

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXX

1988

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+127):542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ

Буянов А. Л., Фролов В. И.

При полимеризации акриламида в концентрированных растворах мономера образуется плотный гелеобразный продукт [1]. Вследствие этого регистрация хода реакции методом отбора проб полимера осложнена. Так, в работе [2] для быстрой остановки реакции прибегали к технике замораживания ампул в жидким азотом.

В настоящей работе предложен простой метод изучения полимеризации акриламида, основанный на измерении электропроводности G_t реакционного раствора, убывающей со временем вследствие уменьшения подвижности ионов фонового электролита (Na^+ , ClO_4^-) при образовании и уплотнении сетки физических узлов (сетки зацеплений и водородных связей). Метод пригоден при использовании начальных концентраций мономера >15 вес. %.

Полимеризацию проводили в специальном термостатируемом реакторе из титана, обеспечивающем одновременную кондуктометрическую и спектрофотометрическую регистрацию хода реакции (рис. 1). Инициатором служила редокс-система персульфат аммония — тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) [3]. В реактор последовательно заливали и перемешивали два раствора, из которых предварительно удаляли кислород продувкой инертного газа (аргона) в течение 25 мин при 10°. Первый раствор объемом 19 мл содержал необходимое количество мономера, 2,2 мл 4,55 м. NaClO_4 и 0,4 мл 5%-ного раствора ТМЭД в воде. Второй раствор содержал 0,005 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 1 мл воды. Температуру термостатирующей жидкости (воды) поддерживали равной $25,00 \pm 0,05^\circ$. Концентрация NaClO_4 в реакционном растворе составляла 0,5 моль/л.

Сигнал от кондуктометрического датчика, встроенного в реактор, подавали на вход кондуктометра «Radeltkis», имеющего выход на самописец КСП-4. Для согласования выходного сигнала кондуктометра с входом самописца применяли компенсационную схему. Калибровку шкалы самописца на разных стадиях реакции проводили подключением на вход кондуктометра магазина сопротивлений класса 0,2. Погрешность определения сопротивления в опытах не превышала 0,5% при всех значениях измеряемых сопротивлений (25–200 Ом).

В случае одновременной кондуктометрической и спектрофотометрической регистрации протекания процесса полимеризации реактор помещали в пробный отсек спектрофотометра «Specord UV-VIS». Величину оптической плотности D_t в ходе реакции записывали на диаграмме прибора при $\lambda=294$, 296 и 298 нм в зависимости от начальной концентрации мономера $[M]_0$. Текущую концентрацию мономера определяли по калибровочной зависимости $D - [M]$, полученной при 25° и ионной силе $\mu=0,5$ м. (NaClO₄). Зависимость $D - [M]$ линейна до концентрации акриламида ~2,0 моль/л и при указанных длинах волн может быть описана соотношениями (толщина кюветы 0,5 см) $D^{296}=0,138[M]$, $D^{298}=0,722 D^{296}$, $D^{294}=1,38 D^{296}$. При концентрациях акриламида ~2,0–6,0 моль/л эта зависимость нелинейна и для $\lambda=296$ нм может быть аппроксимирована квадратичной параболой $D^{296}=0,0264[M]^2+0,0354[M]+0,100$. При этом соотношения между D^{296} , D^{294} и D^{298} сохраняются. Экспериментально

установлено, что полимер не вносит вклад в поглощение реакционной смеси до конверсии мономера ~70%.

Полиакриламид марки «Reins» фирмы «Ferak» (ФРГ), персульфат аммония, N,N'-метилен-бис-акриламид и ТМЭД «Reanal» (Венгрия) использовали без дополнительной обработки.

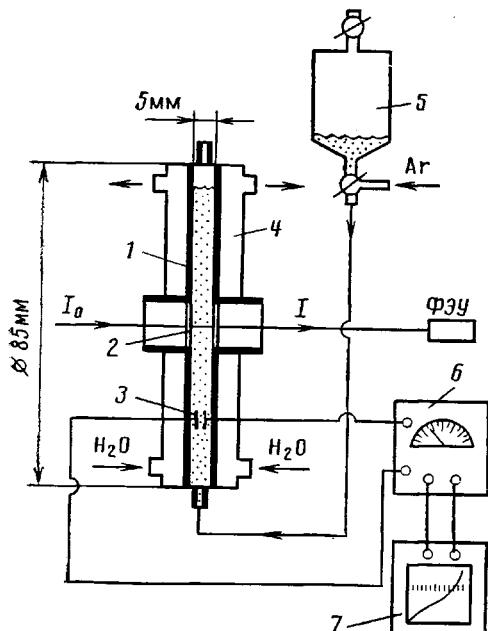


Рис. 1

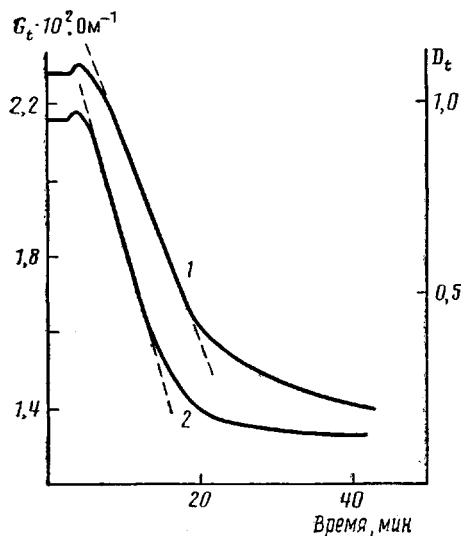


Рис. 2

Рис. 1. Схема реактора и установки для регистрации процесса полимеризации акриламида. 1 — дискообразный реактор из титана (изображен в разрезе), 2 — кварцевые стекла 4×16 мм, 3 — кондуктометрический датчик, 4 — термостатирующая «рубашка», 5 — сосуд с реакционным раствором, 6 — кондуктометр, 7 — самопишущий прибор КСП-4

Рис. 2. Зависимости G_t (1) и D_t (2) от продолжительности полимеризации при $[M]_0=5,09$ моль/л. Здесь и на рис. 3 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]=1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{TMЭД}]=0,10$ об. %

Рис. 3. Зависимости $G_{M_0}/G_0 - [M]_0$ (1); $G_\infty/G_0 - [P]_\infty$ (2) и $G_t/G_0 - [P]_t$ (3—5), полученные при $[M]_0=3,74$ (3), 5,09 (4) и 6,67 моль/л (5). $G_0 = 3,4 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹ — электропроводность раствора 0,5 м. NaClO_4 в воде

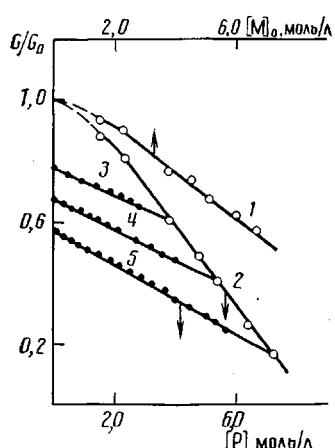


Рис. 3

тельной очистки. Перхлорат натрия получали нейтрализацией HClO_4 (х. ч.) твердым NaOH (х. ч.) с последующей перекристаллизацией.

Для определения конверсии мономера гелеобразный продукт реакции (20 г) механически измельчали и помещали на 16 ч в водный раствор гидрохинона объемом 100 мл. Набухший в воде гель обрабатывали избытком этанола при перемешивании. Полимер сушили в вакууме над P_2O_5 до постоянного веса.

Характерные кривые изменения электропроводности G_t и оптической плотности D_t в процессе полимеризации представлены на рис. 2.

Из серии экспериментов, проведенных при различных начальных концентрациях мономера и одинаковой концентрации инициатора, были по-

лучены зависимости $G_{M_0} - [M]_t$, $G_t - [P]_t$, $G_\infty - [P]_\infty$, где G_{M_0} и G_∞ — электропроводность реакционной смеси в начале и в конце реакции; $[P]_t$ — текущая концентрация полимера, определенная по эквивалентному расходу мономера; $[P]_\infty$ — концентрация полимера в конце реакции. Экспериментально установлено, что в проведенных опытах конверсия мономера в конце реакции практически равна 100%.

На рис. 3 указанные зависимости приведены в нормированном к G_0 (электропроводность 0,5 м. раствора NaClO_4) виде: $G_{M_0}/G_0 - [M]_t$ (кривая 1), $G_\infty/G_0 - [P]_\infty$ (кривая 2), $G_t/G_0 - [P]_t$ (кривые 3—5). При расчете концентраций мономера и полимера (в моль/л) использовали значения их удельного объема 0,891 и 0,74 л/кг соответственно [3]. Зависимости $G_{M_0}/G_0 - [M]_t$ и $G_\infty/G_0 - [P]_\infty$ линейны в интервале изменений $[M]$ и $[P]$ от 1,5—2,0 до 6,5 моль/л и описываются уравнениями

$$G_{M_0}/G_0 = 1,07 - 0,0762[M]_t \quad (1)$$

$$G_\infty/G_0 = 1,11 - 0,131[P]_\infty \quad (2)$$

Уменьшение электропроводности раствора при увеличении концентрации мономера (кривая 1) обусловлено увеличением в этих условиях вязкости и, возможно, специфических взаимодействий в системе. Уменьшение электропроводности гелей при 100%-ной конверсии мономера с ростом концентрации полимера (кривая 2) отражает увеличение микропривязки системы вследствие образования и уплотнения иммобилизованной сетки физических узлов. Линейность зависимостей $G_t/G_0 - [P]_t$, в ходе полимеризации (кривые 3—5) есть следствие линейности зависимостей (1) и (2) и является результатом действия двух противоположно направленных факторов — уменьшения концентрации мономера и одновременного увеличения концентрации полимера. Зависимости 3—5 могут быть описаны уравнением $G_t/G_0 = G_{M_0}/G_0 - K[P]_t$, где K — постоянная. Из рис. 3 следует, что $K = (G_{M_0} - G_\infty)/G_0 [P]_\infty$. После несложных преобразований получим выражение, позволяющее из данных кондуктометрии рассчитывать $[P]_t$ на всех стадиях процесса полимеризации

$$[P]_t = \left(\frac{G_{M_0} - G_t}{G_{M_0} - G_\infty} \right) [P]_\infty \quad (3)$$

Уравнение справедливо при начальной концентрации мономера $\sim 2-7$ моль/л ($\sim 15-50$ вес. %), т. е. в пределах линейности кривых 1 и 2 (рис. 3).

В дополнительных опытах было показано, что увеличение концентрации системы $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{TMЭД}$ в 2—3 раза по сравнению с использованной в большинстве опытов, а также изменение ММ полимера в интервале $(1-10) \cdot 10^6$ не влияет на установленную связь нормированной электропроводности с выходом полимера. Уравнения (2) и (3) остаются в силе при введении в систему и увеличении концентрации сшивющего агента ($\text{N,N}'$ -метилен-бис-акриламида) до 4 мол. %. Так, при концентрации кросс-агента 0, 2 и 4 мол. % и суммарной начальной концентрации мономера 4,54 моль/л были получены значения $G_\infty/G_0 = 0,483$; 0,517 и 0,472 соответственно. Отсутствие влияния химической сшивки на микропривязку системы согласуется с данными по изучению коэффициента самодиффузии воды в растворах и гелях полиакриламида [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. V. 1./Ed. by Mark H. F., Bikas N. M., Overberger Ch. G. Second Ed. N. Y., 1985. P. 191.
2. Kim C. J., Hamielec A. A. // Polymer. 1984. V. 25. P. 845.
3. Hsu T. P., Ma D. S., Cohen C. // Polymer. 1983. V. 24. P. 1273.