

УДК 541.64:547.398.1

РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ

Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Лешин В. В.

Изучено влияние реакций передачи цепи на степень и скорость полимеризации акриламида в воде при 323 К. Определены значения констант передачи цепи на 4,4'-азо-бис-(4-цианпентаноат натрия), персульфат калия и *трис*-(2-карбамоилэтил)амин, которые оказались равными соответственно $8,4 \cdot 10^{-3}$, $2,6 \cdot 10^{-2}$ и $8,5 \cdot 10^{-3}$. Введение *трис*-(2-карбамоилэтил)амина в системы, содержащие азоинициатор, приводит к замедлению полимеризации. Предложена методика определения констант передачи цепи, основанная на сравнении среднечисленной степени полимеризации полимеров, полученных в присутствии и в отсутствие агента передачи цепи при равных скоростях полимеризации.

Полимеризация акриламида в водных растворах, содержащих щелочи или аммиак, осложняется появлением в реакционной смеси *трис*-(2-карбамоилэтил)амина (ТКА), который, являясь агентом передачи цепи, обусловливает снижение ММ полимера [1]. Кроме того, при использовании перекисных инициаторов к снижению степени полимеризации приводит и увеличение скорости инициирования процесса вследствие возникновения редокс-системы перекись — амин [2]. Вместе с тем для практических целей в ряде случаев эффективность полиакриламида тем выше, чем больше его ММ. Можно было ожидать, что использование при полимеризации акриламида в щелочных растворах таких инициаторов, которые не взаимодействуют с аминами, вместо перекисных будет способствовать повышению степени полимеризации. Нами был выбран инициатор 4,4'-азо-бис-(4-цианпентаноат натрия) (НАЦК).

Известно [3], что константа передачи цепи на некоторые азо-соединения практически равна нулю. Однако не было основания распространять данную закономерность на НАЦК, поскольку в молекулах этого соединения в отличие от таких азо-инициаторов как ДАК, имеются относительно подвижные метиленовые атомы водорода. Поэтому представляло интерес экспериментально установить возможность передачи цепи на НАЦК и сравнить ее с передачей цепи на персульфат калия (ПСК), который обычно применяют в качестве инициатора при полимеризации акриламида в воде.

Цель данной работы — установление количественной зависимости степени полимеризации от реакций передачи цепи.

В работе использовали акриламид, многократно перекристаллизованный из бензола; т. пл. 357,5 К. Персульфат калия квалификации ч. (ГОСТ 4146-65) дополнительной очистке не подвергали. Водный раствор НАЦК заданной концентрации готовили растворением навески 4,4'-азо-бис-(4-цианпентановой кислоты) (ТУ 6-14-135-73) в воде в присутствии эквивалентного количества гидроксида натрия. ТКА ($N(CH_2CH_2CONH_2)_3$) получали взаимодействием акриламида и аммиака в водном растворе при комнатной температуре. Выделенное вещество перекристаллизовывали из смеси вода — пропанол-2; т. пл. 458 К. В качестве растворителя использовали бидистilledированную воду, прокипяченную и охлажденную под азотом.

Концентрацию акриламида в растворе определяли бромид-броматным способом. Характеристическую вязкость образцов полимеров, выделенных из реакционной смеси осаждением ацетоном при степенях превращения мономера не более 10%, определяли с использованием вискозиметра ВЛЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм в водном растворе при $298 \pm 0,1$ К. Среднечисленную степень полимеризации рассчитывали по формуле [4]

$$[\eta] = 1,13 \cdot 10^{-2} \cdot X_n^{0,66}$$

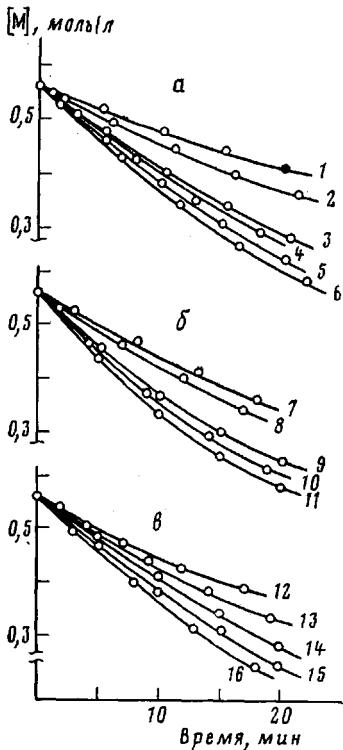


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации акриламида в присутствии НАЦК (а), ПСК (б) и эквимольных количеств ТКА и НАЦК (с); 1 – 1,87; 2 – 3,57; 3 – 8,92; 4, 12 – 10,71; 5 – 12,5; 6, 13 – 14,29; 14 – 17,86; 15 – 28,57; 16 – 32,14 ммоль/л НАЦК; 7 – 1,85; 8 – 3,70; 9 – 5,56; 10 – 7,40; 11 – 9,26 ммоль/л ПСК

Рис. 2. Зависимость обратной величины среднечисленной степени полимеризации полиакриламида от скорости полимеризации в присутствии НАЦК

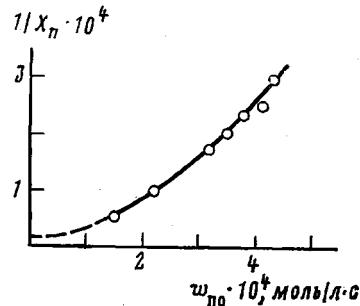


Рис. 2

Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником и тубусами для ввода очищенного азота и отбора проб, при $323 \pm 0,5$ К. Начальная концентрация мономера во всех опытах составляла 0,563 моль/л. Начальную скорость полимеризации определяли дифференциальным методом.

Для оценки величины константы передачи цепи на НАЦК проводилась полимеризация акриламида в присутствии различных количеств этого соединения (рис. 1, а), и на основании данных вискозиметрических измерений вычислялась среднечисленная степень полимеризации. При увеличении концентрации инициатора начальная скорость полимеризации закономерно возрастает. Кинетический порядок скорости полимеризации относительно содержания НАЦК в реакционной смеси составляет 0,5. Однако график зависимости обратной величины среднечисленной степени полимеризации от скорости полимеризации (рис. 2) имеет явно выраженное отклонение от прямолинейности, что, как следует из уравнения (1), свидетельствует о передаче цепи на исследуемый азо-инициатор.

$$\frac{1}{X_n} = \frac{(1+\lambda) k_0 w_{p0}}{k_p^2 [M]^2} + C_m + \sum_i C_{A_i} \frac{[A_i]}{[M]}, \quad (1)$$

где A — агент передачи цепи.

При экстраполировании кривой на ось ординат найдено значение константы передачи цепи на мономер, равное $\sim 1 \cdot 10^{-5}$, что удовлетворительно совпадает со значением $C_m = 1,45 \cdot 10^{-5}$, полученным в работе [5].

Для определения константы передачи цепи на НАЦК использовано уравнение

$$\left[\frac{1}{X_n} - C_m - \frac{(1+\lambda) k_0 w_{p0}}{k_p^2 [M]^2} \right] = C_{\text{НАЦК}} \frac{[\text{НАЦК}]}{[M]} \quad (1a)$$

Величина $(1+\lambda) k_0 / k_p^2 [M]^2$, равная для наших условий 0,163, найдена как тангенс угла наклона начального участка кривой на рис. 2. Данные, изображающие зависимость $[1/X_n - C_m - (1+\lambda) k_0 w_{p0} / k_p^2 [M]^2]$ от отноше-

Рис. 3. Определение константы передачи цепи на НАЦК при полимеризации акриламида. $y = (1/\bar{X}_n - C_m - w_{p0}k_o/k_p^2[M])^2$

Рис. 4. Зависимость скорости (а) и степени полимеризации полиакриламида (б) от концентрации НАЦК (1) и ПСК (2)

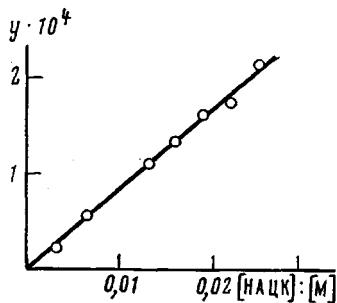


Рис. 3

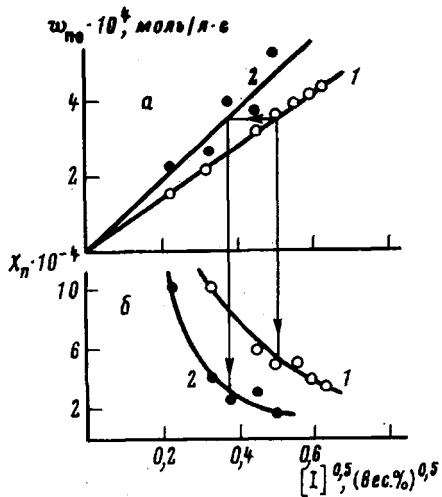


Рис. 4

ния концентраций НАЦК и мономера, представлены на рис. 3. Найденное значение $C_{\text{НАЦК}}$ составило $(8.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$.

Определение констант передачи цепи на ПСК и ТКА осуществлялось по ранее не описанной методике. Обычно [3] константы передачи цепи вычисляют исходя из формулы

$$\left(\frac{1}{\bar{X}_n} - \frac{1}{\bar{X}_{n_0}} \right) = C_A \frac{[A]}{[M]}, \quad (2)$$

определяя среднечисленную степень полимеризации полимеров, полученных в присутствии различных количеств агента передачи цепи и в его отсутствие при сохранении неизменными концентраций других компонентов реакционной смеси. Однако использование такой формы уравнения Майо правомерно только в случае постоянства первого члена правой части исходного уравнения (1). Несмотря на то что многие из рассматриваемых агентов передачи цепи способны изменять скорость полимеризации, в ряде работ это обстоятельство не учитывается, что приводит к ошибкам при нахождении констант [3].

Предлагаемая методика основана на графическом сравнении среднечисленных степеней полимеризации полимеров, полученных в присутствии и в отсутствие агента передачи цепи при равных скоростях полимеризации, что позволяет использовать в качестве базового любой инициатор с известным значением константы передачи цепи при оценке способности различных веществ передавать цепь.

Константа передачи цепи на ПСК определена на основании кинетических данных по полимеризации акриламида в присутствии различных количеств этого инициатора и НАЦК (рис. 1, а и б) и данных о степенях полимеризации получаемого при этом полиакриламида (рис. 4). Поскольку полимеризация акриламида под действием ПСК, как и в случае НАЦК, описывается уравнением, связывающим скорость с концентрацией инициатора в степени 0,5, графики зависимости скорости полимеризации от $\sqrt{[I]}$ представляют собой прямые линии. (Необходимо отметить, что данная методика определения констант передачи цепи при полимеризации в одинаковой степени применима и в тех случаях, когда полимеризация описывается иными кинетическими уравнениями.) Из графиков, приведенных на рис. 4, при равных значениях скоростей определены соответствующие среднечисленные степени полимеризации полимеров, синтезированных под действием ПСК и НАЦК (табл. 1).

При вычитании уравнения (1), записанного применительно к полимеризации, проводимой в присутствии НАЦК, из уравнения (1), записан-

ного для ПСК, в случае опытов с одинаковой приведенной начальной скоростью получено выражение

$$\left(\frac{1}{\bar{X}_n \text{ ПСК}} - \frac{1}{\bar{X}_n \text{ НАЦК}} \right) = C_{\text{ПСК}} \frac{[\text{ПСК}]}{[M]} - C_{\text{НАЦК}} \frac{[\text{НАЦК}]}{[M]} \quad (3)$$

При рассмотрении данных табл. 1 можно заметить, что в опытах с одинаковой скоростью полимеризации концентрация НАЦК в среднем в 1,63 раза больше концентрации ПСК. Исходя из этого, уравнение (3) приведено к виду

$$\left(\frac{1}{\bar{X}_n \text{ ПСК}} - \frac{1}{\bar{X}_n \text{ НАЦК}} \right) = (C_{\text{ПСК}} - 1,63 C_{\text{НАЦК}}) \frac{[\text{ПСК}]}{[M]} \quad (3a)$$

Вычислив тангенс угла наклона зависимости разности обратных величин среднечисленной степени полимеризации для процесса, инициируемого этими инициаторами, от отношения концентраций ПСК и акриламида (рис. 5), равный ($C_{\text{ПСК}} - 1,63 C_{\text{НАЦК}}$), и поставив в это выражение найденную в данной работе константу передачи цепи на НАЦК, мы определили константу передачи цепи на ПСК. Значение этой константы $C_{\text{ПСК}} = (2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$ при 323 К в 3 раза выше, чем для НАЦК. Следовательно, для синтеза высокомолекулярного полиакриламида в водных растворах предпочтительнее использовать не широко применяемые персульфаты, а водорастворимый азо-инициатор, несмотря на то, что для обеспечения одинаковой скорости полимеризации необходимо брать больше НАЦК, чем ПСК.

Следует отметить, что константы передачи цепи на ПСК при 298 и 313 К приведены в работе [6] ($C_{\text{ПСК}}^{298} = 4,12 \cdot 10^{-4}$ и $C_{\text{ПСК}}^{313} = 2,63 \cdot 10^{-3}$).

Однако эти значения найдены исходя из данных по глубокой полимеризации акриламида без учета того, что (как было ранее показано [7]) константы скорости элементарных реакций в ходе полимеризации акриламида в воде изменяются.

Константа передачи цепи на ТКА определена аналогичным способом — сравнением среднечисленной степени полимеризации полимеров, полученных при инициировании НАЦК, в присутствии и в отсутствие ТКА при одинаковых скоростях полимеризации. Кинетические кривые полимеризации акриламида с эквимольными по отношению к азо-инициатору добавками амида представлены на рис. 1, в. Из сравнения этих данных с данными по полимеризации без ТКА (рис. 6) видно, что амин оказывает на полимеризацию, инициируемую НАЦК, замедляющее действие. В то же время порядок реакции относительно концентрации инициатора сохраняется таким же, как и в опытах без ТКА, а именно 0,5. Уменьшение скорости полимеризации в присутствии этого соединения, очевидно, связано с тем, что радикал ТКА обладает меньшей реакционной способностью, чем радикал акриламида. Поскольку ТКА — агент передачи цепи [1], наряду со снижением скорости полимеризации акриламида наблюдается и уменьшение ММ образующихся полимеров.

Таблица 1
Исходные данные для определения константы передачи цепи
на персульфат калия при полимеризации акриламида

$w_{\text{П0}} \cdot 10^4$, моль/л·с	Концентрация инициаторов, ммоль/л		$\frac{[\text{ПСК}]}{[M]}$	$\bar{X}_n \text{ НАЦК}$	$\bar{X}_n \text{ ПСК}$	$\left(\frac{1}{\bar{X}_n \text{ ПСК}} - \frac{1}{\bar{X}_n \text{ НАЦК}} \right) \cdot 10^4$
	НАЦК	ПСК				
2,2	3,57	2,50	0,0044	10 000	7300	0,369
3,25	7,15	4,03	0,0072	5550	3700	0,901
3,5	8,93	5,49	0,0098	4900	2800	1,531
3,8	10,71	6,38	0,0113	4350	2500	1,702
4,1	12,50	7,52	0,0134	4000	2400	1,666
4,35	14,29	8,70	0,0155	3300	2100	1,731

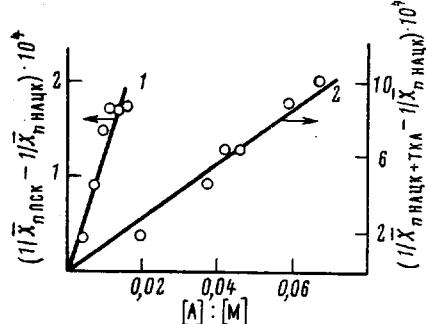


Рис. 5

Рис. 5. Определение констант передачи цепи на ПСК (1) и ТКА (2) при полимеризации акриламида

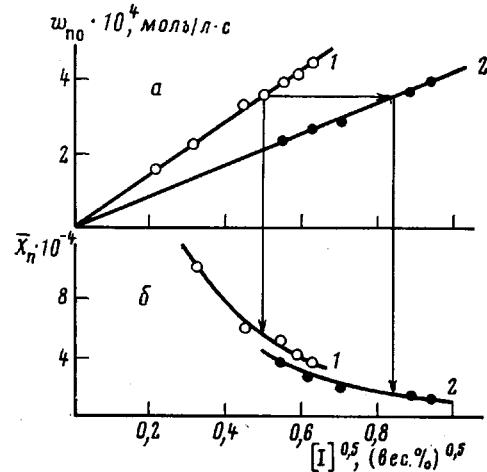


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость скорости (а) и степени полимеризации полиакриламида (б) от концентрации НАЦК без добавок (1) и в присутствии эквимольных количеств ТКА (2)

Уравнение среднечисленной степени полимеризации для систем, содержащих эквимольные количества азо-инициатора и амина записывается в следующем виде:

$$\frac{1}{\bar{X}_{n(\text{НАЦК+ТКА})}} = \frac{(1+\lambda) k_o w_{n0}}{k_p^2 [\text{M}]^2} + C_m + (C_{\text{НАЦК}} + C_{\text{ТКА}}) \frac{[\text{ТКА}]}{[\text{M}]} \quad (16)$$

Из сравнения данных по полимеризации акриламида под действием НАЦК с амином и без него (табл. 2) найдено, что при одинаковых скоростях процесса концентрация НАЦК в опытах без амина составляет $\sim \frac{1}{3}$ часть от концентрации НАЦК, а следовательно, и ТКА в опытах, в которых в полимеризационной смеси одновременно присутствовали оба эти вещества.

В результате вычитания уравнения (16) из уравнения (1), записанного для полимеров, синтезированных под действием НАЦК без добавок, и соответствующего преобразования получено выражение, связывающее разность обратных величин среднечисленной степени полимеризации полимеров для процессов, протекающих с амином и без него, с отношением концентраций амина и мономера

$$\left(\frac{1}{\bar{X}_{n(\text{НАЦК+ТКА})}} - \frac{1}{\bar{X}_{n(\text{НАЦК})}} \right) = (C_{\text{ТКА}} + 0,67 C_{\text{НАЦК}}) \frac{[\text{ТКА}]}{[\text{M}]} \quad (4)$$

Определив тангенс угла наклона такой зависимости (рис. 5), равный $(C_{\text{ТКА}} + 0,67 C_{\text{НАЦК}})$, и подставив в это выражение значение $C_{\text{НАЦК}}^{323} = 8,4 \cdot 10^{-3}$, мы рассчитали значение константы передачи цепи на ТКА ($C_{\text{ТКА}}^{323} = (8,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$). Полученная константа оказалась одного порядка с приведенной в литературе константой передачи цепи на ТКА, найденной для радиационной полимеризации акриламида ($C_{\text{ТКА}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$) [1].

Зная значения констант передачи цепи, можно определить, насколько за счет этих реакций понижается степень полимеризации. Например, если принять, что в отсутствие передачи цепи на инициатор, растворитель и другие вещества (кроме мономера) степень полимеризации равна 80 000, то в присутствии только 0,01 мол.% ТКА она уменьшается до $\sim 43 000$.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что использование при синтезе полиакриламида вещественных инициаторов и присутствие в системе ТКА и подобных ему соединений не спо-

Таблица 2

Исходные данные для определения константы передачи цепи
на *tris*-(2-карбамоилэтил)амин при полимеризации акриламида

$\text{шПО} \cdot 10^4$, моль/л·с	Концентрация инициатора, ммоль/л		[ТКА] [M]	\bar{x}_n НАЦК	\bar{x}_n НАЦК+ТКА	$\left(\frac{1}{\bar{x}_n \text{ НАЦК+ТКА}} - \frac{1}{\bar{x}_n \text{ НАЦК}} \right) \cdot 10^4$
	без амина	с ами- ном				
2,25	3,57	10,71	0,0190	10 000	3500	1,857
3,25	7,14	21,18	0,0376	5550	1550	4,650
3,5	8,93	23,52	0,0418	4900	1200	6,293
3,6	9,64	26,09	0,0463	4750	1150	6,590
3,8	10,71	32,91	0,0585	4350	900	8,813
4,1	12,50	37,90	0,0673	4000	800	10,000

собствует получению полимера с максимальной ММ вследствие передачи цепи. С этой точки зрения более подходящим для получения высокомолекулярного полиакриламида является радиационный способ синтеза. Но даже в случае радиационной полимеризации с бесконечно малой скоростью в отсутствие агентов передачи цепи, т. е. когда $1/\bar{x}_n \text{ макс} \approx C_m$, нельзя получить полиакриламид со степенью полимеризации, большей $1/C_m$. Если, как найдено в данной работе, $C_m^{323} = 1 \cdot 10^{-5}$, среднечисленная ММ при данной температуре не может превышать $\sim 7 \cdot 10^6$. Получение в этих условиях более высокомолекулярного полимера возможно лишь при его спшивании под действием различного ряда физических или химических воздействий или путем введения в исходную реакционную смесь соединений, содержащих две или более двойных связей, участвующих в полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

- Громов В. Ф., Шейкер А. П., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 365.
- Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Петрова Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1511.
- Polymer Handbook/Ed by Brandrup J., Immergut E. M. 2 ed., N. Y.: J. Wiley Intersci. 1974, part II, p. 64.
- Dainton F. S., Tordoff M. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, № 4, p. 499.
- Cavell E. A. S., Gilson I. T. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 3, p. 541.
- Shawki S. M., Hamielec A. E. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 11, p. 3341.
- Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Некрасова Т. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2331.

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

Поступила в редакцию
6.Х.1983

REACTIONS OF CHAIN TRANSFER DURING POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN WATER

Zil'berman Ye. N., Abramova L. I., Leshin V. V.

Summary

The influence of reactions of chain transfer on degree and rate of polymerization of acrylamide in water at 323 K has been studied. The constants of chain transfer to 4,4'-azo-bis-(sodium 4-cyanopentanoate), potassium persulfate and *tris*-(2-carbamoylethyl)amine (TCA) have been determined which turned to be equal correspondingly to $8.4 \cdot 10^{-3}$, $2.6 \cdot 10^{-2}$ and $8.5 \cdot 10^{-3}$. Introducing of TCA into the systems containing azo-initiator results in retardation of polymerization. The technique of determination of constants of chain transfer is proposed based on comparison of number-average degree of polymerization for polymers synthesized in the presence and in the absence of a chain transfer agent at equal rates of polymerization.