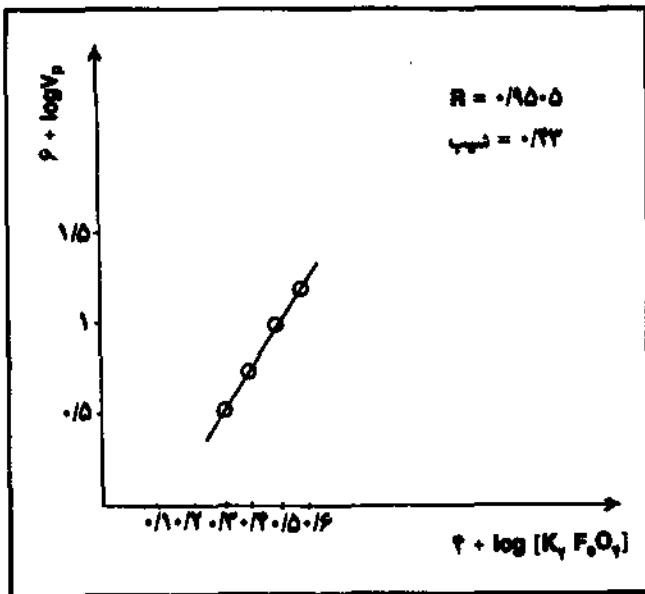
غلظت مونومر، مول بر لیتر (M)	متوسط سرعت پلیمر شدن (Vp) mol M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
۰/۰۱۵	۶/۸۲ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۰/۰۳۰	۱/۵۲ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۰/۰۴۵	۲/۲۸ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۰/۰۶۰	۲/۸۵ × ۱۰ <sup>-۶</sup>

و شکل ۵ خلاصه شده است. مقدار R برابر با ۰/۲۳ است.

جدول ۲ - متوسط سرعت پلیمر شدن برای غلظتهای مختلف پتاسیم فرات

مول بر لیتر [K <sub>۲</sub> F <sub>۲</sub> O <sub>۶</sub> ]	متوسط سرعت پلیمر شدن (Vp) mol M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
۶/۱ × ۱۰ <sup>-۴</sup>	۲/۰ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۸/۱ × ۱۰ <sup>-۴</sup>	۲/۶۳ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۱/۲ × ۱۰ <sup>-۳</sup>	۲/۷ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۱/۶۲ × ۱۰ <sup>-۳</sup>	۲/۲۵ × ۱۰ <sup>-۶</sup>

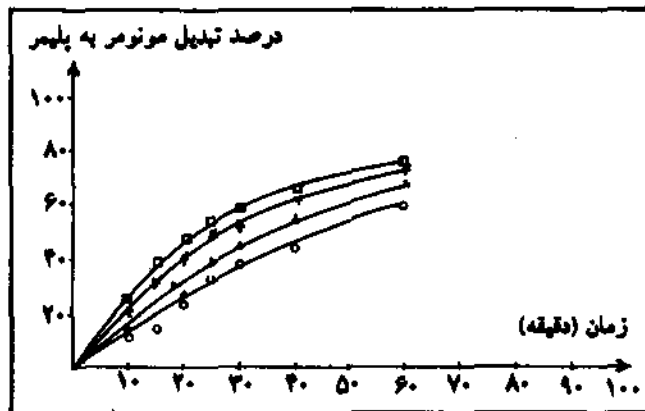
بستگی سرعت پلیمر شدن به غلظت گلیسین نیز در غلظتهای ثابتی از مونومر و پتاسیم فرات مورد بررسی قرار گرفته و داده‌های تجربی در شکل ۶ ارائه گردیده است. با استفاده از معادله ۱، تغییرات log Vp برحسب [گلیسین] رسم شده است، که شیب خط راست به دست آمده،



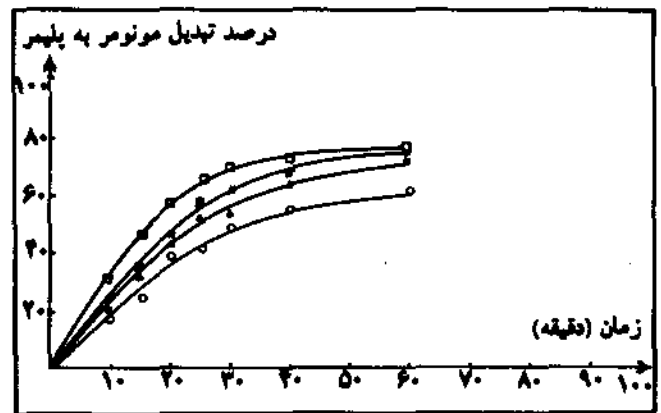
شکل ۵ - منحنی تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت پتاسیم فرات درجه واکنش نسبت به غلظت گلیسین (۶) می‌باشد. داده‌های تجربی در جدول ۳ و شکل ۷ خلاصه شده است. مقدار ۶ به دست آمده برابر ۰/۵۳ است.

جدول ۳ - متوسط سرعت پلیمر شدن برای غلظتهای مختلف گلیسین

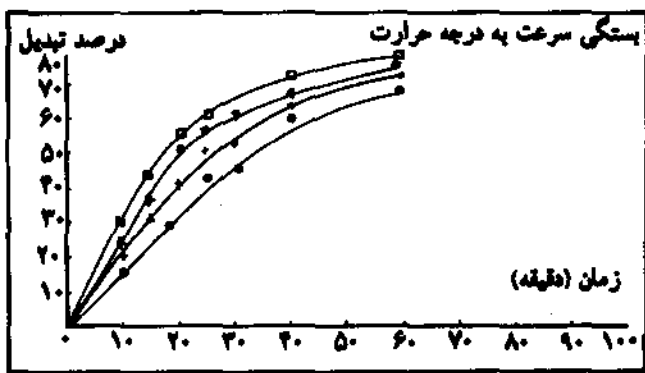
مول بر لیتر [گلیسین]	متوسط سرعت پلیمر شدن (Vp) mol M <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
۱/۰ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۱/۷۵ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۱/۵ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۲/۰۶ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۲ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۲/۲۸ × ۱۰ <sup>-۶</sup>
۲/۵ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۲/۸۰ × ۱۰ <sup>-۶</sup>



شکل ۶ - بستگی سرعت واکنش به غلظت پتاسیم فرات در غلظتهای ثابت [گلیسین] = ۰/۰۲۵M و [آکریل آمید] = ۲/۰ × ۱۰<sup>-۲</sup>M  
 [M] = ۰/۰۲۵M و [K<sub>۲</sub>F<sub>۲</sub>O<sub>۶</sub>] = ۸/۱ × ۱۰<sup>-۴</sup>M  
 ۲/۵ × ۱۰<sup>-۲</sup>M (□) ۲/۰ × ۱۰<sup>-۲</sup>M (\*) و ۱/۵ × ۱۰<sup>-۲</sup>M (Δ) و ۱/۰ × ۱۰<sup>-۲</sup>M (○)



شکل ۴ - بستگی سرعت واکنش به غلظت پتاسیم فرات در غلظتهای ثابت  
 [گلیسین] = ۲/۰ × ۱۰<sup>-۲</sup>M و [آکریل آمید] = ۰/۰۲۵M  
 (○) ۶/۱ × ۱۰<sup>-۴</sup>M (Δ) و ۸/۱ × ۱۰<sup>-۴</sup>M (\*) و ۱/۲ × ۱۰<sup>-۳</sup>M (□)  
 ۱/۶۲ × ۱۰<sup>-۳</sup>M

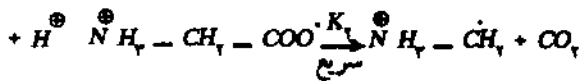
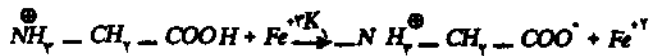
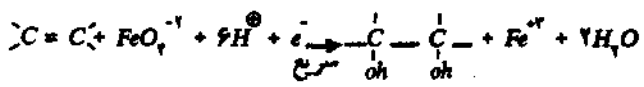


شکل ۸- بستگی سرعت واکنش پلیمر شدن به درجه حرارت در غلظتهای ثابتی از:

$$[K_2FeO_4] = 1/1 \times 10^{-3} M, [گلیسین] = 2/10 \times 10^{-2} M$$

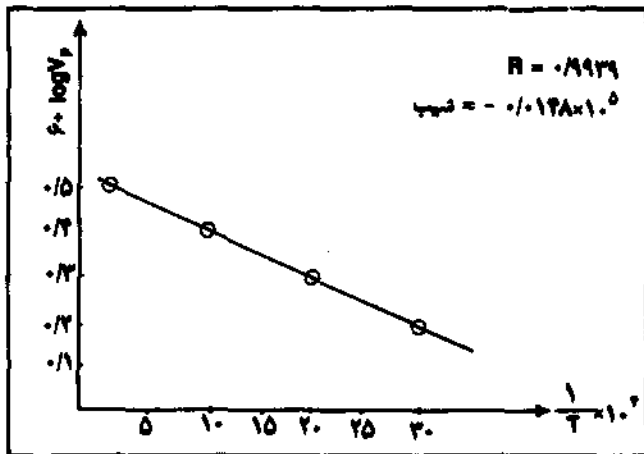
$$[مونومر] = 0/025 M$$

$$25^\circ (\square), 30^\circ (\circ), 35^\circ (\triangle), 40^\circ (\diamond)$$

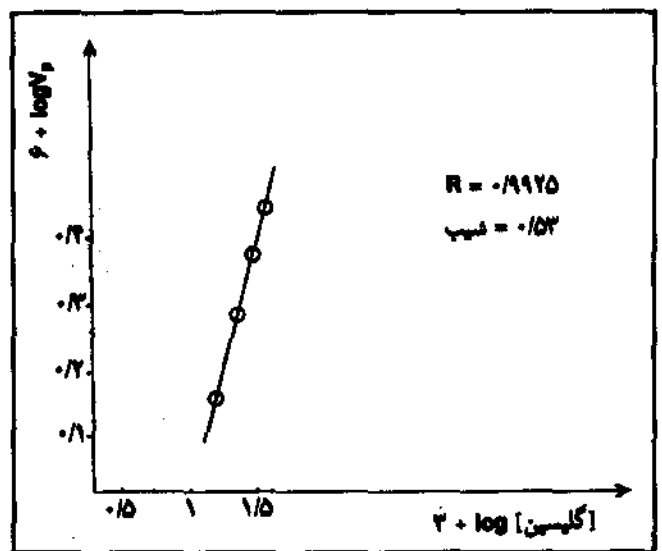


واکنش پلیمر شدن با احتمال بیشتر با رادیکالهای آزاد  $CH_2^{\oplus}$  آغاز می شود.

توان ۰/۱۵ سرعت پلیمر شدن به غلظت پتاسیم فرات مبین این است که احتمال مداخله یون فلز در مرحله پایانی وجود ندارد، بنابراین فرایند پایانی دو مولکولی است. توان ۰/۱۵ سرعت پلیمر شدن به غلظت پتاسیم فرات (آغازگر) به وسیله پژوهشگران دیگری که با مونومرهای وینیلی با پتاسیم پرمنگنات کار کرده اند گزارش شده است و مرحله پایانی دو



شکل ۹- منحنی تعیین انرژی فعالسازای واکنش پلیمر شدن



شکل ۷- منحنی تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت گلیسین

بستگی سرعت پلیمر شدن به دما در غلظتهای ثابتی از مونومر، پتاسیم فرات و گلیسین مورد مطالعه قرار گرفته و داده های تجربی در شکل ۸ ارائه شده است. انرژی فعالسازای واکنش پلیمر شدن با استفاده از معادله آرنیوس تعیین می شود. با رسم تغییرات  $\log V_p$  بر حسب  $1/T$  خط راستی به دست می آید که شیب آن برابر  $E_a/2.303R$  می باشد. داده های تجربی در جدول ۴ و شکل ۹ خلاصه شده است. مقدار  $E_a$  محاسبه شده برابر  $28/2$  کیلوژول بر مول است.

مکانیسم واکنش پلیمر شدن آکریل آمید در حضور سیستم اکسایش - کاهش پتاسیم فرات - گلیسین و محیط اسیدی را می توان با استفاده از داده های سینتیکی به شکل زیر پیشنهاد کرد:

تشکیل رادیکالهای آزاد در حضور سیستم پتاسیم فرات - گلیسین، ابتدا پتاسیم فرات با آکریل آمید واکنش داده و یونهای  $Fe^{2+}$  در محیط تولید می کند (رنگ قرمز خوبی  $FeO_4^{2-}$  به زرد کم رنگ  $Fe^{2+}$  تبدیل می شود). سپس  $Fe^{2+}$  با گلیسین پروتون دار، رادیکالهای آزاد بر طبق واکنشهای زیر تشکیل می دهد:

جدول ۴- متوسط سرعت پلیمر شدن در دماهای مختلف

درجه حرارت (°K)	(متوسط سرعت پلیمر شدن) $V_p$ $mol lit^{-1} min^{-1}$
۳۰-۳۱/۱۵	$2/07 \times 10^{-6}$
۳۰-۳۱/۱۵	$2/62 \times 10^{-6}$
۳۱-۳۲/۱۵	$3/00 \times 10^{-6}$
۳۱-۳۲/۱۵	$2/107 \times 10^{-6}$

# REFERENCES

- [1] Sugimura. T.; Yasumoto. N. and Minovra. Y.; J. Polym. Sci. m A3, 2935 (1965).
- [2] Misra. G. S; Narain. H.; Makromol. Chem. 113, 85 (1968).
- [3] Macwilliams. D. C.; Kaufman. D. C. and Waling. B. F. Anal. Chem. 37, 1546 (1965).
- [4] Gromov. V. F.; Osmanov. T. O.; Khomikovskii. P. M. and Abkim. A. D. Eur. Polym. J. Vol. 16, 803 - 808 (1980).
- [5] Boite. M.; Troquet. M. Eur. Polym. J., 25(9), 905 - 909 (1989).
- [6] Gupta. K. C.; Verma. M. and Behari. K. Macromolecules, Vol. 19, No. 3, 1986.
- [7] Behari. K.; Gupta. K. C.; Verma. M.; Angew. M. Macromol. Chem. 67, 130, 1985.
- [8] Misra. G. S.; Rebecklow. J. J. Macromol. Chem. 175, 3117, 1974.
- [9] Misra. G. S.; Bajpai. U. D. J. Macromol. Sci. A - 13 (8), 1135 (1979).
- [10] Konar. R. S.; Palit. S. R. J. Polym. Sci. Part A, 2, 1731, 1964.
- [11] Schreyer, J. M. Thesis. Oregon State College, 1948.
- [12] Schreyer. J. M. Thompson, And Ockerman: Anal. Chem. 22, 1426 (1950).
- [13] Gopalan. A.; Paulagan. S; Baidyanathan. S.; Venkatas. K. and Subbaratnan. N. R. Eur. Polym. J. Vol. 20, No. 10, 971 - 973, 1984.
- [14] Kurenkov. V. F.; Trifoneova. M. N and Myagchenk. V. A. Eur. Polym. J. Vol. 23, No. 9, 658 - 688, 1987.

## Herbert Morawetz

## هربرت مورواتز

هربرت مورواتز در سال ۱۹۱۵ در پراگ به دنیا آمد. او تحصیل در رشته مهندسی شیمی را در دانشگاه تورنتو با دریافت یک مدرک M.A.Sc. در سال ۱۹۴۴ به پایان رسانید. سال بعد به امریکا رفت و تا سال ۱۹۴۹ به عنوان یک شیمی‌دان پژوهشگر برای شرکت با کلیت کار کرد. وی در سال ۱۹۵۰ دکترای شیمی را از انستیتوی پلی تکنیک بروکلین به دست آورد. از سال ۱۹۷۱ تا ۱۹۸۱ مدیر مؤسسه پژوهشی پلیمر بود و در سال ۱۹۸۱ به استادی پلی تکنیک دست یافت.

نشریات و نوشته‌های علمی دکتر مورواتز به بحث دربارهٔ مسائلی گوناگونی در شیمی فیزیک پلیمرها، به ویژه رفتار الکترولیت‌های پلیمری، تجمع مولکولی، پلیمر شدن در حالت بلوری، واکنش پذیری پلیمرها، سازگاری و سرعت انتقال صورت‌بندی پلیمرها و ترکیبهای با وزن مولکولی پایین مشابه آنها می‌پردازد. در سال ۱۹۶۵ کتابی با عنوان «درست مولکولها در محلول» را چاپ کرد و نسخه اصلاح شده آن کتاب دوباره در سال ۱۹۷۵ به چاپ رسید. از کتابهای دیگر وی می‌توان به «پلیمرها - مبانی و رشد یک علم» اشاره کرد.

Polymers - The Origins and Growth of a Science (1985)

منبع:

مولکولی را تأیید کرده‌اند [13, 14].

سرعت تشکیل رادیکال آزاد  $\dot{N}H_p - \dot{C}H_p$  به صورت زیر است:

$$\frac{d}{dt} [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p] = K_p [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COO] - K_t [M]$$

$$[\dot{N}H_p - \dot{C}H_p]$$

با برقراری حالت تقریباً ایستا:

$$\frac{d}{dt} [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p] = 0$$

$$K_p [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COO] - K_t [M] [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p] = 0$$

بنابراین:

$$[\dot{N}H_p - \dot{C}H_p] = \frac{K_p [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COO]}{K_t [M]} \quad (1)$$

سرعت تشکیل رادیکال آزاد  $\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COO$  به صورت زیر

است:

$$\frac{d}{dt} [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COO] = K_p [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COOH] [Fe^{+2}]$$

$$- K_p [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COO]$$

با برقراری حالت تقریباً ایستا:

$$\frac{d}{dt} [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COO] = 0$$

بنابراین:

$$[\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COO] = \frac{K_p [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COOH] [Fe^{+2}]}{K_t}$$

با قرار دادن این مقدار در معادله (۱) خواهیم داشت:

$$[\dot{N}H_p - \dot{C}H_p] = \frac{K_p [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COOH] [Fe^{+2}]}{K_t [M]}$$

با فرض حالت تقریباً ایستا معادله کلی سرعت پلیمر شدن به قرار زیر

است:

$$V_p = \frac{K_p}{K_t^{1/2}} \cdot K_p^{1/2} [M] [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COOH]^{1/2} [Fe^{+2}]^{1/2}$$

از آنجا که یون فرات بسیار سریع روی پیوند دوگانه اثر می‌کند، غلظت

پتاسیم فرات برابر غلظت یون فریک می‌شود ( $[K_p Fe_p] = [Fe^{+2}]$ )

در نتیجه:

$$V_p = \frac{K_p}{K_t^{1/2}} \cdot K_p^{1/2} [M] [\dot{N}H_p - \dot{C}H_p - COOH]^{1/2} [K_p Fe_p]^{1/2}$$

خواهد شد که این معادله با نتایج تجربی به دست آمده کاملاً توافق دارد.

