

УДК 541.64:547.39:546.212

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ ПРИ ГЛУБОКИХ  
СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

*Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Некрасова Т. А.*

Исследована полимеризация акриламида в воде, инициируемая персульфатом калия. Показано, что по мере увеличения вязкости реакционной среды уменьшается константа скорости распада инициатора и растет соотношение  $k_p/k_o^{0.5}$ , что объясняется диффузионным контролем соответствующих реакций. Мономер не оказывает влияния на скорость распада инициатора, но убыль его концентрации приводит к уменьшению эффективности инициирования. Установлено, что в ходе полимеризации протекает побочная межмолекулярная реакция конденсации амидных групп с образованием вторично-амидных мостиков.

Свободнорадикальная полимеризация акриламида (АА) в воде является промышленным процессом. В литературе имеется большое число работ, касающихся закономерностей полимеризации АА, однако несмотря на то, что полимеризацию практически проводят до глубоких степеней превращения, литературные данные относятся в основном к начальному периоду, когда присутствие небольших количеств полимера еще существенно не отражается на протекании полимеризации. Опубликованные работы [1–3] по исследованию глубокой полимеризации АА не раскрывают основных кинетических закономерностей этого процесса. Вместе с тем, было естественно ожидать, что кинетика глубокой полимеризации усложнится присутствием в реакционной смеси значительных количеств полимера, приводящего к увеличению ее вязкости и замедлению диффузионных процессов, вследствие чего изменятся характеристики элементарных стадий процесса.

Целью данной работы было установление зависимости кинетических параметров на стадиях инициирования полимеризации АА и образования полиакриламида ПАА в водной среде в присутствии персульфата калия (ПСК) от изменения состава реакционной смеси и ее вязкости, а также изучение побочных реакций, протекающих при полимеризации АА.

Для полимеризации применяли акриламид, многократно перекристаллизованный из бензола, т. пл. 85°, содержание основного вещества 99,5–100%. ПСК марки ч. использовали без дополнительной очистки. Воду (растворитель) дважды перегоняли, непосредственно перед полимеризацией кипятили и охлаждали под азотом.

Концентрацию АА контролировали бромид-броматным методом, содержание ПСК в растворе определяли иодометрически. Для определения содержания вторично-амидных групп –CONHCO– навеску полимера (~0,1 г) растворяли в воде, добавляли 10 мл 0,1 н. раствора NaOH, выдерживали в течение 20 мин. и потенциометрически титровали 0,1 н. раствором HCl. Параллельно проводили глухой опыт. Содержание аммонийного азота в реакционном растворе определяли методом формольного титрования. Характеристическую вязкость определяли в 10%-ном водном растворе NaCl при 20°. Для вычисления вязкости реакционной среды  $\eta$  пользовались модифицированным уравнением [4]

$$\eta = 10^{-2,12} [\eta]^{6,32} c^{0,76},$$

где  $c$  – концентрация ПАА, вес. %.

Полимеризацию АА проводили в стеклянной колбе при 50° в течение 2–3 час. в токе очищенного азота. Сначала в колбу заливали раствор АА заданной концент-

рации, термостатировали при перемешивании 10–15 мин. в токе азота, после чего пипеткой добавляли нужное количество раствора ПСК. Момент приливания ПСК считался нулевой точкой отсчета. По окончании полимеризации полимер высаживали из раствора ацетоном и сушили под вакуумом при температуре 30–40° до постоянного веса.

**Влияние АА и ПАА на распад ПСК.** Распад ПСК изучали в воде, в водных растворах ПАА и в процессе полимеризации АА. Определяли изменение концентрации инициатора во времени.

Экспериментальные данные по распаду ПСК в водном растворе в отсутствие АА и ПАА при температурах 50, 60, 70, 75° показывают, что скорость гомолитического распада ПСК подчиняется уравнению первого порядка. Путем обработки данных по методу наименьших квадратов была получена температурная зависимость константы скорости распада ПСК

$$k_{\text{расп}} = 1,53 \cdot 10^{16} \exp(-31800/RT),$$

что хорошо согласуется с литературными данными [5].

Далее изучали распад ПСК в условиях полимеризации. На основании кинетических данных по изменению содержания инициатора во времени при его различных начальных концентрациях дифференциальным методом были определены константы скорости распада ПСК при полимеризации (табл. 1), которые в начальный период полимеризации, когда вязкость среды практически равна вязкости воды, совпадают с константой скорости распада ПСК в воде, не содержащей мономера ( $4,8 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup>). Это свидетельствует об отсутствии в исследованной области концентраций индуцированного распада ПСК под действием мономера, что не согласуется с утверждениями авторов работы [6], которые использовали предположение о радикалько-акцепторном механизме выхода первичных радикалов из клетки для объяснения завышенного кинетического порядка по мономеру.

В ходе полимеризации значения скоростей и констант скоростей распада ПСК непрерывно уменьшаются (табл. 1), причем уменьшение скорости распада в реакционной смеси по сравнению со скоростью распада ПСК в воде тем более заметно, чем меньше (при прочих равных условиях) исходная концентрация инициатора, т. е. чем больше степень полимеризации и вязкость полимеризационного раствора. (Уменьшение  $k_{\text{расп}}$  ПСК при полимеризации нельзя объяснить некоторым ростом pH среды, поскольку, как показано в работе [5], константа скорости распада ПСК в нейтральных и щелочных водных растворах практически не меняется.)

Для подтверждения зависимости константы скорости распада ПСК от вязкости среды был изучен распад ПСК [ $I_0 = 3,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л] в высоковязких водных растворах ПАА (1–6%) в отсутствие мономера при 50°. Полученные экспериментальные данные приведены ниже.

$\eta \cdot 10^3$ , пазы	вода	5,8	9,7	14,6
$k_{\text{расп}} \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	4,8	3,4	2,5	1,7

Как видно, значения константы скорости распада ПСК в вязких средах действительно ниже, чем в воде и уменьшаются с увеличением вязкости раствора, что свидетельствует о влиянии диффузионных факторов на кинетику гомолитического распада ПСК при глубокой полимеризации АА. Возрастание вязкости среды существенно отражается на процессе распада ПСК, по-видимому, смещая равновесие в сторону рекомбинации первичных радикалов в клетке и регенерации молекулы инициатора, а также на диффузионном выходе радикалов из клетки.

Таким образом, показано, что константа скорости распада ПСК не зависит от присутствия в растворе АА, но в ходе полимеризации уменьшается вследствие увеличения вязкости среды, т. е. при полимеризации АА

Параметры процесса полимеризации АА в воде при 50°

Таблица 1

Время, мин.	[AA], моль/л	[I]·10 <sup>3</sup> , моль/л	[η], дж/г	$k_{\text{расп}} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$w_{\text{п}} \cdot 10^5$ , моль/л сек	$f^{0,5} k_p / k_{O_2}^{0,5}$ , (л/моль·сек)	$\eta \cdot 10^{-3}$ , пасы	$f$	$k_p / k_{O_2}^{0,5}$ , (л/моль·сек) <sup>0,5</sup>	$w_{\text{и}} \cdot 10^6$ , моль/л сек	$v$
0	0,563	0,741	—	4,8	—	—	—	1,00	—	7,1	—
45	0,303	0,734	9,1	1,8	6,7	5,98	13,9	0,72	7,03	1,9	35 400
60	0,246	0,733	9,15	1,4	5,1	6,61	16,7	0,67	8,07	1,4	37 200
75	0,211	0,733	9,15	1,2	3,8	7,19	18,1	0,59	9,34	1,0	36 700
90	0,176	0,732	9,2	1,0	3,1	6,55	20,2	0,56	8,73	0,8	37 700
0	0,570	1,44	—	4,6	21,1	4,51	—	1,00	4,51	13,2	15 900
15	0,415	1,435	8,4	3,6	14,4	4,82	5,2	0,84	5,23	8,5	16 900
30	0,330	1,43	8,4	2,8	10,2	4,88	7,9	0,74	5,67	5,7	17 900
45	0,246	1,43	8,4	2,6	6,8	4,90	9,8	0,61	6,28	4,4	15 450
60	0,197	1,425	8,4	2,3	5,2	4,83	10,7	0,55	6,52	3,4	15 300
75	0,147	1,42	8,4	2,1	3,6	4,62	12,0	0,48	6,66	2,9	12 400
90	0,119	1,42	8,5	2,0	2,8	4,42	12,6	0,42	6,78	2,65	10 600
0	0,570	2,27	—	4,8	25,8	4,34	—	1,00	4,34	21,8	11 800
15	0,366	2,26	7,8	4,6	16,0	4,28	2,3	0,79	4,81	16,5	9700
30	0,239	2,555	7,8	3,5	9,6	4,47	6,3	0,66	5,54	10,4	9300
45	0,162	2,25	7,8	3,2	6,0	4,77	7,4	0,62	6,01	9,0	6700
60	0,127	2,24	7,8	3,0	4,3	4,37	7,9	0,56	5,83	7,6	5600
75	0,092	2,235	7,8	2,8	2,8	3,93	8,4	0,44	5,96	5,5	5100
90	0,070	2,23	7,9	2,6	2,0	3,80	9,4	0,41	5,94	4,8	4300
0	0,554	3,83	—	4,7	32,9	4,43	—	1,00	4,43	36,0	9100
15	0,317	3,82	7,2	4,3	16,0	3,96	3,0	0,76	4,56	24,8	6400
30	0,218	3,80	7,2	4,0	10,0	3,72	3,8	0,62	4,71	19,0	5300
45	0,148	3,79	7,25	3,5	6,1	3,54	4,6	0,62	4,93	13,8	4400
60	0,106	3,78	7,25	3,4	4,3	3,55	5,0	0,46	5,22	11,9	3600
75	0,070	3,77	7,25	3,4	2,8	3,44	5,3	0,41	5,38	10,5	2700
90	0,056	3,76	7,35	3,3	2,0	3,19	5,9	0,40	5,07	9,9	2100
0	0,563	5,92	—	4,7	42,8	4,53	—	1,00	4,53	55,6	7700
15	0,255	5,89	6,6	4,5	15,6	3,67	2,1	0,64	4,58	33,9	4600
30	0,155	5,87	6,7	4,3	7,8	3,17	2,9	0,46	4,66	23,3	3300
45	0,101	5,84	6,6	4,2	4,8	3,02	3,0	0,42	4,65	20,7	2300
60	0,068	5,83	6,6	4,1	2,9	2,79	3,1	0,36	4,66	17,2	1700
75	0,039	5,81	6,7	4,0	1,6	2,68	3,1	0,31	4,79	14,6	1100
90	0,025	5,79	6,7	4,0	1,0	2,58	3,2	0,28	4,87	13,0	800
0	0,887	1,49	—	4,8	35,1	4,68	—	1,00	4,68	14,3	24 500
15	0,591	1,48	9,6	1,3	23,4	8,98	20,9	1,00	8,98	3,85	60 800
30	0,408	1,48	10,8	0,8	13,7	9,75	64,6	0,83	10,7	2,0	68 500
45	0,289	1,48	11,2	0,8	11,8	11,86	97,7	0,67	14,5	1,6	73 750

в воде реакция инициирования подчиняется диффузионному конгрулю, что находит отражение в макрокинетике полимеризации.

**Кинетика полимеризации АА.** Вопреки тому, что при полимеризации АА резко возрастает вязкость реакционной среды, самоускорение процесса не имеет места (табл. 1). Поскольку, как было показано выше, в ходе полимеризации в весьма заметной степени подавляется распад инициатора, можно было предположить, что гель-эффект все же имеется, но скорость полимеризации не увеличивается вследствие одновременного замедления инициирования. Для подтверждения этого предположения необходимо было найти зависимость эффективности инициирования  $f$  и кинетических параметров роста и обрыва цепи  $k_p/k_o^{0.5}$  от глубины полимеризации (вязкости среды).

Исследование начальной стадии полимеризации АА при различных концентрациях мономера и инициатора показало, что полимеризация проходит по первому порядку (1,02) относительно концентрации АА и по половинному (0,51) — относительно ПСК.

Далее, зная  $[M]$ ,  $[I]$ ,  $w_n$  и  $k_{\text{расп}}$  по известной зависимости

$$f^{0.5} k_p / k_o^{0.5} = w_n / k_{\text{расп}} [I]^{0.5} [M]$$

вычислили соответствующие значения  $f^{0.5} k_p / k_o^{0.5}$ . Из таблицы 1 видно, что эта величина в ходе процесса изменяется, причем при малых концентрациях ПСК вначале увеличивается, а затем уменьшается, при больших концентрациях инициатора — только уменьшается, что может быть обусловлено неодинаковым характером изменения эффективности инициирования и кинетических констант в ходе полимеризации.

Для определения изменения эффективности инициирования в ходе полимеризации мы исходили из того, что  $k_p/k_o^{0.5}$  в определенном растворителе при данной температуре зависит только от вязкости среды. Поэтому несовпадение значений  $f^{0.5} k_p / k_o^{0.5}$  для реакционных смесей с одинаковой вязкостью, отличающихся между собой концентрацией мономера, должно указывать на наличие зависимости  $f$  от  $[M]$ . Качественно наличие этой зависимости подтверждено с помощью следующего опыта. В реакционную смесь через 90 мин. после начала полимеризации АА ввели дополнительное количество мономера (0,47 моль/л), необходимое для восстановления исходной концентрации. Значения  $f^{0.5} k_p / k_o^{0.5}$ , рассчитанные на основании данных эксперимента (рис. 1), указывают на возрастание этой величины после добавления в полимеризационную систему АА. Так как вязкость раствора и, следовательно,  $k_{\text{расп}}$  и  $k_p/k_o^{0.5}$  при этом практически не изменились, увеличение  $f^{0.5} k_p / k_o^{0.5}$  связано только с ростом  $f$ . Далее были вычислены значения вязкости реакционных смесей (табл. 1) в момент отбора проб на анализ и методом интерполяции определены значения  $f^{0.5} k_p / k_o^{0.5}$  и  $[M]$ , соответствующие определенным значениям вязкости. Эти данные (рис. 2) свидетельствуют об уменьшении  $f^{0.5} k_p / k_o^{0.5}$ , а следовательно, и  $f$  с убылью  $[M]$  при величинах, меньших  $\sim 0,45$  моль/л; при больших концентрациях мономера отношение  $f^{0.5} k_p / k_o^{0.5}$  не меняется, т. е.  $f$  сохраняет постоянное значение. Известно, что эффективность инициирования ПСК при больших концентрациях мономера равна 1. Исходя из этого была вычислена величина  $f$  для малых концентраций АА (табл. 1). Оказалось, что  $f$  при одинаковых концентрациях мономера для разных вязкостей приблизительно постоянна, т. е. в условиях наших опытов практически не зависит от вязкости среды. Это позволяет проследить изменение отношения  $k_p/k_o^{0.5}$  в течение всего процесса. Из таблицы 1 видно, что в ходе полимеризации АА отношение  $k_p/k_o^{0.5}$  увеличивается. При этом наблюдается некоторый рост pH реакционной смеси (табл. 2) и, как уже отмечалось, повышение ее вязкости. Маловероятно, что увеличение пара-

метра  $k_p/k_0^{0.5}$  связано с изменением pH среды, поскольку известно [7], что при изменении pH это отношение практически постоянно (хотя абсолютные значения  $k_p$  и  $k_0$  уменьшаются с ростом pH). Надо полагать, что решающим фактором, обусловливающим рост соотношения  $k_p/k_0^{0.5}$  при получении ПАА, как и при синтезе других полимеров, растворимых в исходных мономерных смесях, является повышение вязкости среды и, следовательно, замедление диффузионных процессов (гель-эффект).

Итак, установлено, что в ходе полимеризации АА в воде в присутствии ПСК наблюдается увеличение значений  $k_p/k_0^{0.5}$ , однако процесс не ускоряется вследствие одновременного уменьшения константы скорости распада ПСК с ростом вязкости раствора и снижения эффективности инициирования по мере вступления в реакцию мономера.

**Побочные реакции при полимеризации АА.** При сопоставлении результатов определения скорости полимеризации АА и скорости инициирования видно, что изменение их в процессе опыта не одинаково, т. е. длина

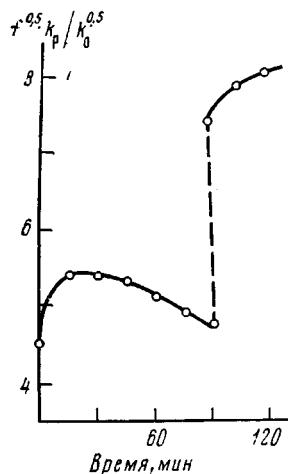


Рис. 1

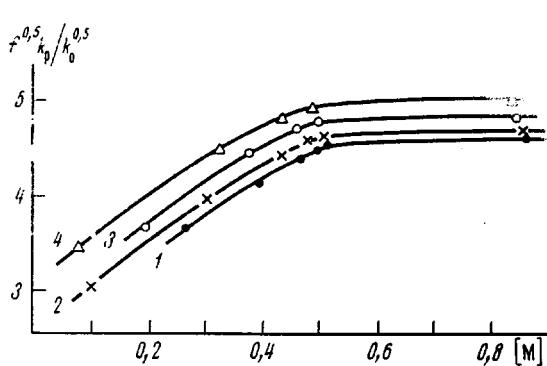
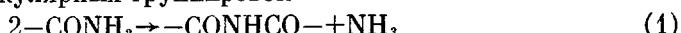


Рис. 2

Рис. 1. Изменение  $f^{0.5} k_p / k_0^{0.5}$  при полимеризации акриламида во времени.  $[M]_0 = 0,570 \text{ моль/л}$ ,  $[I]_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ,  $50^\circ$

Рис. 2 Влияние концентрации мономера на величину  $f^{0.5} k_p / k_0^{0.5}$  при вязкости раствора  $\eta \cdot 10^{-3} = 2$  (1), 3 (2), 4 (3), 5 пузазы (4)

кинетической цепи  $v$ , равная их отношению, в ходе полимеризации меняется. Величина  $v$  для опытов с начальной концентрацией мономера 0,55–0,57 моль/л, как правило, убывает по мере увеличения степени превращения АА. Вместе с тем, характеристическая вязкость полимеров, определяемая в первую очередь степенью полимеризации, на протяжении каждого опыта остается практически постоянной (табл. 1). Поскольку нет основания объяснить эти данные изменением в ходе полимеризации характера реакций передачи цепи, предположили, что в ходе полимеризации протекают побочные реакции сшивания отдельных полимерных цепей, в результате которых происходит увеличение средней молекулярной массы и  $[\eta]$  ПАА. Имеются сведения [8] о протекании в ПАА при температурах выше  $100^\circ$  реакции имидизации и образовании вторично-амидных межмолекулярных группировок



О возможности образования вторично-амидных группировок в условиях полимеризации, протекающей при значительно более низких температурах, в литературе данных нет. Для подтверждения наличия таких группировок в составе полимеров, образующихся в условиях наших опытов,

мы воспользовались данными работы [9], в которой было показано, что группировки  $-\text{CONHCO}-$  в слабощелочной среде уже на холду количественно гидролизуются по схеме



На этом основании путем потенциометрического титрования кислотой обработанных щелочью растворов ПАА мы определяли содержание группировок  $-\text{CONHCO}-$ . Кроме того, в слабощелочной среде (0,01 н. раствор  $\text{NaOH}$  в 10%-ном водном растворе  $\text{NaCl}$ ), в которой вторично-амидные межмолекулярные мостики разрушаются, определяли  $[\eta]$  ПАА. Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что при полимеризации АА происходит нарастание содержания вторично-амидных группировок, а обработка щелочью приводит к уменьшению  $[\eta]$  полимеров, причем, чем

Таблица 2

**Побочные превращения в процессе полимеризации АА в воде при 50°**  
 $([\text{M}]_0 = 0,563 \text{ моль/л}, [\text{I}]_0 = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})$

Время, мин.	N вторично-амидный, вес.% от количества мономера	N аммонийный, вес.% от количества полимера	$[\eta]$ , дл/г	pH
0	0	0	8,1	7,40
15	0,03	0,03	8,6	7,36
30	0,11	0,08	7,5	7,38
45	—	0,10	7,2	7,40
60	—	0,13	—	7,55
75	0,16	0,15	6,8	8,75
90	0,20	0,17	6,6	9,00

больше в исходном полимере группировок  $-\text{CONHCO}-$ , тем в большей степени понижается  $[\eta]$  полимера в слабощелочной среде.

Еще одним доказательством образования в ПАА вторично-амидных группировок является присутствие в реакционной смеси побочного продукта этой реакции — аммиака и связанное с ним увеличение pH раствора от  $\sim 7$  в начале опыта до  $\sim 9$  в конце (табл. 2).

Наличие в растворе аммиака можно объяснить также протеканием гидролиза амидных групп:  $-\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{COOH} + \text{NH}_3$ . Однако путем прямого потенциометрического титрования растворов ПАА щелочью установлено, что карбоксильных групп в полимерах нет, т. е. в условиях полимеризации ПАА в заметной степени не гидролизуется, и выделение аммиака обусловлено протеканием реакции (1).

Если анализы по определению группировки  $-\text{CONHCO}-$  и аммиака указывают на образование вторично-амидных групп вообще, то вискозиметрические исследования полимера в щелочной среде свидетельствуют о том, что эти вторично-амидные группировки хотя бы частично возникли за счет межмолекулярной реакции. Следует отметить, что число межмолекулярных связей все же невелико (полимеры полностью растворяются и в неподкисленных водных растворах), однако их достаточно, чтобы увеличить кажущуюся степень полимеризации при определении  $[\eta]$  в нейтральном растворе  $\text{NaCl}$ .

Из табл. 2 видно также, что содержание аммонийного азота близко к содержанию вторично-амидного азота в полимере. Если к тому же учесть, что небольшая часть аммиака могла быть унесена из раствора с током азота, можно заключить, что известная реакция аммиака с АА, ведущая к образованию  $\beta,\beta',\beta''$ -нитрилтрипропионамида [10], в условиях наших опытов в сколько-нибудь заметной степени не протекает.

Таким образом, в ходе полимеризации АА в воде средняя длина кинетической цепи уменьшается, а характеристическая вязкость ПАА практически не меняется, что обусловлено одновременным протеканием меж-

молекулярной конденсации амидных групп с образованием вторично-амидных мостиков. В связи с этим значения  $[\eta]$ , определенные в нейтральных растворах, являются функцией как концентрации реагентов и кинетических параметров полимеризации, так и межмолекулярной конденсации. Правильное представление о степени полимеризации ПАА можно получить, если разрушить межмолекулярные связи небольшим количеством щелочи, а затем определять  $[\eta]$ .

Дзержинский филиал  
Горьковского политехнического института  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
27 XII 1977

### Литература

1. Е. М. Скобец, Г. С. Нестюк, Укр. хим. ж., 28, 934, 1963.
2. В. А. Яковлев, Н. П. Дымарчук, К. П. Мищенко, Ж. прикл. химии, 45, 2101, 1972.
3. Л. А. Лаврова, Н. П. Дымарчук, К. П. Мищенко, Ж. прикл. химии, 46, 1294, 1973.
4. Е. Л. Коростелева, Н. П. Дымарчук, Ж. прикл. химии, 48, 467, 1975.
5. I. M. Kolthoff, I. K. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3055, 1951.
6. J. P. Riggs, F. Rodriguez, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3151, 1967.
7. D. J. Currie, F. S. Dainton, W. S. Watt, Polymer, 6, 451, 1965.
8. M. H. Sawicka, Ж. прикл. химии, 32, 1797, 1959.
9. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильberman, Ж. общ. химии, 30, 596, 1960.
10. В. Ф. Громов, А. П. Шейнкер, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A16, 365, 1974.

---

## POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN WATER AT HIGH DEGREES OF TRANSFORMATION

Zilberman E. N., Abramova L. I., Nekrasova T. A.

### Summary

Acrylamide polymerization in water initiated by potassium persulfate has been studied. It is shown that as far as the viscosity of reactive medium increases, the constant of initiator destruction rate decreases and the relationship  $k_p/k_o^{0.5}$  grows that can be explained by diffusional control of the corresponding reactions. Monomer does not influence the initiator destruction rate, but its concentration decrease results in the decrease of initiation efficiency. It has been found that during polymerization there is a side-passing intermolecular reaction of the condensation of amide groups with the formation of the secondary amide bridges.