

УДК 541.64:547.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ,
ИНИЦИИРУЕМОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ
СИСТЕМОЙ KMnO_4 — ГЛИЦЕРИНОВАЯ КИСЛОТА**

Бехари К., Гупта К. Ц., Верма Мина

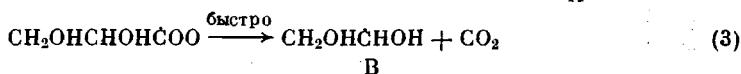
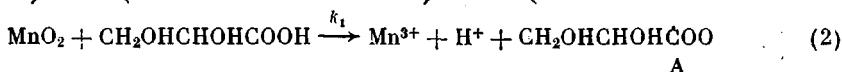
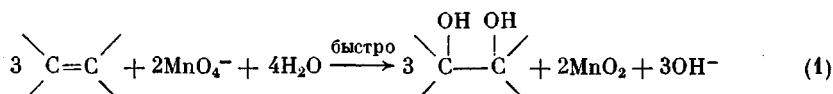
Исследована кинетика полимеризации акриламида в инертной атмосфере, в воде при $35 \pm 1^\circ$ при применении окислительно-восстановительной системы KMnO_4 — глицериновая кислота. Скорость полимеризации максимальна при оптимальной концентрации глицериновой кислоты и прямо пропорциональна концентрации мономера. Порядок реакции по отношению к KMnO_4 равен $\frac{1}{2}$, что указывает на бимолекулярный характер обрыва. Энергия активации составляет 71 ± 2 кДж/моль. Изучено влияние различных водорастворимых неорганических солей, детергентов и органических растворителей.

Разнообразные окислительно-восстановительные системы [1–5] с успехом применяются для полимеризации акриламида [1–4] и других виниловых мономеров [5]. Перманганат давно известен как разносторонний окисляющий агент; его используют для полимеризации акриламида в присутствии различных восстановителей [6, 7]. Совсем недавно Мисра и Бажпай [8] изучили полимеризацию акриламида в воде, инициируемую окислительно-восстановительной системой перманганат — молочная кислота. Однако кинетику процесса не изучали. Это побудило нас провести детальное кинетическое исследование полимеризации акриламида, инициируемой окислительно-восстановительной системой перманганат — глицериновая кислота.

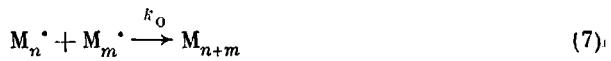
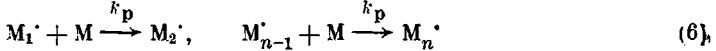
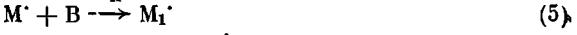
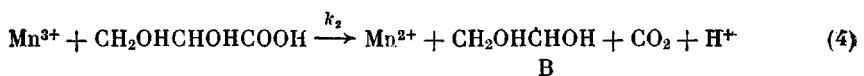
Акриламид («Мерк») очищали перекристаллизацией из метанола. Глицериновую кислоту («Флюка») и другие реагенты использовали наивысшей чистоты. Скорость полимеризации определяли, как в работе [9].

Для определения ММ образцы полиакриламида очищали двукратным переосаждением из метанола и высушивали под вакуумом. Вязкость полимера определяли при сильном разбавлении ($<0,4\%$) на вискозиметре Уббелоде при 30° . ММ рассчитывали по соотношению $[\eta]_{30^\circ} = 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.66}$ [10].

При полимеризации акриламида в воде, инициируемой окислительно-восстановительной системой перманганат — глицериновая кислота, сначала перманганат реагирует с акриламидом с немедленным образованием коричнево-черного раствора гидратированного MnO_2 , который затем реагирует с глицериновой кислотой с образованием свободных радикалов ($\text{CH}_2\text{OH}\text{CHONHCOO}$) и высокоактивных ионов Mn^{3+} . Предполагается, что последние более активны в образовании свободных радикалов ($\text{CH}_2\text{OH}\text{CH}\cdot\text{OH}$), способных вызывать полимеризацию акриламида. На основании экспериментальных результатов предполагаются следующие стадии полимеризации:



B



Можно считать, что стадия (1) очень быстрая благодаря быстрой атаке перманганатом этиленовой двойной связи [11], поэтому стадия (1) не фигурирует в уравнении скорости. На основании принципа стационарности для инициирующих радикалов CH_2OHCHOH и предположения о независимости активности радикалов от размера макрорадикала следующие уравнения можно написать в виде

$$[\text{CH}_2\text{OHCHOH}] = \frac{2k_1 [\text{Mn (IV)}] [\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}]}{M} \quad (8)$$

$$[M_n^\cdot] = \left(\frac{k_1 [\text{Mn (IV)}] [\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}]}{k_0} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Считая, что все стадии роста характеризуются единственной константой k_p , скорость полимеризации представляется следующим уравнением:

$$R_p = k_p [M] [M_n^\cdot] \quad (10)$$

Подставляя значение $[M_n^\cdot]$ из уравнения (9) в уравнение (10) и принимая, что $[\text{Mn(IV)}]$ равна $[\text{KMnO}_4]$ из-за быстрой реакции (1) и что весь перманганат осаждается в виде MnO_2 , получаем

$$R_p = k_p \left(\frac{k_1}{k_0} \right)^{1/2} [M] [\text{KMnO}_4]^{1/2} [\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}]^{1/2} \quad (11)$$

Кинетическая длина на основании изложенного выше представляется в виде

$$\bar{v} = k_p \frac{[M]}{2(k_0 k_1 [\text{KMnO}_4] [\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}])^{1/2}} \quad (12)$$

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора
([Акриламид]= $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, [Глицериновая кислота]= $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

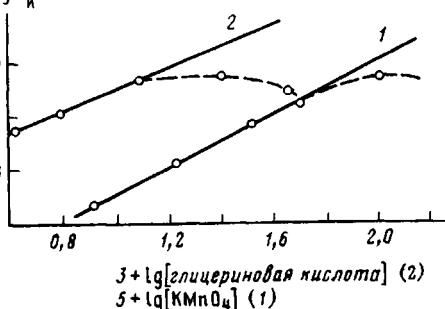
$[\text{KMnO}_4] \cdot 10^4$, моль/л	Конверсия (%) за время, мин						
	2	5	10	15	30	50	60
0,83	0,62	1,47	2,90	4,62	16,17	—	—
1,66	0,85	2,08	4,19	9,57	29,14	37,20	37,22
3,33	1,20	2,92	6,24	13,98	39,46	50,02	50,08
5,00	1,42	3,45	7,74	16,42	44,84	54,08	55,00
10,00	1,78	4,52	10,43	20,21	49,14	62,36	62,66

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации от концентрации активатора
([Акриламид]= $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $[\text{KMnO}_4]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

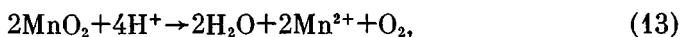
$[\text{Глицериновая кислота}] \cdot 10^3$, моль/л	Конверсия (%) за время, мин						
	2	5	10	15	30	40	60
4,16	1,05	2,82	5,27	10,75	34,62	51,62	73,98
6,25	1,16	3,18	6,77	13,55	39,46	55,05	72,04
12,50	1,70	4,26	10,43	20,21	49,14	59,67	62,66
25,00	1,78	4,48	13,33	25,50	53,97	60,00	60,64
45,00	1,46	3,82	12,47	23,44	49,57	53,76	55,05

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации R_p (конверсия в мин (%) для 5%-ной конверсии) от концентрации инициатора (1) и активатора (2): 1 - [акриламид] = $1 \cdot 10^{-1}$, [глицериновая кислота] = $1,2 \cdot 10^{-2}$, $[KMnO_4] = (0,83-10) \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 - [акриламид] = $1,0 \cdot 10^{-1}$, $[KMnO_4] = 1,0 \cdot 10^{-3}$, [глицериновая кислота] = $(4,16-45,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л; 35°



Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора. При увеличении концентрации $KMnO_4$ от $0,83 \cdot 10^{-4}$ до $10,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л начальная скорость полимеризации и максимальная конверсия заметно увеличиваются (табл. 1), затем скорость полимеризации и максимальная конверсия уменьшаются. При более высокой концентрации $KMnO_4$ уменьшение скорости полимеризации связано с ингибирующим действием коллоидного MnO_2 , который образуется по реакции (1), однако в присутствии достаточного количества глицериновой кислоты MnO_2 не существует в коллоидном состоянии, и скорость полимеризации увеличивается из-за образования свободных радикалов по реакции (3) и (4). Порядок реакции по отношению к $KMnO_4$ рассчитан из зависимости между $\lg R_p$ (%/мин; начальная конверсия 5%) и \lg начальной концентрации $KMnO_4$ и равен 0,5 (рис. 1). Такой вид зависимости от концентрации инициатора свидетельствует о характере реакций обрыва и исключает участие ионов металла в процессе обрыва. Индукционный период, наблюдаемый в процессе полимеризации, может быть связан с образованием неактивных радикалов по реакции (2). Такой же порядок реакции по инициатору установлен ранее [6–8, 12] для винильной полимеризации.

Зависимость скорости реакции от концентрации активатора. Экспериментальные данные (табл. 2) указывают на то, что начальная скорость полимеризации увеличивается в области $4,16 \cdot 10^{-3}$ – $12,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и не изменяется в очень узкой области концентраций $12,5 \cdot 10^{-3}$ – $25 \cdot 10^{-3}$ моль/л. За этой областью наблюдается частичное уменьшение начальной скорости полимеризации, как и максимальной конверсии. Это происходит благодаря увеличению концентрации активных свободных радикалов при увеличении концентрации глицериновой кислоты от $4,16 \cdot 10^{-3}$ до $12,5 \cdot 10^{-3}$. Однако в области концентраций от $25,0 \cdot 10^{-3}$ до $45,0 \cdot 10^{-3}$, по-видимому, предпочтительнее конкурентная реакция



которая препятствует образованию активных свободных радикалов из-за прямого восстановления MnO_2 .

Порядок реакции по глицериновой кислоте рассчитан из зависимости логарифмов R_p и начальной концентрации активатора (рис. 1). Значение порядка составляет 0,4 ($4,16 \cdot 10^{-3}$ – $12,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), приближается к 0 в области $12,5 \cdot 10^{-3}$ – $25,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, поэтому скорость полимеризации почти постоянна в этой области что, по-видимому, является следствием баланса между реакциями (3), (4) и (13). Такая независимость скорости полимеризации от концентрации активатора наблюдалась и другими авторами [13, 14].

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. Результаты табл. 3 указывают на то, что начальная скорость роста R_p и максимальная конверсия линейно возрастают с увеличением концентрации мономера от $2,5 \cdot 10^{-2}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Отклонения при более высокой концентрации мономера, по-видимому, связаны с большей конверсией мономера в полимер [15], что увеличивает вязкость раствора и приводит к понижению скорости полимеризации. Порядок реакции по отношению к мономеру рассчитан из данных рис. 2; он оказался равным единице.

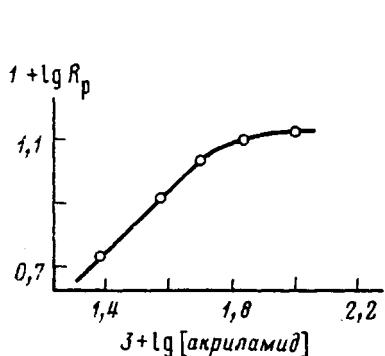


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости роста R_p (конверсия в мин (%) при 15 мин) от начальной концентрации мономера. $[KMnO_4]=1,0 \cdot 10^{-3}$, [глицериновая кислота] = $1,25 \cdot 10^{-2}$, [акриламид] = $(2,5-10) \cdot 10^{-2}$ моль/л; 35°

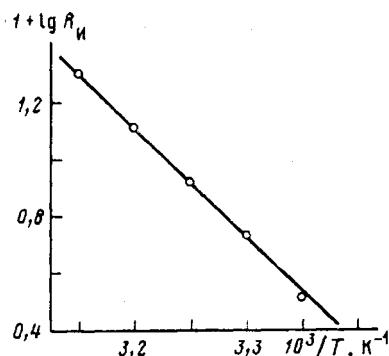


Рис. 3

Рис. 3. Аррениусовская зависимость начальной скорости полимеризации (конверсия в мин (%)) для 5%-ной конверсии) от обратной абсолютной температуры. [Акриламид] = $1,0 \cdot 10^{-4}$, [глицериновая кислота] = $1,25 \cdot 10^{-2}$, $[KMnO_4]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $25-45^\circ$

Зависимость скорости полимеризации от температуры. На основании результатов табл. 4 и рис. 3 рассчитано значение энергии активации, которое составляет $71 \pm 2,0$ кДж/моль. При температуре выше 45° максимальная конверсия понижается вследствие повышения скорости обрыва растущей полимерной цепи через бимолекулярное взаимодействие. Уменьшение вязкости среды при повышенной температуре также может увеличивать мобильность растущих радикалов, что увеличивает вероятность процессов обрыва.

Зависимость скорости реакции от вводимых добавок. Скорость полимеризации акриламидов изучена в присутствии различных добавок: неорганических солей, детергентов, комплексующих агентов, спиртов и серной кислоты. Экспериментальные результаты (табл. 5) ясно указывают на то, что скорость полимеризации уменьшается в присутствии хлоридов щелоч-

Таблица 3

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера ($[KMnO_4]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [глицериновая кислота] = $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

[Акриламид] · 10 ² , моль/л	Конверсия (%) за время, мин						
	2	5	10	15	30	40	60
2,5	1,18	2,80	5,58	8,32	27,07	35,16	37,40
3,7	1,62	4,16	8,32	12,48	32,61	41,04	46,10
5,0	2,32	5,38	10,62	16,34	39,14	49,69	54,68
7,0	2,61	6,32	12,58	19,23	44,22	55,12	59,09
10,0	2,85	6,72	13,18	20,21	49,14	59,67	62,66

Таблица 4

Влияние температуры на скорость полимеризации
([Акриламид] = $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, [глицериновая кислота] = $1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л,
 $[KMnO_4]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

T°	Конверсия (%) за время, мин						
	2	5	10	15	30	40	60
25	0,66	1,64	3,20	4,98	15,8	25,20	43,70
30	0,78	2,30	4,30	10,60	28,10	41,10	56,10
35	1,65	4,15	10,40	20,20	49,10	59,70	62,60
40	2,60	7,60	20,0	31,40	58,60	62,00	63,20
45	4,05	12,10	29,30	47,60	61,20	61,60	62,20

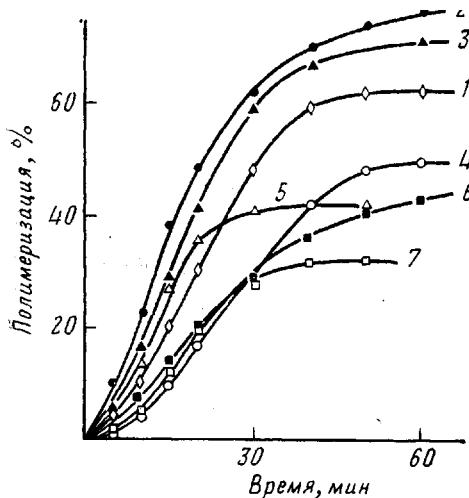


Рис. 4

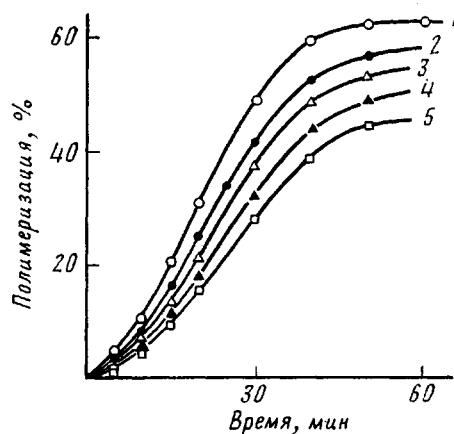


Рис. 5

Рис. 4. Влияние добавок на полимеризацию ($[Акриламид]=1,0 \cdot 10^{-1}$, $[KMnO_4]=1,0 \cdot 10^{-3}$, $[глицериновая\ кислота]=1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 35°): 1 – без добавок, 2 – $[MnSO_4 \cdot H_2O]=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 3 – олеат натрия (0,01 вес.%), 4 – $[NaF]=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 – ЭДТА (0,005 вес.%), 6 – $[H_2SO_4]=2,0 \cdot 10^{-2}$ л., 7 – ЦТМБ (0,01 вес.%)

Рис. 5. Влияние метанола (2), этанола (3), пропанола (4) и бутанола (5) на полимеризацию. 1 – без добавок. $[Акриламид]=1,0 \cdot 10^{-1}$, $[KMnO_4]=1,0 \cdot 10^{-3}$, $[глицериновая\ кислота]=1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л, [спирты]=5 об. %

ных металлов и показывают влияние ионных радиусов щелочных металлов на скорость полимеризации [16]. Можно также предполагать, что другим фактором понижения скорости полимеризации является увеличение ионной силы среды [17] в присутствии хлоридов щелочных металлов. При введении $MnSO_4$ (рис. 4) наблюдается необычное увеличение скорости полимеризации и максимальной конверсии. Это связано с тем, что ионы Mn^{2+} реагируют с Mn^{4+} с образованием активных Mn^{3+} , благодаря чему образование первичных радикалов по реакции (4) увеличивается, что в свою очередь увеличивает скорость полимеризации и максимальную конверсию.

Введение анионного детергента – олеата натрия (рис. 4) – выше его концентрации мицеллообразования заметно увеличивает скорость полимеризации. Поскольку диссоциация анионных детергентов придает отрицательный заряд мицеллам, что, вероятно, влияет на силу отталкивания растущих полимерных цепей, то уменьшается возможность бимолекулярного обрыва. Положительно заряженные мицеллы, создаваемые катионным детергентом цетилtrimетиламмонийбромидом (ЦТМБ) (рис. 4) предпочтительно ориентируют растущие полимерные цепи для обрыва, в связи с этим скорость полимеризации уменьшается в присутствии катионных

Таблица 5

Влияние неорганических солей на скорость полимеризации
 $([Акриламид]=1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $[глицериновая\ кислота]=1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л,
 $[KMnO_4]=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л); концентрация соли 0,01 моль/л

Соль	Конверсия (%) за время, мин						
	5	10	15	20	30	40	50
–	4,34	10,41	20,2	30,4	49,1	59,7	62,7
LiCl	4,2	9,6	18,1	27,4	43,8	55,3	58,1
NaCl	4,1	9,5	18,1	27,6	43,7	55,3	58,0
KCl	4,0	8,3	17,9	26,4	43,1	54,9	57,3
RbCl	3,8	8,9	17,4	25,8	43,0	54,7	57,1
NH ₄ Cl	3,0	8,0	17,3	25,7	42,8	53,1	57,0

дeterгентов. При введении H_2SO_4 (рис. 4) начальная скорость полимеризации и максимальная конверсия уменьшаются, что происходит вследствие конкурирующей реакции (13).

Скорость полимеризации уменьшается в присутствии NaF (рис. 4) и увеличивается в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Детальные кинетические исследования винильной полимеризации [12, 14] показывают, что скорость полимеризации уменьшается в присутствии комплексующих агентов типа NaF и ЭДТА. Особое поведение ЭДТА в исследуемой системе можно объяснить, предположив, что ЭДТА, в комбинации с $KMnO_4$, образует окислительно-восстановительную систему, поэтому начальная скорость полимеризации увеличивается [18].

Введение спиртов (рис. 5) понижает начальную скорость полимеризации и максимальную конверсию. Можно предположить, что понижение скорости полимеризации вызвано тем, что эти растворители [14] уменьшают поверхность сильно гидратированного слоя в водной среде, приводя к обрыву радикальных концов растущих полимерных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Misra G. S., Dubey G. P. J. Macromolec. Sci. Chem., 1981, v. 16, № 3, p. 601.
2. Narain H., Jaydde S. N., Ghatge N. D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 5, p. 1225.
3. Akopyan R. M., Beileryan N. M. Arm. Khim. Zh., 1979, v. 32, № 12, p. 925.
4. Das S., Kar K. K., Palit S. R. J. Indian Chem. Soc., 1974, v. 51, № 3, p. 393.
5. Shukla J. S., Tiwari R. K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 6, p. 1517.
6. Behari K., Verma M., Gupta K. C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., in press.
7. Misra G. S., Rebellow J. J. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, S. 3117.
8. Misra G. S., Bajpai U. D. N. J. Macromolec. Sci. Chem., 1979, v. 13, № 8, p. 1135.
9. Behari K., Gupta K. C. Colloid Polymer Sci., 1984, v. 262, p. 1.
10. Suen T. J., Jen Y., Lockwood J. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, p. 1179.
11. Jakay M., Simadi L. L., Maros L., Molnarpaull I. J. Chem. Soc., 1973, p. 1565; 1972, p. 1481; 1972, p. 2326.
12. Konar R. S., Palit S. R. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 4, p. 1731.
13. Misra G. S., Gupta C. V. Makromolek. Chem., 1973, B. 168, S. 105.
14. Misra G. S., Rebellow J. J. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, S. 2203.
15. Suen T. J., Jen Y., Lockwood J. J. Polymer Sci., 1958, v. 31, p. 481.
16. Hussain M. M., Gupta A. Makromolek. Chem., 1977, B. 178, S. 29.
17. Shukla J. S., Misra D. C. J. Polymer Sci., 1973, v. 11, p. 751.
18. Mitra R., Mukherjee A. R., Palit S. R. Indian J. Chem., 1956, v. 3, № 2, p. 49.

Аллахабадский университет,
Индия

Поступила в редакцию:
27.XII.1984.

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN WATER INITIATED WITH $KMnO_4$ — GLYCEROL ACID REDOX SYSTEM

Bechari K., Gupta K. C., Verma Mina

Summary

The kinetics of polymerization of acrylamide in inert atmosphere in water at $35\pm1^\circ$ initiated with $KMnO_4$ — glycerol acid redox system has been studied. The rate of polymerization is proportional to the monomer concentration and is maximal for the optimal concentration of glycerol acid. The order of the reaction towards $KMnO_4$ is equal to 1/2, that points out the bimolecular termination. The activation energy is equal to 71 ± 2 kJ/mol. The number-average MM and degree of polymerization have been determined by viscometry. The influence of various water-soluble inorganic salts, detergents and organic solvents has been studied.