

УДК 66.095.26:678.744

О ВЛИЯНИИ МЕТАНОЛА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, П. М. Хомиковский,
А. Д. Абкин

Полимеризацию акриламида ранее изучали главным образом в растворе в воде [1—12], в которой мономер и полимер хорошо растворимы, а также в твердом состоянии под действием излучения высокой энергии [13]. Отдельные опыты по полимеризации акриламида в среде метанола, осаждающего полимер, в воде и водно-спиртовых смесях [14] показали, что повышение содержания воды в водно-спиртовой смеси приводит к увеличению удельной вязкости растворов полимеров. Скорость реакции в разбавленных водных растворах приблизительно на порядок выше, чем в среде метанола.

Эта работа посвящена более детальному выяснению влияния метанола на полимеризацию акриламида.

Экспериментальная часть

Для исследования применяли акриламид фирмы «Gee Lawson Chemicals, LTD», содержащий 99,5—100% мономера. Его дополнительная очистка возгонкой не привела в условиях наших опытов к заметному изменению скорости реакции и молекулярных весов полимеров. Вода — бидистиллат электропроводностью $(3-5) \cdot 10^{-6}$ ом/см. Метанол высушивали над гидридом кальция, перегоняли и применяли фракцию с т. кип. 63,5°. Полимеризацию проводили под действием γ -излучения или перекисного инициатора (персульфата аммония). Скорость полимеризации определяли dilatометрически; предварительные опыты проведены в ампулах при различном времени облучения. Реакционные сосуды заполняли в цельнопаянной стеклянной аппаратуре. Растворы мономера освобождали от растворенного воздуха четырехкратным замораживанием и оттаиванием в вакууме (10^{-3} — 10^{-4} мм). Облучение проводили на γ -источнике (Co^{60}) мощностью 45 и 20000 г-экс радия. В первом случае смещение уровня в капилляре dilatометра наблюдали визуально через телескопическую лупу (точность отсчета 0,5 мм), во втором — по изменению сопротивления платиновой проволоки, впаянной в капилляр, заполненный ртутью. Смещение уровня на 1 мм в капилляре диаметром 1 мм соответствовало образованию 0,00345 г полимера, что хорошо согласуется с литературными данными [7]. Для опытов применяли капилляры диаметром 1,4 мм, количество мономера изменяли от 0,8 до 2,0 г. В этих условиях смещение уровня на 1 мм соответствует глубине превращения 0,85—0,35%. Полимеризацию в разбавленных растворах проводили в dilatометре с диаметром капилляра 0,89 мм. За смещением уровня в капилляре наблюдали через катетометр (точность отсчета — 0,05 мм). Выход полимера определяли по весу и содержанию непрореагировавшего мономера бромид-броматным методом, применимость которого для количественного определения акриламида в присутствии полиакриламида установлена специальными определениями. Полимер выделяли из 1%-ного раствора в воде этанолом и высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Молекулярные веса полимеров вычисляли из величин характеристической вязкости по уравнениям, найденным [2, 4] для полимеров акриламида, полученных в водных растворах: $[\eta] = 6,80 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,66}$ и $[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,66}$. Вязкость измеряли в воде и 1 н. растворе KCl при 30° при 4—5 различных концентрациях полимера.

Полимеризация в концентрированных растворах. Изучение влияния состава среды и концентрации акриламида на скорость полимеризации показало (табл. 1), что средняя скорость полимеризации и молекулярные веса полимеров увеличиваются с повышением содержания воды в водно-спиртовой смеси. При содержании воды до 50 объемн. % в самом начале реакции появляется взвесь полимера; на глубине превращения от 5% и выше система представляет собой белый непрозрачный блок. При содержании 70% воды и выше постепенно образуется прозрачный гель.

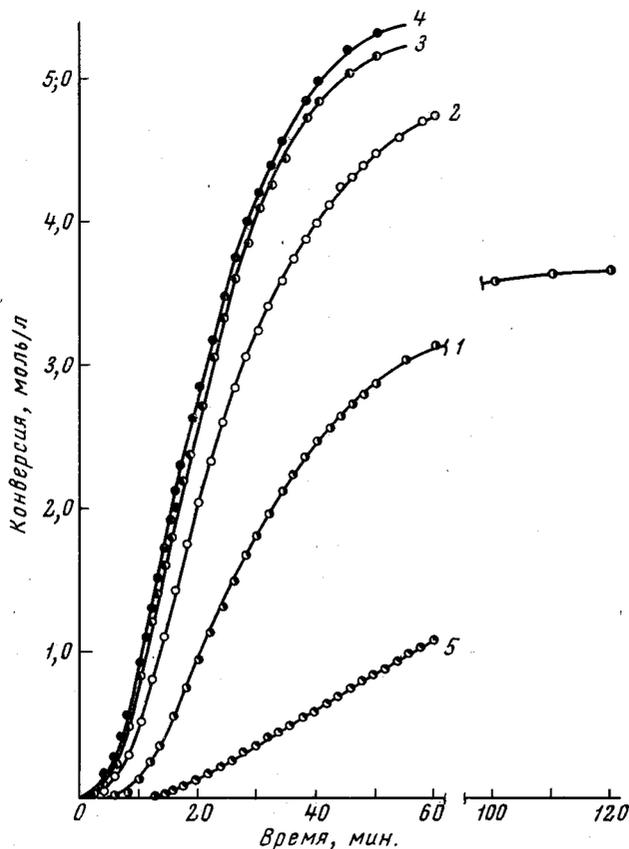


Рис. 1. Кинетические кривые радиационной полимеризации акриламида при 20° и мощности дозы 6,5 рад/сек:

1—4 — в смеси 30 объемн. % воды и 70 объемн. % метанола;
5 — в метаноле. Концентрация мономера, моль/л.: 1 — 3,77;
2 и 5 — 5,00; 3 — 5,50; 4 — 5,75

При полимеризации в водно-спиртовой среде, содержащей до 50% воды и концентрации до 40% мономера, полученные на глубоких стадиях превращения полимеры полностью растворимы в воде; такие полимеры являются эффективными флокулянтами [15]. Как известно [13], полимеризация в водных растворах при концентрации акриламида выше 15% протекает с образованием пространственно структурированных нерастворимых полимеров.

Кинетика полимеризации акриламида (дилатометрические опыты) исследована в метаноле и в смесях воды и метанола (0,2 : 0,8 и 0,3 : 0,7) при разных концентрациях мономера. Зависимость выхода полимера от времени (рис. 1) выражается S-образными кривыми, характерными для гетерогенного процесса (образующийся полимер выпадает из раствора). Скорость полимеризации в спирто-водных средах значительно выше, чем в

Таблица 1

Радиационная полимеризация акриламида в метаноле и водно-спиртовых смесях при 20° (опыты в ампулах)
(Мощность дозы 6,5 рад/сек)

Время облучения, часы	Концентрация мономера, моль/л	Выход полимера, %	Средняя скорость полимеризации V, %/мин.	Радиационно-химический выход G, молекул на 100 эв	[η], дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$
Метанол							
4	3,94	45,0	0,19	23000	—	—	—
4	5,30	51,4	0,21	49000	1,0	0,07	0,15
4	6,90	89,5	0,37	75000	—	—	—
Метанол: вода = 0,9:0,1 (в объемных долях)							
1	7,20	52,5	—	90000	2,1	0,19	0,49
Метанол: вода = 0,8:0,2							
1*	7,42	100	—	348000	2,7	0,28	0,71
1	6,06	87,0	—	250000	3,0	0,33	0,82
2	5,74	100	0,83	150000	2,8	0,30	0,74
Метанол: вода = 0,7:0,3							
0,8	4,95	95,0	2,0	280000	6,3	1,03	2,57
0,8	4,96	95,0	2,0	280000	5,4	0,83	2,03
0,8	5,00	95,0	2,0	280000	5,1	0,75	1,84
Метанол: вода = 0,65:0,35							
0,8	4,75	95,6	2,0	280000	5,7	0,89	2,21
Метанол: вода = 0,6:0,4							
0,5	5,00	68,1	2,3	320000	7,1	1,23	3,05
0,57	5,00	94,0	2,4	340000	6,4	1,05	2,65
Метанол: вода 0,5:0,5							
0,5	5,00	74,6	2,5	350000	8,9	1,75	4,47
0,67	5,00	90,2	2,3	320000	8,3	1,55	3,80
0,5	5,40	78,5	2,6	400000	8,9	1,75	4,47
0,67	5,40	94,0	2,3	360000	8,4	1,59	3,98

* Увеличение времени облучения до 2 час. приводит к структурированию полимера и образованию нерастворимого продукта.

Таблица 2
Полимеризация акриламида в метаноле и водно-спиртовой среде
(дилатометрические опыты)

(Мощность дозы 6,5 рад/сек, температура 20°)

Состав среды: вода: метанол по объему	Время полимеризации, часы	Концентрация мономера, моль/л	Выход полимера, %	Радиационно-химический выход G · 10 ⁻⁴ , молекул на 100 эв	Максимальная скорость полимеризации, V _{max} · 10 ³ , моль/л · сек	[η] в воде, дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$
0:1	1,5	5,00	27,5	4,5	0,32	—	—	—
	5,0	3,00	66,0	2,1	0,14	1,0	0,07	0,15
0,2:0,8	1,7	5,10	98,5	13,5	2,92	3,0	0,33	0,82
	2,0	4,12	97,0	8,0	1,94	—	—	—
	2,5	3,89	97,5	6,8	1,87	2,3	0,22	0,57
	2,5	1,88	95,5	3,9	0,65	1,6	0,12	0,32
0,3:0,7	0,9	5,50	95,0	28,5	3,50	6,3	1,03	2,57
	1,0	5,00	91,8	23,0	2,70	5,0	0,73	1,80
	0,9	4,99	95,5	26,2	2,76	5,4	0,83	2,03
	2,0	3,77	97,5	9,3	1,71	4,3	0,58	1,43
	—	—	—	—	—	—	—	—

метаноле, и при постоянном составе среды резко возрастает с увеличением концентрации мономера (табл. 2), (максимальная скорость реакции пропорциональна концентрации акриламида в степени приблизительно 1,6).

Средний молекулярный вес полимеров уменьшается с глубиной превращения вследствие уменьшения концентрации акриламида, а при практиче-

ски полной конверсии — увеличивается с повышением концентрации мономера и содержания воды в спирто-водной смеси (табл. 2 и 3).

Кинетические кривые полимеризации акриламида в концентрированных водно-спиртовых растворах под влиянием персульфата аммония, так же как и под действием излучения, имеют S-образную форму. При концентрации инициатора 0,05—0,1% и 40° выход полимера 95—98% достигается через 2—2,5 часа. Средневесовой молекулярный вес этих полимеров составляет приблизительно $2,5 \cdot 10^6$.

Таблица 3

Зависимость молекулярного веса полиакриламида от глубины превращения
(Мощность дозы 6,5 рад/сек; температура 20°; концентрация мономера 5,00 моль/л; соотношение вода : метанол = 0,3 : 0,7)

Время полимеризации, мин.	Выход полимера, %	$[\eta]$ в воде, д.л./г	$M_n \cdot 10^{-6}$	$M_w \cdot 10^{-6}$
5	6,1	9,2	1,82	4,5
10	20,5	7,8	1,40	3,5
15	34,0	7,5	1,32	3,3
20	52,1	7,3	1,27	3,2
30	84,5	6,8	1,15	2,9
40	93,6	6,0	0,97	2,4

Изменение рН среды от 5 до 10 заметно не влияет на среднюю скорость полимеризации и молекулярные веса полимеров.

Радиационная полимеризация акриламида в средах, состоящих из воды и ацетона (0,2 : 0,8 и 0,3 : 0,7), протекает со значительно большей скоростью, чем в водно-спиртовых смесях, но на глубоких стадиях превращения приводит к образованию сшитых нерастворимых полимеров.

Таблица 4

Влияние метилового спирта на полимеризацию акриламида в разбавленных растворах под действием персульфата аммония
(Температура 30°; концентрация акриламида 2 вес. %, персульфата аммония — 0,01%)

Содержание метанола, объемн. %	Время полимеризации, мин.	Скорость полимеризации		Выход полимера, %		$[\eta]$ в КСl	$M_n \cdot 10^{-4}$
		%/мин	моль/л · сек · 10 ⁵	по весу	по титрованию		
—	50	0,174	0,83	13,0	12,8	18,6	5,25
—	50	0,176	0,83	10,9	8,2	—	—
—	50	0,171	0,82	9,7	8,8	18,0	5,01
2	54	0,160	0,76	9,1	10,5	—	—
2	54	0,162	0,76	8,8	—	11,9	2,69
5	60	0,139	0,65	9,7	—	6,65	1,10
10	70	0,128	0,61	14,5	12,8	—	—
10	62	0,129	0,61	6,3	—	4,30	0,58
15	114	0,106	0,51	11,7	11,6	—	—
15	70	0,106	0,51	7,4	—	3,50	0,42

Содержание азота, углерода и водорода в полимерах, полученных в водно-спиртовой среде с 50% воды, показывает, что полимер целиком состоит из звеньев акриламида; следовательно, в процессе полимеризации в принятых условиях гидролиз акриламида и его полимера не происходит.

Полимеризация в разбавленных растворах. Влияние метанола на полимеризацию акриламида в концентрированных водных растворах (уменьшение скорости реакции и молекулярных весов полимеров, образование

растворимого полимера) может быть связано с протеканием процесса в гетерогенных условиях (осаждение полимера из раствора), а также с реакцией передачи цепи через молекулы метанола.

Для выяснения возможного участия метанола в реакциях передачи цепи исследована полимеризация акриламида под действием персульфата аммония в разбавленных водных растворах в присутствии малых добавок метанола, не вызывающих осаждения полимера.

При концентрации мономера 2 вес. % (0,28 моль/л) в присутствии до 15 объемн. % метанола полимеризация протекает в гомогенной системе с постоянной скоростью в начале процесса. В этих условиях, также как и в концентрированных гетерогенных системах, добавление метанола вызывает уменьшение скорости полимеризации и молекулярного веса полимеров. Из полученных результатов (табл. 4) следует, что с увеличением содержания метанола общая скорость полимеризации уменьшается незначитель-

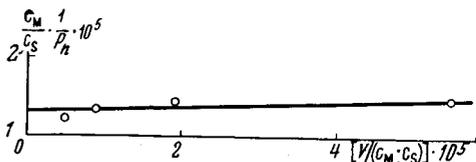


Рис. 2

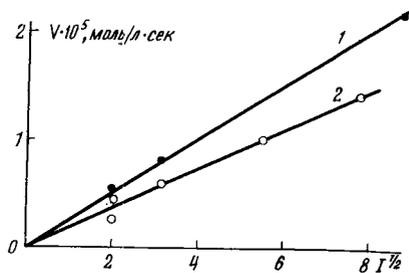


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации акриламида при 30° от концентрации персульфата аммония (I):

1 — в среде воды; 2 — в смеси вода — метанол (10 объемн. % метанола)

но, тогда как средний молекулярный вес резко уменьшается.

Графический расчет по уравнению

$$\frac{c_M}{c_S} \frac{1}{P_n} = \frac{k_0}{k_p^2} \frac{V}{c_M \cdot c_S} + \frac{k_{\Pi}}{k_p},$$

где c и c_S — концентрации мономера и метанола, моль/л; V — начальная скорость полимеризации, моль/л · сек.; k_p и k_0 — константы скоростей роста и обрыва цепи; k_{Π} — константа скорости реакции передачи цепи через молекулы метанола, показывает (рис. 2), что в значительной степени протекает реакция передачи цепи через молекулы метанола. Величина k_{Π}/k_p при 30° составляет $1,3 \cdot 10^{-5}$ *, а величина $k_p/k_0^{0,5}$ равна 4,75 и удовлетворительно согласуется с приведенной в работе [2].

Метанол не влияет заметно на зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора. В присутствии 10% метанола, так же как и в водном растворе, не содержащем метанола, скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора (рис. 3).

Общая энергия активации полимеризации в воде и водно-спиртовой смеси в интервале температур 30—50° также одинакова и составляет 17,5—17,7 ккал/моль (рис. 4). Энергия активации (E) распада персульфата аммония равна 30 ккал/моль, следовательно, $E_{\text{рост}} - \frac{1}{2} E_{\text{обр}} = 17,6 - 15 = 2,6$ ккал/моль. Эта величина хорошо согласуется с величиной общей энергии активации фотополимеризации акриламида в разбавленных водных растворах [2].

* Величина k_{Π}/k_p , вычисленная по уравнению $\frac{1}{P_n} = \left(\frac{1}{P_n} \right)_0 + \frac{k_{\Pi}}{k_p} \frac{c_S}{c_M}$ при 30°, равна $1,2 \cdot 10^{-5}$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что роль метанола в процессе полимеризации акриламида в водном растворе заключается в основном в его участии в реакции передачи цепи, приводящей к уменьшению среднего молекулярного веса полимеров.

В условиях гомогенной полимеризации добавление до 15% метанола к водному раствору акриламида оказывает весьма слабое ингибирующее действие. В концентрированных растворах акриламида при переходе от полимеризации в среде метанола к полимеризации в водно-спиртовой среде, особенно в области небольших добавок воды (рис. 5), наблюдается резкое

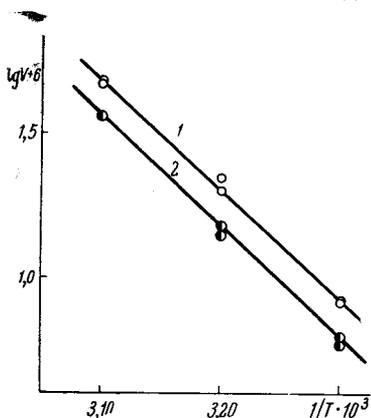


Рис. 4. Температурная зависимость скорости полимеризации акриламида в присутствии персульфата аммония:

1 — в воде, 2 — в смеси воды с 10 объемн. % метанола

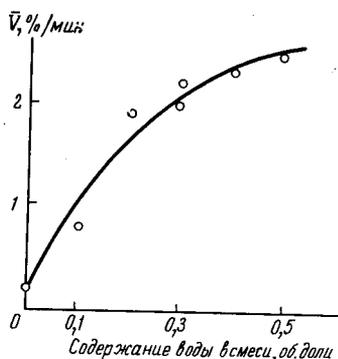


Рис. 5. Зависимость средней скорости полимеризации акриламида при 20° от содержания воды в водно-спиртовой смеси. Концентрация мономера — 5,0 моль/л, мощность дозы — 6,5 рад/сек

повышение скорости процесса. Этот эффект, по-видимому, в первую очередь связан со специфическим влиянием воды на полимеризацию акриламида. Константа скорости роста цепи k_p при полимеризации акриламида в водных растворах весьма велика (18 000 при 25° [3]), и существенно больше значений k_p для любых других мономеров в неводных средах. В случае полимеризации акрилонитрила в воде величина k_p также значительно выше, чем в органических растворителях [16, 17].

Не исключено также некоторое влияние гетерогенности системы, меняющейся в зависимости от состава среды.

Выводы

1. При полимеризации акриламида в разбавленных водных растворах (в гомогенных системах) добавление метанола вызывает резкое уменьшение средней длины молекулярных цепей полимеров. Найдено отношение k_{II} / k_p , равное $1,3 \cdot 10^{-5}$ при 30°. В присутствии метанола происходит также небольшое уменьшение скорости полимеризации.

2. При больших концентрациях акриламида скорость полимеризации в метаноле и молекулярные веса полимеров существенно ниже, чем в водно-спиртовых смесях. Рассмотрены возможные причины этого эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Chapiro, J. chim. phys. et phys. chim. biol., **52**, 568, 1955.
2. E. Collinson, F. S. Dainton, G. McNaughton, Trans. Faraday Soc., **53**, 476, 489, 1957.
3. F. S. Dainton, M. Tordoff, *ibid.*, **53**, 499, 666, 1957.
4. T. Suen, J. Lockwood, J. Polymer Sci., **31**, 481, 1958.
5. G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci., **38**, 393, 1959.
6. F. Rodriguez, R. Givey, J. Polymer Sci., **55**, 713, 1961.
7. E. Cavell, Makromolek. Chem., **54**, 70, 1962.
8. E. Cavell, J. Gilson, Nature (London), **202**, 1005, 1964.
9. E. Cavell, J. Gilson, A. Meeks, Makromolek. Chem., **73**, 143, 1964.
10. G. Delzenne, S. Toppet, G. Smets, Bull. Soc. Chim. Belg., **71**, 857, 1962.
11. S. Toppet, G. Delzenne, G. Smets, J. Polymer Sci., **A2**, 1539, 1964.
12. C. Chen, J. Polymer Sci., **A3**, 1107, 1127, 1137, 1155, 1965.
13. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Intersc. Publish., N. Y.—L., 1962.
14. R. Schulz, G. Renner, A. Henglein, W. Kern, Makromolek. Chem., **12**, 20, 1959.
15. А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, В. Ф. Громов и др., Авт. свид. СССР, № 189578; Бюлл. изобретений, 1966, № 24.
16. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1954.
17. F. Dainton, P. Seeman, D. James, R. Eaton, J. Polymer Sci., **34**, 309, 1959.

EFFECT OF METHANOL ON ACRYLOAMIDE POLYMERIZATION IN AQUEOUS SOLUTIONS

V. F. Gromov, A. V. Matveeva, P. M. Khomikovskii, A. D. Abkin

Summary

Kinetics of acryloamide polymerization caused by ammonium persulfate and by γ -rays in concentrated and diluted aqueous solutions in presence of methanol has been studied. Methanol addition brings decrease of rate and molecular weight of the polymers. The polymers obtained in alcoholicaqueous medium containing up to 50% of water with monomer concentrations to 40% at deep conversions are completely soluble in water. The values of k_{tr}/k_p (k_{tr} is chain transfer constant) and $k_p/k_t^{1/2}$ at 30° C which are correspondingly equal to 1.3×10^{-5} and 4.75 have been calculated from the data on polymerization rates in homogeneous diluted solutions (containing to 15% of methanol) and on the polymers molecular weight.