

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 2

УДК 541(64+8):547.398.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

**В. Ф. Громов, А. П. Шейнкер, П. М. Хомиковский,
А. Д. Абкин**

Исследована полимеризация акриламида в двухфазных системах с водой и в концентрированных водных растворах в присутствии аммиака или едкого натра. Обнаружено, что полимеры, образующиеся при полимеризации в таких системах, содержащих не менее 0,5 вес.% едкого натра или 1,3 вес.% аммиака, полностью растворимы в воде. Определена константа скорости реакции передачи цепи через молекулы β,β',β'' -нитротрипропионамида. Рассмотрены вероятные причины образования растворимого полиакриламида в концентрированных водных системах в присутствии аммиака или едкого натра.

Водорастворимые полимеры акриламида (АА) широко используются в качестве флоккулянтов для ускорения отстаивания и фильтрации суспензий, а также находят ряд других важных применений. При полимеризации АА в водных растворах при концентрации мономера выше 10–15 вес.% уже на сравнительно ранних стадиях процесса образуются сплошные нерастворимые в воде полимеры [1]. Это не позволяет проводить полимеризацию в водных растворах при больших концентрациях АА и получать продукты с молекулярным весом более высоким, чем при полимеризации в относительно разбавленных растворах.

Мы предположили, что образование сетчатых полимеров АА в концентрированных водных системах вызвано действием водородных ионов. Если такое предположение правильно, то полимеризация АА в таких системах в присутствии аммиака или щелочей, т. е. в условиях резкого понижения концентрации H^+ , должна приводить к получению водорастворимых продуктов на глубоких стадиях процесса.

Действительно, наши исследования показали, что при полимеризации АА в присутствии аммиака или едких щелочей (1–10 вес.%) в концентрированных водных растворах*, а также в двухфазных системах (насыщенный раствор АА в воде и кристаллический мономер), содержащих до 95 вес.% АА, образуются полимеры, растворимые в воде даже при полном превращении мономера. Образующиеся полимеры обладают молекулярным весом $M > 10^7$; максимальный средний молекулярный вес полимеров, получаемых в 10%-ных водных растворах, составляет $\sim 3 \cdot 10^6$. Полимеры, синтезированные в водных системах при концентрации мономера выше 20%, по скорости осаждения суспензий превосходят известные препараты АА в 3–10 раз [2].

Высокая флоккулирующая активность этих полимеров обусловлена не только их более высоким молекулярным весом, но также и тем, что в процессе полимеризации в щелочной среде происходит гидролиз, и в полимере наряду с амидными группами содержатся также группы $-\text{COOH}$ и $-\text{COONH}_4$ или $-\text{COONa}$.

Данная работа посвящена рассмотрению некоторых вопросов радиационной полимеризации АА в концентрированных водных растворах и двухфазных системах.

* Растворимость АА в воде ~60 вес.% при 20°.

Экспериментальная часть

В работе использовали АА фирмы «Gee Lawson Chemicals, LTD», дважды вогнанный в вакууме при 80°. Методика опытов по полимеризации в водных растворах аналогична приведенной в работе [3]. Опыты по полимеризации в двухфазных системах проводили в ампулах, заполнение которых производили следующим образом. К павеске АА, помещенной в ампулу, добавляли необходимое количество воды или водного раствора едкого натра, и реакционную смесь откачивали в течение 3 час. при 10^{-3} тор и -196°. Амиак дозировали из газовой фазы; количество введенного амиака контролировали по манометру. После откачивания ампулы от вакуумной установки содержимое ампулы при энергичном встряхивании плавили при 60° и кристаллизовали при температуре опыта. Облучение ампул производили на источнике γ -излучения Co^{60} [4]. Полимеры выделяли из реакционной смеси отмывкой непрореагированного мономера смесью этилового спирта с водой (90 : 10 по объему) и затем этиловым спиртом в присутствии фенола. После отмычки полимеры сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре.

Изучение фазового состояния системы АА – вода проводили методом термографии. Определяли температуры кристаллизации смесей различного состава.

β, β', β'' -Нитрилтиопионамид (НПА) получали при взаимодействии 535 вес.ч. 45%-ного водного раствора АА и 500 вес.ч. 28%-ного водного раствора амиака при комнатной температуре в течение 24–36 час. [5]. После выпаривания части воды из раствора выпадали белые кристаллы. Применяли НПА, дважды перекристаллизованный из смеси вода – метанол; т. пл. 185°. Данные элементного анализа хорошо согласуются с формулой $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$.

Молекулярные веса поликарбамида (ПАА) рассчитывали из величин характеристической вязкости по следующим уравнениям [3, 6]: $[\eta] = 6,80 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,66}$; $[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,66}$.

Результаты и их обсуждение

Полимеризация в двухфазных водных системах. Из рис. 1 видно, что АА с водой образует систему с простой эвтектикой, состав которой соответствует 12 мол. % (35 вес. %) АА. Эвтектическая температура равна -10°.

Малые добавки воды к кристаллическому АА резко увеличивают выход полимера в условиях γ -облучения мономера при 20°. Так, выход ПАА возрастает более чем на порядок при добавлении к мономеру 2 вес. % воды (при мощности дозы 2,3 рад/сек выход за 10 мин. увеличивался от 0,013 до 0,55% при добавлении воды). Повышение выхода ПАА в присутствии небольших количеств воды отмечалось также в работе [7].

Из рис. 2 видно, что кривая 1, описывающая зависимость выхода полимера от количества воды в системе, проходит через максимум при содержании АА 25–28 мол. %, что практически отвечает насыщенному раствору АА в воде при 20°. На основании фазовой диаграммы легко показать, что при наличии двух фаз (при содержании АА в смеси больше 28 мол. %) увеличение

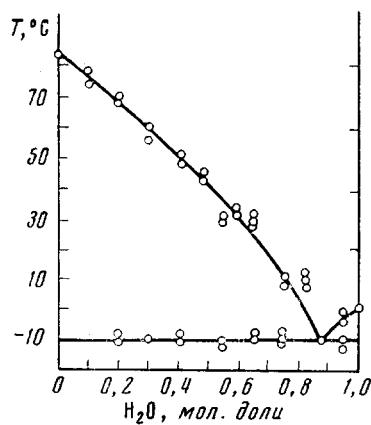


Рис. 1

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы АА – вода

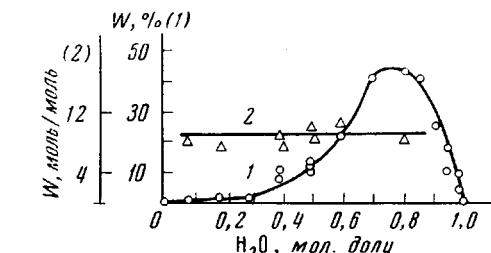


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода полимера W от содержания воды в исходной смеси при полимеризации АА в воде. Время полимеризации 10 мин.; 20°; мощность дозы 2,7 рад/сек; концентрация амиака в системе 2 мол. %. Пояснения кри-
вых см. текст

выхода ПАА до максимального значения обусловлено возрастанием количества жидкой фазы, в которой преимущественно и происходит реакция полимеризации. В этих условиях выход полимера, отнесенный к молю жидкой фазы, остается практически постоянным, независимо от содержания АА в исходной смеси (рис. 2, прямая 2). Существенно, что этот выход равен выходу полимера при полимеризации АА в насыщенном растворе мономера в воде в отсутствие кристаллической фазы.

При переходе от двухфазных систем к однофазным растворам, где концентрация АА в исходной смеси меньше 28 мол. %, выход полимера возрастает с увеличением концентрации АА в системе (рис. 2). Наблюдаемое увеличение выхода полимера обусловлено гель-эффектом, поскольку полимеризация АА в разбавленных водных растворах протекает по первому порядку относительно концентрации мономера. Величина гель-эффекта зависит от концентрации мономера в растворе. Поэтому средняя скорость процесса с повышением концентрации АА увеличивается.

Радиационная полимеризация АА в водных двухфазных системах была изучена при содержании мономера от 70 до 95 вес. % в присутствии аммиака или едкого натра в количестве от 0,2 до 10 вес. % к АА. Реакция полимеризации в этих условиях протекает с возрастанием скорости во времени. Выход полимера за данное время определяется главным образом количеством воды в системе и практически не зависит от содержания аммиака или едкого натра.

Молекулярные веса полимеров уменьшаются при увеличении содержания аммиака или едкого натра в реакционной смеси. По-видимому, этот эффект связан с реакцией передачи цепи, о чем будет сказано ниже. Характеристическая вязкость полимеров, полученных при весовом соотношении АА : вода, равном 70 : 30, в присутствии 2 % аммиака составляет величину порядка 15—16 дл/г, а в присутствии 0,5 % едкого натра — 13—14 дл/г. Добавление 0,2—0,3 % едкого натра к реакционной системе, содержащей аммиак, вызывает резкое уменьшение молекулярного веса полимера. Так, характеристическая вязкость полимеров, полученных при 20° в присутствии 0,2—0,3 % едкого натра и 2 % аммиака, понижается до 5—3,5 дл/г. Аналогичный эффект наблюдается при выдерживании реакционной смеси перед полимеризацией в присутствии аммиака (таблица), а также при повышении температуры реакции от 20 до 30°.

По данным кондуктометрического титрования, полимеры, полученные в водных двухфазных системах, содержат до 8 % звеньев акриловой кислоты и 2—3 % звеньев солей акриловой кислоты.

Полимеризация в растворах. Была изучена также радиационная полимеризация АА в водных растворах при концентрациях мономера от 10 до 55 вес. % и концентрациях аммиака 1,3—10 вес. % при различных мощностях доз. Реакция протекает с небольшим увеличением скорости в начале процесса (вследствие гель-эффекта), с постоянной скоростью до 30—50 % превращения, после чего скорость реакции уменьшается. Средние молекулярные веса полимеров, полученных на глубоких стадиях процесса, увеличиваются с повышением концентрации мономера (M_w возрастает от $5 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^7$ при повышении концентрации АА от 10 до 50 %).

Повышение концентрации аммиака в растворе от 1,3 до 10 % практически не изменяет скорость полимеризации, но средние молекулярные веса

**Влияние времени выдерживания
реакционной смеси перед облучением
на молекулярный вес образующихся
полимеров**

(Температура выдержки 20°;
мощность дозы 5 рад/сек;
соотношение компонентов реакционной
смеси АА : аммиак : вода = 70 : 1 : 30
(по весу); время полимеризации
45 мин.)

Время выдержки, часы	Выход полимера, %	[η] в 1 н. водном растворе KCl, дл/г
—	98	16,0
4,7	99	10,5
8,6	99	6,7
17,7	98	7,0

полимеров при этом существенно уменьшаются *, т. е. аммиак действует подобно веществам, передающим реакционные цепи. Возможно, что этот эффект обусловлен участием в процессе полимеризации продукта взаимодействия аммиака и АА. Известно, что АА при комнатной температуре легко взаимодействует с аммиаком, образуя НПА [5]. Поэтому было изучено влияние этого продукта на полимеризацию АА в водных растворах.

Полимеризацию проводили в разбавленных водных растворах при концентрации мономера 0,14–0,57 моль/л (1–4 вес. %) и НПА 0,013–0,053 моль/л под действием УФ-излучения в присутствии фотосенсибилизатора (динитрил азоизомасляной кислоты). Реакция протекает с постоянной скоростью в начале процесса, пропорциональной концентрации мономера в первой степени и квадратному корню из интенсивности излучения. С повышением концентрации НПА в растворе начальная скорость полимеризации практически не изменяется. Однако увеличение его концентрации приводит к значительному падению молекулярного веса ПАА. Это указывает на протекание реакции передачи цепи через молекулы НПА **. Графический расчет константы этой реакции по уравнению

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_o}{k_p^2} \cdot \frac{v_o}{[M]^2} + \frac{k_n}{k_p} \frac{[NPA]}{[M]}$$

(где \bar{P}_n – среднечисленная степень полимеризации, k_o , k_p и k_n – константы обрыва, роста и передачи цепи соответственно, v_o – скорость полимеризации; $[M]$, $[NPA]$ – концентрации мономера и НПА соответственно) дает следующие значения констант: $k_p/k_o = 3,8$ и $k_n/k_p = 1,5 \cdot 10^{-3}$ (рис. 3). Была также определена величина k_p/k_o (с помощью метода перемежающегося освещения) и рассчитаны величины k_p и k_o при полимеризации АА в присутствии НПА, хорошо совпадающие с найденными нами ранее величинами этих констант при полимеризации АА в водном растворе [8].

Полученные результаты показывают, что НПА, образующийся при взаимодействии АА и аммиака, является весьма эффективным передатчиком цепи при полимеризации АА в воде. Возникающий в результате реакции передачи цепи радикал по своей реакционной способности близок к радикалу АА.

Показано также, что добавление НПА к концентрированным растворам АА в воде приводит к образованию растворимого полимера на глубоких стадиях превращения. Так,

в 47 %-ном растворе АА в воде, содержащем 8 % НПА (0,35 моль/л), при полном превращении получен растворимый полимер относительно низкого молекулярного веса ($M_w = 0,75 \cdot 10^6$). Молекулярный вес полимера, синтезированного в тех же условиях в присутствии эквивалентного количества аммиака равен $7 \cdot 10^6$. Без добавок аммиака или НПА при такой же концентрации мономера образуется полностью нерастворимый ПАА.

Найдено также, что при полимеризации АА в концентрированных растворах в аprotонном растворителе (ДМСО) получаются полимеры с молекулярным весом до $9 \cdot 10^6$ (при концентрации мономера 40 %), растворимые в воде.

Рис. 3. Расчет константы скорости реакции передачи цепи через молекулы НПА при полимеризации АА в воде при 20°

Полимеризация АА в концентрированных растворах в аprotонном растворителе (ДМСО) получаются полимеры с молекулярным весом до $9 \cdot 10^6$ (при концентрации мономера 40 %), растворимые в воде.

* При содержании аммиака в растворе меньше 1,2–1,3 % при полном превращении полимеры частично или полностью нерастворимы в воде.

** Авторы благодарят Н. П. Пасхина, отметившего возможную роль НПА в реакции передачи цепи при полимеризации АА в присутствии аммиака.

Таким образом, показано, что при полимеризации АА в концентрированных водных растворах, а также в двухфазных системах в присутствии аммиака или едкого натра образуются растворимые в воде высокомолекулярные полимеры. Кроме того, установлено, что в кислой среде даже при полимеризации в разбавленных растворах образуются спиртовые нерастворимые полимеры. Естественно предположить поэтому, что ответственными за реакцию сшивания, сопровождающуюся выделением аммиака и приводящую к образованию имидных структур, являются ионы водорода. В пользу этого предположения свидетельствует также тот факт, что полимеры, получаемые в концентрированных растворах в ДМСО, имеющие высокий молекулярный вес, полностью растворимы в воде.

Кроме того, для образования растворимых полимеров АА большое значение имеет наличие в системе продукта взаимодействия аммиака с АА — НПА. С одной стороны, это соединение обладает заметной активностью в реакции передачи цепи, с другой — НПА является сильным акцептором протонов. На определяющую роль НПА в процессе образования растворимого ПАА указывают данные о получении растворимых полимеров в присутствии НПА при полимеризации в концентрированных системах даже в отсутствие щелочных добавок. Следует отметить, что в присутствии едкого натра также может образовываться НПА, так как в результате гидролиза АА, протекающего в щелочной среде, образуется аммиак, который в дальнейшем способен принимать участие в реакции с АА. Есть основания считать, что резкое уменьшение молекулярного веса полимера, полученного в присутствии аммиака и малых количеств едкого натра, обусловлено возрастанием скорости образования НПА.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, New York — London, 1962, p. 326.
2. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, П. М. Хомиковский, М. К. Яковleva, В. Ф. Громов, С. П. Трембачева, И. А. Якубович, П. И. Парадия, Н. П. Пасхин, М. П. Вилянский, В. Г. Некорощев. Авт. свид. 235997, 1966; Бюлл. изобретений, 1969, № 6; Франц. пат. 1466769, 1966, 1492037, 1967; Итал. пат. 753476, 1967; 756445, 1967; Англ. пат. 1106573, 1968.
3. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А9, 1444, 1967.
4. А. Х. Брегер, В. А. Белинский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осиев, Труды Всесоюзной конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 182.
5. Пат. США 2663733, 1953.
6. F. S. Dainton, M. Tordoff, Trans. Faraday Soc., 53, 499, 1957.
7. A. J. Restaino, R. B. Mesrobian, H. Mogawetz, D. S. Ballantine, D. J. Diennes, D. J. Metz, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2939, 1956.
8. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А12, 767, 1970.