

УДК 541.64:547.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРИС-(2-КАРБАМОИЛЭТИЛ)АМИНА  
НА ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА  
ПЕРСУЛЬФАТОМ***Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Петрова Т. Н.*

Изучено влияние трис-(2-карбамоилэтил)амин (ТКА), образующегося при полимеризации акриламида в щелочных растворах, на распад инициатора — персульфата калия (ПСК). Согласно предложенной схеме реакции, основными продуктами взаимодействия ТКА и ПСК являются вторичный амин, енамин и альдегид, а также бисульфат калия, связывающий не вступивший в реакцию ТКА в неактивный по отношению к ПСК сульфат ТКА. Образование в полимеризационной системе ТКА обуславливает уменьшение ММ полиакриламида вследствие значительного увеличения скорости разложения персульфатного инициатора под действием ТКА. Использование иницирующей системы ПСК—ТКА позволяет проводить полимеризацию при комнатной температуре и получать высокомолекулярный полиакриламид.

При полимеризации акриламида в щелочных растворах в результате реакции между акриламидом и аммиаком, образующимся при гидролизе амидных групп, происходит образование трис-(2-карбамоилэтил)амин (ТКА) [1], который дает с персульфатами, используемыми в качестве инициаторов полимеризации акриламида, окислительно-восстановительную систему [2], вследствие чего резко меняются кинетика иницирования и, следовательно, параметры всего процесса и свойства полимера. Кроме того, система персульфат—ТКА представляет самостоятельный интерес для иницирования полимеризации в водной среде (ввиду доступности ТКА) [3] и как модель для изучения реакции между третичными аминами и перекисями. В связи с этим представляют интерес установление влияния ТКА на гомолитический распад персульфата в различных условиях и природа веществ, образующихся в рассматриваемой редокс-системе, а также особенности полимеризации акриламида в водных растворах, иницируемой персульфатом калия и специально добавленным ТКА.

Для опытов использовали ТКА с т. пл. 185° (из смеси пропанола-2 и воды), синтетизированный из акриламида и аммиака согласно [4]. Персульфат калия (ч.) (ГОСТ 4146-65), КОН (ч.) (ГОСТ 4203-65) и бисульфат калия (ч.) (ГОСТ 4223-65) дополнительной очистке не подвергали. Акриламид трижды перекристаллизовывали из бензола. Во всех опытах применяли бидистиллированную воду.

Концентрацию персульфата калия определяли полярографически по ранее описанной методике [2]. Содержание свободного ТКА в водных растворах контролировали путем потенциометрического титрования 0,1 н. раствором HCl, используя рН-метр рН-340. О ходе полимеризации судили по убыли в растворе концентрации акриламида, определяемой бромид-броматным методом. Характеристическую вязкость полимеров определяли в 10%-ном водном растворе NaCl при 20±0,05°, используя вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм.

При установлении природы продуктов взаимодействия персульфата калия и ТКА смешивали по 25 мл водных растворов исходных веществ (0,434 и 0,868 моль/л соответственно) и выдерживали смесь в течение 1 ч при 20°. Далее раствор концентрировали в вакууме при 40–50° до уменьшения объема смеси в ~3 раза по сравнению с первоначальным. Выделившиеся кристаллы (2,98 г) перекристаллизовывали из воды и анализировали на содержание азота (по Кьельдалю) и сульфат-ионов (весовым методом). В маточном растворе бромид-броматным методом определяли содержание неперделенных соединений, и с помощью реакции с серноокислым гидроксил-амином и последующего титрования выделившейся серной кислоты определяли концентрацию карбонильных соединений. Качественно присутствие в реакционной смеси карбонильных соединений обнаруживали с помощью реакции с 2,4-динитро-фенилгидразином.

Для исследования кинетики взаимодействия в системе персульфат—ТКА навески исходных веществ растворяли в отдельных порциях воды (20°), после чего сливали их и по ходу реакции отбирали пробы для анализов. Полимеризацию акриламида проводили по методике, описанной в работе [5].

Исходя из данных по предельной степени превращения персульфата калия (ПСК) под действием различных количеств ТКА было показано, что в отсутствие каких-либо добавок ПСК реагирует с ТКА в соотношении 1:2. Однако из кинетических кривых (рис. 1), полученных при разных соотношениях реагентов, видно, что в начальный период ПСК и ТКА расходуются в эквимолярном соотношении, а дополнительное количество ТКА вступает в реакцию лишь после того, как значительная часть ПСК уже прореагировала. На основании этих данных можно заключить, что

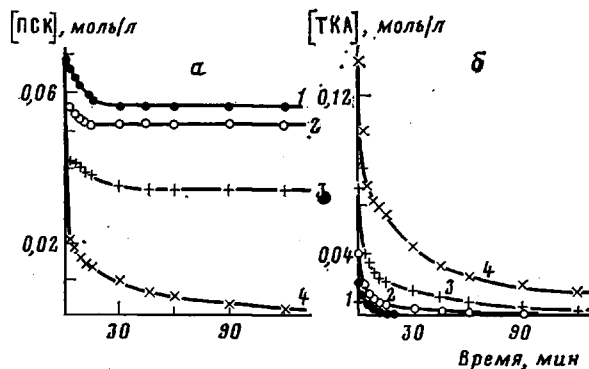
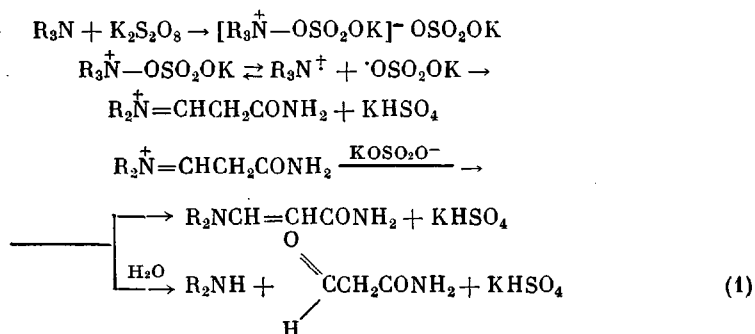
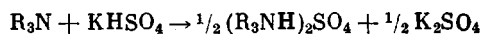


Рис. 1. Кинетические кривые расхода ПСК (а) и ТКА (б) при мольном соотношении реагентов: 1 - 1:0,36; 2 - 1:0,5; 3 - 1:1; 4 - 1:2.  $[ПСК]_0 = 0,069$  моль/л, вода,  $20^\circ$

ТКА приобретает неактивную форму по накоплению в системе продуктов реакции ПСК с ТКА. При изучении солеобразного продукта, выпавшего в осадок после концентрирования реакционной смеси, выявлено отсутствие в нем калия и наличие сульфат-ионов и азота, содержание которых близко к содержанию их в соли ТКА и серной кислоты. Выделенное вещество, так же как и полученный встречным синтезом из ТКА и серной кислоты сульфат ТКА, плавится с разложением при  $192-193^\circ$ . Кроме того, при обработке полученного сульфата едким кали ТКА был выделен в виде свободного основания. Выход соли при взаимодействии ТКА и ПСК в соотношении 2:1 в расчете на исходный ТКА составил 49,4%, т. е. половина ТКА превращается в ходе реакции в соль.

Образование сульфата ТКА в реакции ПСК и ТКА сопровождается появлением в маточном растворе соединений, содержащих двойные углерод-углеродные связи и карбонильные группы. Так, в растворе, полученном в результате взаимодействия ПСК и ТКА при начальных концентрациях 0,092 и 0,184 моль/л, обнаружено 0,045 г-экв/л непредельных соединений и 0,046 г-экв/л соединений, содержащих карбонильные группы. Таким образом, на основании приведенных данных и с учетом схемы окисления третичных аминов перекисями, предложенной в работе [6], взаимодействие ТКА с ПСК



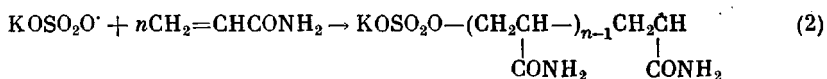


происходит через промежуточное образование катион-радикала  $R_3N^{\ddagger}$  и радикала  $KOSO_2O^{\cdot}$ , которые при отсутствии акцепторов радикалов реагируют с образованием енамина, вторичного амина и альдегида, а также бисульфата калия. Последний нейтрализует третичный амин и переводит его в неактивную по отношению к ПСК форму. Очевидно, что и продукты реакции (енамин и вторичный амин) подобно ТКА реагируют с бисульфатом калия и находятся в реакционной смеси в виде солей.

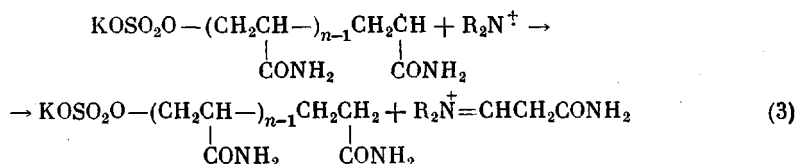
Подтверждением того, что протонированный ТКА не вступает в окислительно-восстановительную реакцию с ПСК, явился опыт с добавкой к смеси указанных веществ бисульфата калия в количестве, достаточном для нейтрализации ТКА, при этом содержание ПСК в смеси не менялось (рис. 2). Напротив, при проведении реакции в щелочной среде (с добавкой эквимольного по отношению к ПСК количества КОН) ход кинетической кривой убыли ПСК (рис. 2) показывает, что до глубоких степеней превращения ПСК взаимодействует с ТКА в соотношении 1:1 вследствие нейтрализации бисульфата калия более сильным, чем ТКА, основанием. В буферном растворе с рН 6,85, где, так же как и в щелочном растворе, нивелируется действие бисульфата калия, реагенты вступают в реакцию в практически эквимольных количествах (рис. 2).

Из приведенных данных вытекает, что система ПСК — ТКА может быть использована для иницирования полимеризации лишь в нейтральных и щелочных средах. Изменяя рН среды, можно регулировать скорость распада ПСК под действием ТКА и, следовательно, скорость полимеризации и среднюю молекулярную массу полимера.

В случае распада ПСК под действием ТКА в системе, содержащей полимеризующееся соединение (акриламид), радикал  $KOSO_2O^{\cdot}$  реагирует не только с катион-радикалом  $R_3N^{\ddagger}$ , отрывая от него атом водорода, но и с молекулой мономера, вызывая его полимеризацию



Обрыв цепи в этой системе, очевидно, основан не только на диспропорционировании и рекомбинации макрорадикалов, но протекает и в результате взаимодействия макрорадикалов с катион-радикалом  $R_3N^{\ddagger}$  например, по схеме



Катион  $R_2N^{\ddagger}=CHCH_2CONH_2$  по описанной выше схеме (1) превращается далее в енамин, вторичный амин и альдегид. Образование карбонильного соединения при полимеризации акриламида в присутствии системы ПСК — ТКА подтверждено нами экспериментально.

Увеличение скорости распада персульфатного инициатора под действи-

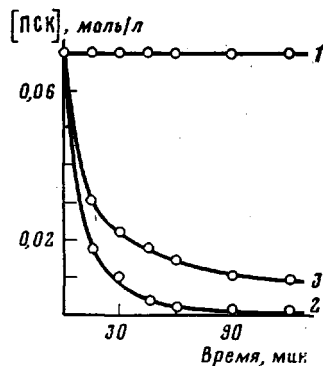


Рис. 2. Влияние среды на распад ПСК (0,069 моль/л) под действием ТКА (0,069 моль/л) при 20°. 1 —  $[KHSO_4]=0,138$  моль/л; 2 —  $[KOH]=0,069$  моль/л; 3 — буферный раствор (рН 6,85)

ем ТКА, естественно, приводит к ускорению полимеризации и уменьшению характеристической вязкости  $[\eta]$  полимера (уменьшение  $[\eta]$  частично обусловлено также и тем, что ТКА является агентом передачи цепи при радикальной полимеризации [1]). Так, при  $50^\circ$  и содержании в воде 4 вес. % акриламида и 0,1 вес. % ПСК в течение 2,5 ч получен полимер с  $[\eta]=7,6$  дл/г и выходом 96%; при одновременном присутствии 0,035 вес. % ТКА за то же время практически получено 100% полиакриламида с  $[\eta]=3,7$  дл/г. Однако использование системы ПСК — ТКА позволяет понизить температуру синтеза и получить высокомолекулярный полиакриламид с приемлемой скоростью: при  $20^\circ$  под действием одного только ПСК полимеризация акриламида не идет, тогда как при той же температуре в резуль-

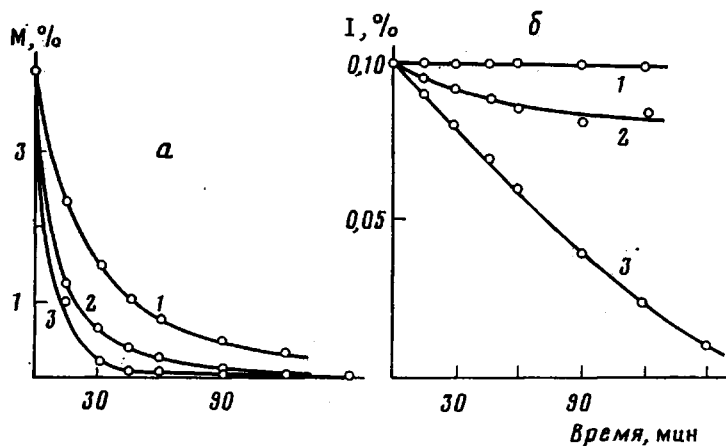


Рис. 3. Кинетические кривые расхода акриламида (а) и персульфата калия (б) в ходе полимеризации без добавок (1), в присутствии 0,035% ТКА (2) и 0,55% аммиака (3). Вода,  $50^\circ$

тате полимеризации в водном растворе, содержащем 7 вес. % акриламида, 0,04 вес. % ПСК и 0,035 вес. % ТКА, в течение 2 ч получен полимер с  $[\eta]=11,0$  дл/г при выходе 96%.

ТКА легко образуется *in situ* при проведении полимеризации акриламида в водно-аммиачных и щелочных растворах, на что указывают данные, приведенные на рис. 3. Видно, что скорости полимеризации и разложения инициатора в значительной степени увеличиваются при введении в систему аммиака. Обращает на себя внимание, что скорость разложения ПСК в течение полимеризации с добавкой аммиака сохраняет практически постоянное значение, несмотря на быстрое понижение концентрации ПСК. Этот эффект может быть объяснен ростом в полимеризационном растворе содержания соединений, способных эффективно восстанавливать ПСК, т. е. ТКА и сопутствующих ему первичного и вторичного аминов;  $[\eta]$  полимера уменьшается от 7,6 дл/г в опыте без аммиака до 1,95 дл/г в его присутствии.

При использовании в процессе полимеризации гидроксида натрия скорости расхода мономера и инициатора также увеличиваются по сравнению с полимеризацией в нейтральном растворе, причем кинетические кривые изменения концентраций в течение процесса носят S-образный характер. В начальный период полимеризации, когда в системе еще нет аммиака, а значит и аминов, разложение инициатора протекает с небольшой скоростью. По мере накопления аммиака, образующегося при гидролизе амидных групп, в растворе появляются амины, приводящие к увеличению скорости инициирования, что находит отражение в уменьшении  $[\eta]$  полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В. Ф., Шейнкер А. П., Хомиковский Н. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 365.
2. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Афоньшин Г. Н., Бражкина С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 774.

3. Pat. 870711 (Great Britain).— Printed in Chem. Abstrs, 1961, v. 55, 26537b.
4. Pat. 2663733 (USA).— Printed in Chem. Abstrs, 1954, v. 48, p. 3388d.
5. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Некрасова Т. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2331.
6. Buckley D., Dunstan S., Henbest H. B. J. Chem. Soc., 1957, № 12, p. 4901.

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

Поступила в редакцию  
18.III.1981

**STUDY OF THE INFLUENCE OF *tris*-(2-CARBAMOYL)AMINE  
ON INITIATION OF POLYMERIZATION OF ACRYL AMIDE BY  
PERSULFATE**

*Zil'berman Ye. N., Abramova L. I., Petrova T. N.*

**S u m m a r y**

The influence of *tris*-(2-carbamoyl)amine (TCA) formed during the polymerization of acryl amide in alkaline solutions on the decay of initiator – potassium persulfate (PPS) has been studied. According the proposed scheme of the reaction the main products of the interaction of TCA with PPS are the secondary amine, enamine and aldehyde as well as potassium bisulfate binding unreacted TCA into TCA sulfate which is inert to PPS. The formation of TCA in polymerization system causes the decrease of molecular mass of polyacryl amide as a result of essential increase of the rate of decay of persulfate initiator under the action of TCA. The usage of PPS – TCA initiating system permits to perform the polymerization at room temperature and to obtain high-molecular polyacryl amide.

---