

УДК 541.64 : 547.39

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ПРИСУТСТВИИ
ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Трубицына С. Н., Исмаилов И., Аскаров М. А.

Исследованы кинетические особенности эмульсионной полимеризации акриламида в присутствии персульфата калия при 10—20°. Доказано донорно-акцепторное взаимодействие мономера и персульфата калия в полярных средах (вода, ДМФ) и предложена схема реакции инициирования процесса радикалами, возникающими при распаде комплекса акриламид — перекись.

Образование молекулярных комплексов, в частности комплексов с переносом заряда (КПЗ), как известно, имеет важное значение для полимеризационных процессов в связи с тем, что донорно-акцепторное взаимодействие ответственно в ряде случаев за возникновение активных частиц, инициирующих полимеризацию непредельных соединений. Особый интерес в этом плане представляет возможность использования в качестве активаторов процесса комплексов на основе самих полимеризующихся мономеров, поскольку в этом случае, очевидно, можно реализовать условия для определенной управляемости реакций полимеризации. Такой эффект, по-видимому, можно получить при использовании мономеров, специфика электронного строения которых обуславливает склонность их к донорно-акцепторному взаимодействию с компонентами акцепторной природы. К числу таких соединений следует отнести азотсодержащие винильные мономеры. Так, ранее [1] сообщалось о комплексообразовании акрилонитрила (АН) с персульфатом калия (ПК) и полимеризации и со-полимеризации АН с рядом мономеров в водном растворе катионактивного эмульгатора — цетилипиридинийхлорида (ЦПХ) при 20°, активируемой радикалами, возникающими при распаде комплекса АН — ПК. Предполагалось, что аналогичные результаты можно получить и с акриламидом (АА), который в силу своей электронной структуры способен проявлять донорные свойства в присутствии электроноакцепторных реагентов (перекисей).

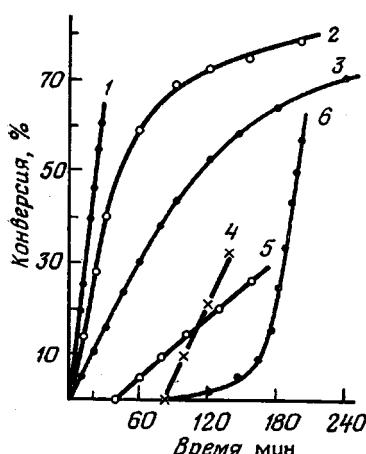


Рис. 1. Кинетика полимеризации АА в воде (1, 4, 6) и ДМФ (2, 3, 5) при 20 (1, 3–6) и 30° (2) в присутствии ЦПХ (1–3, 6) и без него (4, 5)

[ПК] = 0,075 моль/л; [ЦПХ] = 2%; [АА] = 30 об.-% (к растворителю); 6 — в присутствии кислорода воздуха. $M \cdot 10^{-4} = 1,6$ (1); 0,43 (3); 2,0 (4); 0,66 (5)

Из рис. 1 (кривая 1) видно, что АА полимеризуется с большой скоростью в водном растворе ЦПХ и ПК с образованием высокомолекулярного продукта в условиях (20°), исключающих термическое разложение перекиси. С целью выяснения закономер-

ностей этого процесса исследовали дилатометрическим методом полимеризацию акриламида в воде при $10-20^\circ$ с концентрациями мономера $3,0-9,0$ моль/л, персульфата калия $0,02-0,1$ моль/л и ЦПХ $0,6-3,0\%$.

Акриламид, персульфат и ЦПХ марки ч. очищали двукратной перекристаллизацией соответственно из бензола (т. пл. $84,3^\circ$) [2], горячей воды и ацетона. Реакцию начинали после полного удаления из реакционной смеси растворенного кислорода и установления теплового равновесия. Молекулярные массы отмытых от дегтергента и переосажденных полимеров рассчитывали из вискозиметрических данных по уравнению $[\eta]=0,631 \cdot 10^{-4} M^{0.8}$ [3]. Измерение электрического сопротивления раствора персульфата калия и акриламида проводили с помощью реохордного моста Р-38 при 20° , используя платинированные («черные») электроды. Свежеприготовленную смесь реагирующих компонентов перед измерением тщательно перемешивали в измерительной термостатированной ячейке.

Установлено, что повышение температуры от 10 до 20° способствует увеличению скорости реакции, а общая энергия активации в этом интервале температур составляет $9,2+0,1$ ккал/моль. Скорость полимеризации

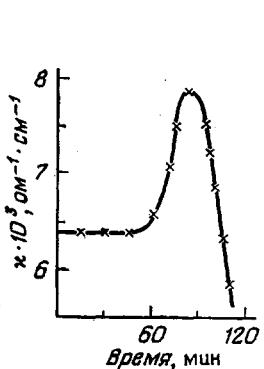


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности x водного раствора АА и ПК от времени при 20° . $[AA] = 4,6$ моль/л; $[PK] = 0,075$ моль/л

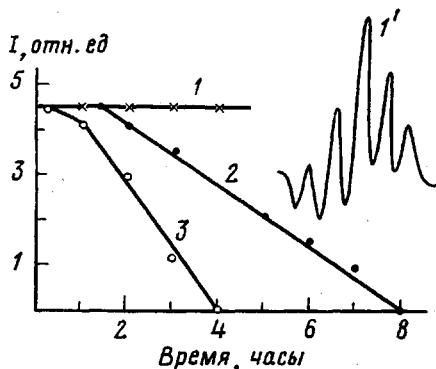


Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала ЭПР при 20° в ДМФ:

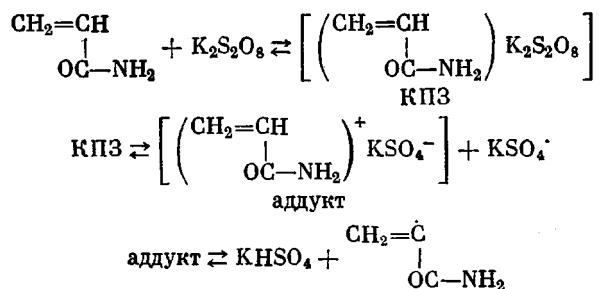
1 — ДФПГ, 2 — ДФПГ + АА + ПК, 3 — ДФПГ + АА + ПК + ЦПХ; $1'$ — форма сигнала ЭПР ДФПГ (в ДМФ); $[PK] = 0,075$ моль/л; $[ЦПХ] = 2\%$; $[AA] = 30$ об.%; $[ДФПГ] = 0,015$ моль/л

(и выход полимера за определенное время) растет с увеличением содержания персульфата калия, эмульгатора и мономера в системе и зависит от их концентраций в степени 0,5, 1,0 и 1,6 соответственно. Уравнение общей скорости полимеризации акриламида в исследованном процессе $v=k[AA]^{1.6}[PK]^{0.5}[ЦПХ]$ согласуется с уравнением, принятым для радикальных процессов, за исключением порядка по мономеру, завышенное значение которого следует, видимо, отнести к участию АА кроме реакции роста цепи в реакции продуцирования радикалов.

Механизм инициирования, видимо, включает донорно-акцепторное взаимодействие акриламида и персульфата калия, ответственное, с нашей точки зрения, за образование активных центров. Подтверждением этому наряду с указанными выше кинетическими данными могут служить следующие экспериментальные факты: АА не полимеризуется при $10-20^\circ$ в водном растворе ЦПХ в отсутствие ПК; с другой стороны, без цетилпиридинийхлорида (ПК присутствует в системе) полимеризация идет, но с меньшей скоростью, а началу процесса предшествует индукционный период, равный 80 мин. (рис. 1, кривая 4). Из приведенных результатов очевидна первостепенная роль в образовании инициирующих радикалов предварительного взаимодействия мономера с перекисью; ЦПХ непосредственно в активации процесса полимеризации не участвует, но наряду со стабилизирующим действием, по-видимому, оказывает определенное воз-

действие на комплексообразование акриламида с персульфатом калия и распад этого комплекса (АА-ПК) с продуцированием радикалов.

Сочетание таких водорастворимых компонентов, как АА и ПК, исключает возможность спектрального исследования их взаимодействия в воде даже при высоких концентрациях реагирующих соединений. Для непосредственного доказательства комплексообразования акриламида с перекисью мы замеряли величину удельной электропроводности κ водного раствора этих реагентов во времени [4], поскольку электропроводность системы может меняться с изменением числа заряженных частиц, находящихся в ней. Как можно видеть (рис. 2), кривая изменения электропроводности во времени проходит через максимум и имеет, по-существу, три участка, физический смысл каждого из которых помогает оценить предложенную нами по аналогии с работой [1], схему взаимодействия АА и персульфата калия. Предполагается, что координация акцептора (ПК) с акриламидом осуществляется через неподеленную пару электронов атома азота или кислорода карбонильной группы мономера [5]



Анализируя данные рис. 2 и сопоставляя их с приведенной выше схемой взаимодействия акриламида с перекисью, мы полагаем, что время, в течение которого κ системы не меняется (45 мин.), характеризует реакцию возникновения стабильного комплекса (КПЗ). Восходящая ветвь кривой описывает процесс диссоциации КПЗ с образованием радикала KSO_4^{\cdot} и соответствующего аддукта ионного характера. Распад последнего на «мономерный» радикал и бисульфат калия, сопровождается резким падением электропроводности системы, фиксируется примерно через 80 мин. от момента слияния реагирующих компонентов и характеризует начало полимеризационного процесса: из рис. 1 (кривая 5) видно, что началу полимеризации АА предшествует индукционный период, равный 80 мин. Судя по этим результатам, инициирование полимеризации АА осуществляется, очевидно, преимущественно «мономерными» радикалами; роль KSO_4^{\cdot} не является определяющей. Подтверждением радикального характера полимеризации акриламида под действием инициирующей системы АА-ПК является ингибирование этого процесса ингибиторами радикальных реакций: гидрохиноном, кислородом воздуха (рис. 1, кривая 6), дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ).

Радикалы, возникающие при взаимодействии акриламида с персульфатом калия, фиксировались спектрами ЭПР*, снятыми на радиоспектрометре РЭ-1301 в ДМФ в присутствии радикальной «ловушки» — ДФПГ при 20°. ДФПГ в ДМФ дает спектр из пяти линий (рис. 3); при добавлении АА и ПК интенсивность спектральных линий с течением времени падает, что обусловлено уменьшением концентрации ДФПГ в системе за счет связывания им радикалов, образующихся при донорно-акцепторном взаимодействии АА с перекисью. На рис. 3 представлено изменение во времени интенсивности одной из линий спектра ДФПГ, взятой в качестве эталонного сигнала, в системах АА-ПК, АА-ПК-ЦПХ и в чистом растворителе. Как видно, интенсивность спектра ДФПГ

* ЭПР-спектры сняты А. Ф. Ходжаевым, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.

в ДМФ не меняется (рис. 3, кривая 1); в системе АА – ПК заметный расход ДФПГ, взятого в том же количестве, начинается, примерно, через 80 мин. от момента слияния компонентов и полностью заканчивается за 8 час. (кривая 2). В присутствии ЦПХ расход ДФПГ фиксируется сразу после слияния реагентов и завершается за 4 часа (кривая 3). Приведенные данные могут служить дополнительным подтверждением радикального характера исследуемого процесса. Регулировать реакцию диссоциации комплекса АА – ПК на активные инициирующие центры помогает ЦПХ, введение которого в реакционную смесь уже в небольших количествах (до 0,5% по отношению к растворителю) позволяет полностью снимать индукцию и значительно повышать скорость полимеризации (рис. 1, кривые 1 и 3). Аналогичное действие ЦПХ обнаружено при исследовании полиме-

Некоторые характеристики полиакриламидов

Инициирующая система	Т. размягч., °С	Потеря в весе (%) за 6 час. нагревания при **		$M \cdot 10^{-6}$
		200°	300°	
АА+ПК	225	7	60	1,00
Диметиланилин+ПК	190	30	93	0,86

* На приборе с постоянно приложенной нагрузкой 0,8 кг/см² и скорости нагревания 1 град./мин.

** На дериватографе.

ризации АН, участвующего подобно акриламиду в инициировании процесса [1]. При этом спектрально был установлен факт комплексообразования АН с ЦПХ, способствующий активации мономера. Очевидно, эффект действия ЦПХ в системе АА – ПК определяется теми же факторами.

Известно, что природа растворителя оказывает существенное влияние на процессы переноса заряда. Из рис. 1 видно, что акриламид полимеризуется как в воде (кривая 1), так и в ДМФ (кривые 2–4). При этом в более полярной среде скорость реакции выше, но началу ее предшествует больший период индукции: для воды и ДМФ он равен 80 и 40 мин. соответственно. Судя по этим данным, константа образования комплекса АА – ПК, очевидно, уменьшается, а скорость его диссоциации увеличивается с повышением диэлектрической проницаемости среды ($\epsilon_{H_2O}=80$, $\epsilon_{DMF}=37,5$).

Следует отметить, что в процессе полимеризации АА реализуются условия для активного образования циклических структур за счет перестройки амидной группы в имидную. Так, в ИК-спектре полиакриламида обнаруживается довольно интенсивная полоса поглощения при 1750 см⁻¹ (имидная группа CO – NH – CO –). В ИК-спектре полиакриламида, полученного в условиях окислительно-восстановительного инициирования системой перекись – третичный амин, при более высокой интенсивности полосы 1680 см⁻¹ (валентные колебания амидной группы CONH₂) полоса с максимумом при 1750 см⁻¹ отсутствует. Активная внутримолекулярная циклизация, понижая растворимость и повышая жесткость полимерных цепей, способствует в некоторой мере улучшению физико-механических характеристик полимера, в частности повышению его температуры размягчения и термостабильности (таблица).

Таким образом, специфика электронного строения акриламида способствует его комплексообразованию с персульфатом калия в полярных средах, результатом которого является полимеризация самого мономера под действием радикалов, образующихся при диссоциации комплекса акриламид – перекись.

Ташкентский политехнический
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
30 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Трубицына, И. Исмаилов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., A19, 495, 1977.
2. М. Н. Савицкая, Ж. прикл. химии, 32, 1797, 1959.
3. Справочник по химии полимеров, Изд-во АН УССР, 1971, стр. 373.
4. Практические работы по физической химии, под ред. К. М. Мищенко, А. А. Равделя, «Химия», 1967, стр. 128.
5. Е. Н. Гурянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», 1973, стр. 353.

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN THE PRESENCE OF POTASSIUM PERSULFATE AT LOW TEMPERATURES

Trubitsina S. N., Ismailov I., Askarov M. A.

Summary

The kinetic features of the acrylamide emulsion polymerization in the presence of potassium persulfate have been studied at 10–20°. The donor-acceptor interaction between the monomer and potassium persulfate in polar media (water, DMP) is proved and a scheme is presented for the reaction of initiating the process by the radicals resulting from decomposition of the complex: acrylamide – peroxide.
