

**НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА**

***В. Г. Алдошин, М. Н. Савицкая, С. Я. Френкель***

**Получение полиакриламида**

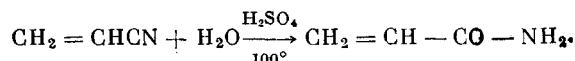
За последние годы полиакриламид получил широкое распространение в качестве коагулянта и высокоэффективного структурообразователя почвы. Однако при контроле качества технического продукта, в частности при оценке его молекулярного веса, возникают некоторые осложнения, связанные со специфическими особенностями поведения полиакриламида в водном растворе. По имеющимся данным [1, 2] в подобных условиях полиакриламид сравнительно неустойчив в результате постепенного гидролиза до аммониевой соли поликарболовой кислоты. Появление ионогенных групп приводит к превращению поликарболового в полиэлектролит, а это, в свою очередь, осложняет стандартные процедуры для определения молекулярного веса. С другой стороны, по-видимому, появление этих групп играет существенную роль при использовании поликарболового в качестве структурообразователя.

Целью настоящего исследования было выяснение некоторых специфических свойств поликарболового в растворе, проявляющихся при изменениях молекулярного веса доступными для фабричной лаборатории методами, в частности вискозиметрией.

Описываемый ниже образец поликарболового был получен окисительно-восстановительной полимеризацией акриламида в водной фазе [1]. В качестве окислителя применяли персульфат калия, а в качестве восстановителей — гидросульфит натрия и триэтаноламин, в концентрациях соответственно 0,5, 0,14 и 0,25 % по отношению к мономеру. Полимеризацию 7 %-ного водного раствора акриламида проводили в течение 12 час. при 50—60°. Полученный полимер переосаждали ацетоном.

При желании получить высокомолекулярный продукт особое внимание следует уделить тщательной очистке мономера — акриламида. Как было показано ранее [1], мономер необходимой степени чистоты получают пропусканием его через ионообменники.

Мономер получался нами при омылении акрилонитрила 84,5 %-ной серной кислотой в присутствии ингибитора полимеризации (следы меди). При этом происходит следующая реакция [2]:



За счет более глубокого омыления в процессе этой реакции образуется некоторое количество акриловой кислоты, выход которой зависит от длительности процесса и концентрации серной кислоты.

Очистку мономера проводили на анионите ЭДЭ-10; серную и акриловую кислоты сорбировали смолой, а акриламид проходил в фильтрат и содержал следы сернокислой меди. От этих следов освобождались во второй фильтрацией через катионит КБ-4. Концентрацию мономера в фильтрате определяли рефрактометрически.

### Экспериментальная часть

Как известно, число растворителей для полиакриламида весьма ограничено. Мы проводили измерения в чистой воде, формамиде и 10%-ном растворе NaCl.

Характеристическую вязкость измеряли в стандартном оствальдовском вискозиметре при 20° и градиенте скорости 3000  $\text{сек}^{-1}$ . Полученные абсолютные значения  $[\eta]$  позволяют ожидать некоторую зависимость этой величины от градиента скорости, однако соответствующая поправка не должна превышать 10%, что подтверждается сопоставлением значений молекулярного веса, полученных различными способами (см. табл. 1).

Таблица 1

Основные характеристики полиакриламида

Растворитель	$\partial n/\partial c$	$[\eta]$ , $\frac{\partial \eta}{\partial c}$	$S_e$ , единицы Сvedberga	$\langle h^2 \rangle^{1/2}$ , Å	$\bar{M}$	[Z]
Формамид	0,063	3,6	—	2040	$5,2 \cdot 10^6$	2,74
Дист. вода	0,167	18,6 <sup>1</sup>	—	3460 <sup>2</sup>	—	6,1
10%-ный рас- твор NaCl	—	3,7	12,5	2060 <sup>2</sup>	$5,8 \cdot 10^6$ $(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^6$	—

<sup>1</sup> Рассчитано по Фуоссу и Штрауссу [8]. <sup>2</sup> По  $[\eta]$  в предположении (см. ниже), что  $\Phi = 2,1 \cdot 10^{-1}$ .

Интенсивность и асимметрию рассеяния света (при 45 и 135°) измеряли на визуальном нефелометре дебаевского типа с фотометром Пульфриха, 8-угольной кюветой и призмами полного внутреннего отражения [3].

Седиментационные коэффициенты  $s$  определяли в масляной ультрацентрифуге Сведберга при 50 000 об/мин. При помощи обычных поправок [4] измерения приводили к 20° и чистой воде. Эти измерения проводили только в водных растворах ввиду близости плотностей полиакриламида и формамида.

Парциальный удельный объем  $v$  полиакриламида определяли в водном растворе при помощи стандартной пикнометрической процедуры [4] при четырех различных концентрациях. В пределах весовых долей полимера от 0,002 до 0,015  $v$  не зависит от концентрации и равняется  $0,863 \pm 0,005$ . При экстраполяциях к 20° принимали [4], что  $\partial v/\partial T = 0,0005 \text{ см}^3/\text{г}$  на градус.

Результаты измерений в формамиде. Представлялось маловероятным, что в этом растворителе могут проявиться какие-либо аномалии, так как, во-первых, ионогенные группы полимера не должны быть сколь-нибудь заметным образом диссоциированы, а избирательное внутри- или межмолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей между амидными группами полимера должно быть автоматически подавлено растворителем [5]. В соответствии с этими соображениями, действительно, мы получили обычный концентрационный ход приведенной вязкости (рис. 1) и асимметрии рассеяния; соответствующие предельные значения приведены в табл. 1.

Удельный инкремент показателя преломления полиакриламида в формамиде равен  $\partial n/\partial c = 0,063$ , что дает при подстановке его в функцию Дебая  $Hc/R_{90}$  ( $R_{90}$  — константа Рэлея) кажущийся молекулярный вес  $2 \cdot 10^6$ . В предположении, что молекулы полиакриламида в этом растворителе имеют обычную форму клубков, характеристической асимметрии рассеяния  $[Z] = 2,74$  соответствует поправочный фактор 2,6

[6], что дает окончательно для средневесового молекулярного веса

$$\bar{M}_w = 5,2 \cdot 10^6.$$

Можно теперь сделать некоторые предварительные заключения о форме молекул полиакриламида в формамиде. По асимметрии рассеяния нетрудно найти [6] среднеквадратичные размеры цепочек  $\langle h^2 \rangle^{1/2} = 2040 \text{ \AA}$ . Подставляя эту величину в известную формулу Флори [7]

$$\Phi = \frac{\bar{M}_w [\eta]}{\langle h^2 \rangle^{1/2}},$$

связывающую молекулярные размеры и характеристическую вязкость, мы можем вычислить величину так называемой константы Флори  $\Phi$ . Она оказывается  $2,2 \cdot 10^{21}$ , что соответствует ее среднему значению для большинства полимеров в обычных (т. е. не слишком термодинамически хороших и не слишком плохих) растворителях. Приведенные оценки согласуются с представлением о макромолекулах полиакриламида как обычных статистических клубках.

**Результаты измерений в чистой воде.** На рис. 1 видно, что экспериментальные точки ложатся на вогнутую кривую приведенной вязкости, характерную для полиэлектролитов (как известно, этот эффект обусловлен расширением молекулярных клубков в результате кулонова отталкивания одноименно заряженных групп одной цепи, усиливающегося по мере их обнажения, так как экранирующий эффект атмосферы противоионов резко ослабевает с разбавлением). Характеристическая вязкость в этом случае может быть определена при помощи графического построения  $c/\eta_{\text{уд}}$  от  $c^{1/2}$  предложенного Фуоссом и Штрауссом [8], по-

скольку для умеренно ионизованных полиэлектролитов должен удовлетворяться закон вязкости

$$c/\eta_{\text{уд}} = [\eta]^{-1} + bc^{1/2},$$

где  $b$  — параметр взаимодействия для данной системы полиэлектролит — растворитель.

Рис. 2 показывает, что точки удовлетворительно ложатся на прямую линию, приводя к значению  $[\eta] = 18,6 \text{ дL/g}$ . Можно полагать, что в условиях наших измерений полиакриламид ионизован почти полностью, но сравнительно небольшое количество свободных карбоксильных групп делает этот эффект не слишком сильно выраженным (ср. по этому поводу работу [9], где аналогичный эффект в модифицированном белке, превращенном во «внутримолекулярно-вулканизированный» полиэлектролит, обуславливался ограничением набухания за счет внутримолекулярных поперечных SS-связей).

Рис. 2. Построение Фуосса [8] для определения  $[\eta]$  в чистой воде

Измерения рассеяния света и седиментации в ультрацентрифуге подтверждают этот результат. Асимметрия рассеяния аномально возрастала с разбавлением, стремясь к предельным значениям, выпадающим из таблиц Доти и Штейнера [6]. Качественно этот результат также может

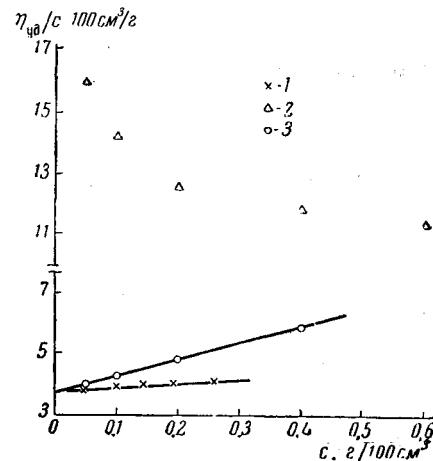


Рис. 1. Приведенная вязкость полиакриламида  
1 — формамид; 2 — чистая вода; 3 — 10%-ный водный раствор NaCl

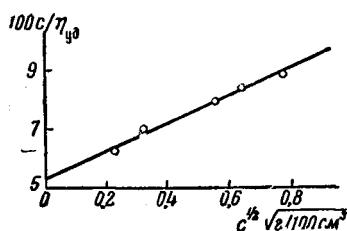


Рис. 2. Построение Фуосса [8] для определения  $[\eta]$  в чистой воде

быть интерпретирован как увеличение линейных размеров макромолекул с разбавлением, однако количественные оценки в данном случае затруднительны, так как картина рассеяния осложнена не только изменением молекулярных размеров с разбавлением, но и специфическими электростатическими эффектами. Последнее обстоятельство становится особенно очевидным, когда мы перейдем к анализу седиментационных данных.

Седиментация в ультрацентрифуге была аномальной не только в отношении концентрационной зависимости седиментационных коэффициентов, но и в пределах одного опыта. Как известно при нормальной седиментации, логарифм смещения  $x$  седimentирующей границы в радиальном направлении пропорционален времени  $t$ , и лишь небольшие отклонения от прямолинейности могут быть обусловлены секториальным разбавлением или гидростатическим сжатием растворителя.

В нашем случае (в диапазоне начальных концентраций 0,047–0,375 г/дл) все графики  $\lg x$  от  $t$  были резко нелинейными. Пример такой аномальной седиментации приведен на рис. 3, где представлена также нормальная седиментация в солевом растворе. Как видно, седиментационный коэффициент резко возрос в течение опыта. Для иллюстрации этого эффекта в табл. 2 приведены значения  $S$  в начале и конце опытов (средняя продолжительность опытов была порядка трех часов). Как явствует из этой таблицы, концентрационная зависимость  $S$  характеризуется максимумом вблизи  $c \approx 0,2\%$ , после которого скорость седиментации с разбавлением убывает. Это можно было бы интерпретировать по аналогии с возрастанием приведенной вязкости при разбавлении, однако наличие временной зависимости  $S$  в каждом опыте указывает, что на этот эффект накладывается так называемый первичный эффект заряда [4], количественная теория которого до сих пор не разработана. Сущность этого эффекта, указанного еще Смолуховским, заключается в том, что макромолекулы, седиментируя, опережают свои противоионы, в результате чего в кювете ультрацентрифуги возникает тормозящий электрический потенциал. Этот эффект также должен усиливаться с разбавлением, и поэтому значения  $S$ , приведенные в табл. 2, ниже тех, которые были бы, если бы эффект разбавления сводился только к набуханию клубков. Поэтому они не могут быть

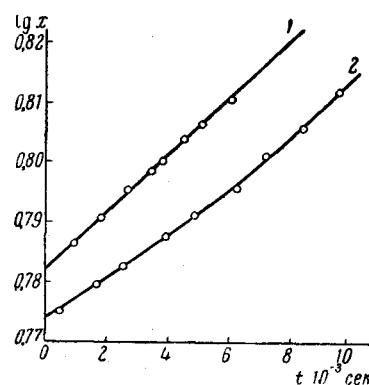


Рис. 3. Нормальная и аномальная седиментация полиакриламида в водном (1) и солевом (2) растворе. Исходная концентрация в обоих случаях 0,2 г/дл. Угловая скорость 40 000 (1) и 50 000 (2) об/мин

использованы для количественных оценок. Искривление же графика  $\lg x$  от  $t$  связано с затрудненным началом седиментации (граница длительное время не отрывается от мениска), что также наблюдалось в случаях сильно выраженного эффекта заряда.

Результаты измерений в 10%-ном растворе NaCl. Все указанные гидродинамические аномалии исчезают в 10%-ном растворе поваренной соли. Кривая приведенной вязкости (рис. 1) практически совпадает при этом с кривой для формамида и исчезают седиментационные аномалии (рис. 3). Седиментационные коэффициенты линейно экстраполируются

Таблица 2  
Аномальная седиментация полиакриламида в дистиллированной воде

$c, \text{г/дл}$	$t_1, \text{мин.}$	$S_1, \text{единиц Сvedberga}$	$t_2$	$S_2$
0,38	40	1,61	180	2,38
0,19	20	3,06	160	4,69
0,094	40	2,01	170	3,83
0,047	40	1,98	140	3,09

к бесконечному разбавлению на стандартных графиках [10],  $1/S$  от  $c$ , приводя к значению константы седиментации  $S_0 = 12,5$  единиц Сведберга, Комбинируя это значение с  $[\eta]$  и подставляя обе величины в известную формулу Флори

$$\Phi^{1/2} P^{-1} = \frac{\eta_0 N}{1 - \eta \rho_0} S_0 ([\eta] / M^2)^{1/2},$$

где  $N$  — число Авогадро;  $\eta_0$  — вязкость растворителя (0,01, поскольку здесь данные приведены к чистой воде);  $\rho_0$  — плотность растворителя. Коэффициент  $\Phi^{1/2} P^{-1}$  равен  $\sim 2,6 \cdot 10^6$ , если  $S_0$  выражается в CGS-единицах (1 единица Сvedberga =  $10^{-13}$  CGS), а  $[\eta]$  — в дL/g. Таким образом получаем:

$$\bar{M}_{s\eta} = 5,78 \cdot 10^6,$$

в хорошем согласии с данными светорассеяния в формамиде. Расхождение на 10% обусловлено, бесспорно, полидисперсностью данного образца полиакриламида, а то обстоятельство, что  $\bar{M}_{s\eta}$  больше  $\bar{M}_w$ , показывает, что пренебрежение градиентной поправкой при определении  $[\eta]$  было оправдано.

Исчезновение гидродинамических аномалий в концентрированном солевом растворе также характерно для полиэлектролита. Теперь, за счет избытка ионов поддерживающего электролита, при любой концентрации вокруг заряженных звеньев полимерной цепи возникает достаточно плотное облако противоионов, полностью экранирующее их кулоново отталкивание.

#### Обсуждение результатов

Мы начнем с некоторых практических рекомендаций. Хотя в настоящем исследовании мы не задавались целью дать готовую формулу для расчета молекулярного веса по вязкости, ясно, что соответствующая зависимость может быть получена простым путем. Для этого необходимо произвести стандартное фракционирование полиакриламида — лучше из растворов в формамиде — и вязкости и молекулярные веса фракций должны быть измерены в тех растворителях, где полиакриламид ведет себя, как обычный полимер. Очевидно, в условиях заводской лаборатории более удобным растворителем явится 10%-ный раствор NaCl, однако само определение молекулярного веса лучше провести в формамиде. Возможные колебания степени гидролиза различных образцов полиакриламида вряд ли существенным образом скажутся при определениях и во всяком случае ошибка окажется в пределах точности, допустимой при анализе технического продукта.

Особенностью полиакриламида по сравнению с другими амидными полимерами винилового ряда (полифенилметакриламид [11], полип-карбатоксифенилметакриламид [5]) является то, что его амидная группа не замещена и подвержена гидролизу, и полимерная цепочка не содержит гидрофобных боковых групп. Этим обусловлено крайне ограниченное количество растворителей полиакриламида. Наличие в цепях «сухого» полимера амидных и карбоксильных групп должно приводить к интенсивному межмолекулярному взаимодействию за счет образования водородных связей между цепочками. Так как других «селективно растворимых» групп (например, бензольных колец) макромолекулы не содержат, то становится ясным, что полиакриламид может растворяться лишь в таких жидкостях, которые сами способны к интенсивному образованию водородных связей. Применение формамида для этой цели не нудится в дополнительных комментариях, что же касается воды, то здесь, вероятно, проявляется еще один интересный эффект, сходный с наблюдавшимся ранее для 9 : 1 сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты [12].

В растворителях полиметилметакрилата, типа дихлорэтана или  $\text{CCl}_4$ , этот сополимер нерастворим за счет поперечного связывания цепочек карбоксил-карбоксильными водородными связями. Добавление уже небольших количеств диметилформамида приводит к исчезновению набухшего полимера буквально на глазах у экспериментатора. Действие диметилформамида является двояким: с одной стороны, он является умеренным акцептором водородных связей; с другой стороны, карбоксилы в нем диссоциируют. Последнее обстоятельство было особенно очевидным при измерениях приведенной вязкости в чистом диметилформамиде, при этом получалась кривая того же типа, что на рис. 1 для чистой воды. Но воздействие растворителя, приводящее к диссоциации  $\text{COOH}$  (или  $\text{COONH}_4$ )-групп, приводит также к изменению характера их взаимодействия на прямо противоположное. Если до диссоциации это было образование H-связи, которое грубо можно характеризовать как притяжение, то после диссоциации это притяжение превращается в кулоново отталкивание. Возможно, в случае упомянутого сополимера это сопровождалось внутримолекулярным структурным переходом типа жесткая глобула — набухший клубок, но этому переходу предшествовало быстрое растворение за счет не только разрушения межмолекулярных H-связей, но и отталкивания заряженных макромолекул в целом.

В случае полиакриламида мы не могли наблюдать признаков «структурной жесткости» [5, 11, 12], так как растворить этот полимер, не разрушая ответственных за эту жесткость внутримолекулярных H-связей, невозможно. Но не представляет сомнений то обстоятельство, что растворимость этого полимера в воде, являющейся довольно слабым реагентом на водородные связи, обусловлена наличием в нем диссоциируемых групп, и расщепление межмолекулярных водородных мостиков должно сопровождаться появлением сил отталкивания между цепями. Наблюдению поддается лишь конечный результат этого процесса — характерное для линейного полиэлектролита поведение полиакриламида.

Приведенные в экспериментальной части численные данные показывают, что как в формамиде, так и в солевом растворе молекулы полиакриламида имеют обычную форму клубков. В силу упоминавшихся затруднений, связанных с электростатическими эффектами, мы не можем сделать категорических заключений о форме молекул полиакриламида в ионизованном состоянии.

Все же представляется в высшей степени сомнительным, чтобы эта форма заметно отличалась от статического клубка. При молекулярном весе  $5,5 \cdot 10^6$ , т. е. средней степени полимеризации 77 500, длина  $L$  полностью вытянутой *транс*-цепочки (каждый зигзаг которой в проекции на ось цепи равен 2,5 Å) равна 97 000 Å; иными словами, степень скрученности  $L/\langle\bar{h}^2\rangle^{1/2}$  в формамидном и, очевидно, солевом растворе равна 47. Даже очень грубые оценки показывают, что полное раскручивание такой цепочки привело бы к возрастанию  $[\eta]$  до астрономической величины (порядка  $10^{12}$ ). При сохранении клубковой формы увеличение  $[\eta]$  в 5,17 раза означает увеличение степени свернутости всего в  $(5,17)^{1/2} = 1,73$  раза. Таким образом, с достаточной степенью надежности можно утверждать, что в бессолевом водном растворе молекулы полиакриламида умеренно набухают за счет электростатических эффектов до  $\langle\bar{h}^2\rangle^{1/2} = 3460$  Å. Представлению об ограниченном набухании отвечает и удовлетворение правила Фуосса для концентрационной зависимости приведенной вязкости.

### Выводы

- Образец высокомолекулярного полиакриламида, применяемого в качестве коагулянта и структурообразователя почвы, исследовали тремя физико-химическими методами (вискозиметрия, рассеяние света, седиментация в ультракентрифуге) с применением в качестве растворителей формамида, дистиллированной воды и 10%-ного раствора  $\text{NaCl}$ .

Молекулярный вес этого полимера равен  $(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^6$ . Во всех трех растворителях его молекулы имеют обычную для линейных полимеров форму статистического клубка.

2. Показано, что полиакриламид является полиэлектролитом вследствие частичного гидролиза его амидных групп. Очевидно, именно благодаря этому обстоятельству он хорошо растворим в воде. Как следует из измерений приведенной вязкости в чистой воде, степень гидролиза (т. е. эффективная степень ионизации в растворе) полиакриламида невелика.

3. Даны некоторые практические рекомендации для оценки качества технического продукта в условиях заводской лаборатории.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 X 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Савицкая, Ж. прикл. химии, 32, 1797, 1959.
2. С. Е. Shildknecht, Vinyl and Related Polymers, N. Y., 1952, стр. 314—322.
3. В. Н. Цветков, О. В. Каллистов, Ж. физ. химии, 33, 710, 1959.
4. T. Svedberg, K. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, Clarendon Press, 1940.
5. Г. М. Четыркина, В. Г. Альдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 1133, 1959.
6. R. Doty, R. F. Steiniger, Journ. Chem. Phys., 18, 1211, 1950.
7. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press., Ithaca, N. Y., 1953.
8. R. Fuoss, U. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
9. С. Е. Бреслер, В. П. Кушнер, С. Я. Френкель, Биохимия, 24, 685, 1959.
10. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
11. М. Н. Савицкая, С. Я. Френкель, Ж. физ. химии, 32, 1063, 1958.
12. С. Я. Френкель, Доклад на хим. конф. АН Узбекской ССР в г. Чирчике, 1958; В. Г. Альдошин, С. Я. Френкель, Г. М. Четыркина, Доклад на 6-й (юбилейной) конф. Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, январь, 1959 (см. аннотацию Высокомолек. соед., 1, 166, 1959).

#### SOME PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF HIGH MOLECULAR POLYACRYLAMIDE

*V. G. Aldoshin, M. N. Savitskaya, S. Ya. Frenkel*

#### Summary

A high molecular weight polyacrylamide used as coagulant and structurizer of soil has been investigated with the aid of three physico-chemical methods, namely viscometry, light scattering and sedimentation in the ultracentrifuge; formamide,<sup>†</sup> distilled water and 10% NaCl being used as solvents. The molecular weight of the specimen studied was  $(5.5 \pm 0.3) \times 10^6$ . In all three solvents its molecules had the statistical coil configuration usual for linear polymers.

It was shown that owing to partial hydrolysis of its amide groups polyacrylamide is a polyelectrolyte.<sup>‡</sup> Evidently from this stems its high solubility in water. From its reduced viscosity in distilled water it follows that the degree of hydrolysis (i. e. the effective degree of ionization) of polyacrylamide is not very large.

A number of practical suggestions have been given for estimating the quality of the technical product in the process laboratory.