

УДК 541(515+64):547.39:546(72+56)

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

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ

Изучено влияние солей меди и железа на радикальную полимеризацию акриламида в воде. При инициировании полимеризации 4,4'-азобис-(4-цианпентаноатом натрия) указанные вещества замедляют полимеризацию и понижают характеристическую вязкость образующихся полимеров. Вычислены константы ингибиции Cu^+ и Cu^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , равные при 50° соответственно $1,46 \pm 0,17$, $0,40 \pm 0,03$, $5,8 \pm 1,9$ и $6,3 \pm 1,2$. При инициировании полимеризации пероксидисульфатом калия наблюдается некоторое замедление процесса в присутствии соли меди (II) и резко его ускорение при введении в систему солей меди (I) и железа (II) и (III). Значения $[\eta]$ полимеров, образующихся в присутствии указанных добавок, значительно ниже, чем без них. Рассмотрен механизм действия солей на полимеризацию.

Получение акриламида путем гетерогенно-катализитической гидратации акрилонитрила предполагает использование катализаторов на основе металлов, главным образом меди. В результате окислительных процессов и комплексообразования металлы в небольшой степени в виде ионов переходят в водный раствор. Между тем известно, что соединения металлов могут активно влиять на полимеризацию, проявляя ингибирующее действие. Эта способность меди и ее солей играет положительную роль в процессе синтеза акриламида, поскольку присутствие этих соединений подавляет неуправляемую полимеризацию мономера. Однако из растворов акриламида, содержащих соли меди и других металлов, в первую очередь железа, нельзя получить полимеры с заданными свойствами. В связи с этим в настоящей работе изучали закономерности полимеризации акриламида в присутствии некоторых неорганических примесей, обнаруживаемых в водных растворах акриламида и используемых для синтеза полиакриламида (ПАА), включая определение констант ингибиции C , этими соединениями.

В работе использовали акриламид, перекристаллизованный из бензола, т. пл. 85° . 4,4'-Азо-бис-(4-цианпентаноат натрия) (НАЦК) в виде водного раствора готовили из эквивалентных количеств 4,4'-азо-бис-(4-цианпентановой кислоты) и гидроксида натрия. Пероксидисульфат калия (ПСК) квалификации ч., иодид меди (I) квалификации ч., сульфат меди (II) квалификации ч., сульфат железа (II) квалификации ч.д.а. и хлорид железа (III) квалификации ч.д.а. применяли без дополнительной очистки.

Полимеризацию проводили в бидистиллированной воде в атмосфере очищенного азота при $(50 \pm 0,5)^\circ$ и начальной концентрации акриламида 4%. Содержание акриламида определяли бромид-броматным методом с погрешностью не более 0,1%. Начальную скорость полимеризации w_0 определяли дифференциальным методом с погрешностью, не превышающей 10%. Характеристическую вязкость полимеров, выделенных из водных растворов путем осаждения ацетоном при конверсиях, не превышающих 10%, определяли с использованием вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,56 мм в воде при $(25,0 \pm 0,1)^\circ$. Водные растворы анализировали на содержание ПСК иодометрическим методом.

Закономерности полимеризации акриламида, инициируемой НАЦК и ПСК, в отсутствие добавок описаны в работах [1, 2], где, в частности, показано, что в области малых концентраций акриламида скорость полимеризации зависит от концентрации мономера в первой степени и от концентрации инициатора в степени 0,5. При инициировании полимеризации

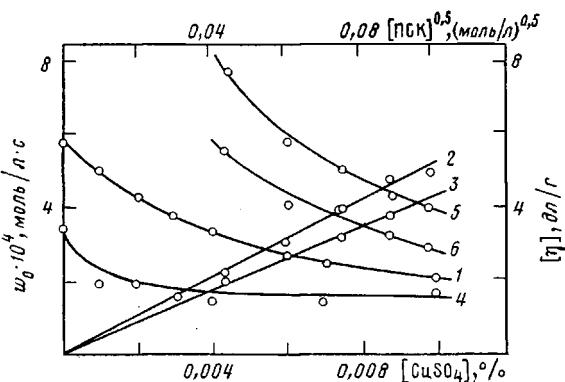


Рис. 1

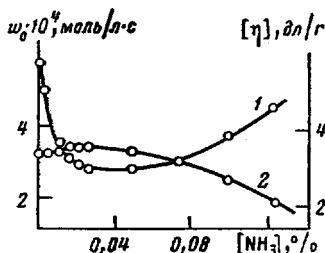
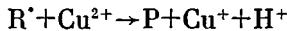


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость w_0 (1–3) и $[\eta]$ полимеров (4–6) от содержания CuSO_4 при полимеризации в присутствии 0,5% НАЦК (1, 4) и от концентрации ПСК без добавок (2, 5) и в присутствии 1% CuSO_4 от веса ПСК (3, 6)

Рис. 2. Зависимость w_0 (1) и $[\eta]$ полимеров (2) от содержания аммиака. $[\text{НАЦК}]_0 = 0,5\%$

как под действием НАЦК, так и ПСК добавки соли меди (II) приводят к понижению общей скорости процесса и уменьшению характеристической вязкости полимеров (рис. 1), очевидно, в результате обрыва цепи на ионах меди [3]



На основании данных по изменению скорости полимеризации в зависимости от содержания сульфата меди (II) (рис. 1, кривая 1) по методике [1] вычислена константа ингибиции полимеризации Cu^{2+} , равная $0,40 \pm 0,03$.

В отличие от солей меди (II) соли меди (I) мало растворимы в водных растворах, однако присутствие в системе аммиака способствует переходу Cu^+ в раствор. С учетом того, что для стабилизации акрилонитрила, используемого при синтезе акриламида, применяют аммиак, который также образуется в результате частичного гидролиза акриламида, изучали полимеризацию акриламида в присутствии системы Cu^+ – аммиак. Даные, полученные при полимеризации акриламида с добавками только аммиака, свидетельствуют о сложном характере воздействия этого соединения как на кинетику полимеризации, так и на вязкостные характеристики ПАА.

Из рис. 2 видно, что кривые зависимости скорости и $[\eta]$ имеют экстремальный и антибатный по отношению друг к другу характер. Экстремумы приходятся на содержание аммиака в системе порядка 0,025–0,050%, что соответствует мольному соотношению между ним и инициатором полимеризации (НАЦК) 1:1–1:2. Такое влияние содержания аммиака на параметры полимеризации акриламида может быть обусловлено одновременным проявлением различных эффектов, в том числе ускорением распада инициатора под действием аммиака и слабым ингибицией полимеризации 3,3',3''-трис-(2-карбамоилэтил)амином [2, 4], образующимся из аммиака и акриламида. Дальнейшие опыты показали, что характер изменения скорости полимеризации акриламида в водных растворах, содержащих 0,1% аммиака, при варьировании количества Cu^+ зависит от типа используемого инициатора: при инициировании полимеризации азосоединением скорость процесса монотонно падает с ростом концентрации CuI , в то время как совместное присутствие пероксидного инициатора и вводимой добавки приводит к резкому ускорению полимеризации (рис. 3, a). Вязкость же полимеров как в том, так и в другом случае, уменьшается с ростом концентрации соли меди (I).

Обнаруженное различие в изменении скорости при использовании обоих инициаторов связано с тем, что, как известно, ионы металлов пе-

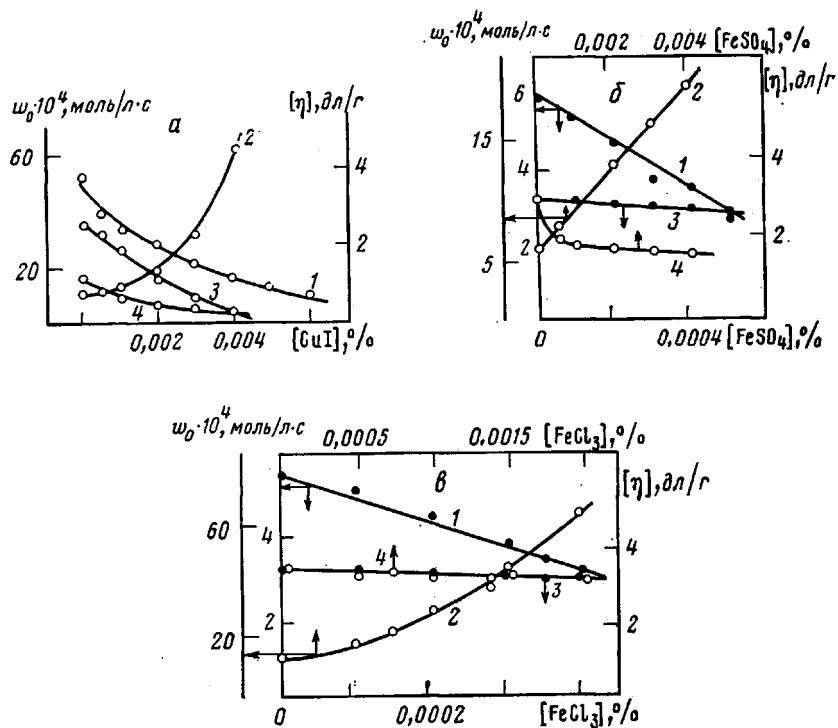


Рис. 3

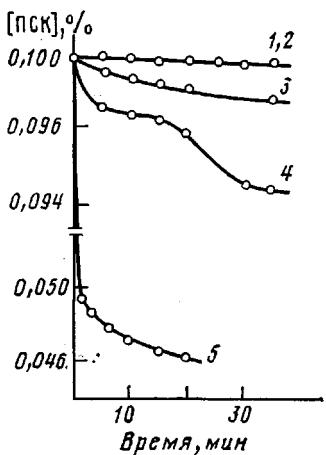


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость w_0 (1, 2) и $[\eta]$ полимеров (3, 4) от содержания CuI (а), $FeSO_4$ (б) и $FeCl_3$ (в). Инициирование 0,5% НАЦК (1, 3) и 0,25% ПСК (2, 4)

Рис. 4. Кинетические кривые распада ПСК без добавок (1) и в присутствии 0,06% $CuSO_4$ (2); 0,002% $FeSO_4$ (3); 0,002% $FeCl_3$ (4) и 0,002% $CuI+0,1\% NH_3$ (5)

ременной валентности в состоянии низшей степени окисления, в том числе и Cu^{+} , образуют с пероксидными соединениями окислительно-восстановительные системы [5, 6], в результате чего значительно увеличивается скорость генерирования радикалов, а следовательно, и скорость полимеризации. Как видно из рис. 4, соль меди (I) существенно ускоряет распад ПСК, а соль меди (II) на распад ПСК практически не оказывает влияния.

Поскольку уменьшение скорости полимеризации, инициируемой НАЦК, обусловлено возрастанием обрыва цепи Cu^{+} , полученные данные (рис. 3, а, кривая 1) использованы для расчета C_2 [1], значение которой для Cu^{+} оказалось равным $1,46 \pm 0,16$, т. е. значения C_2 для ионов меди (I) и (II) — величины одного порядка.

Характер зависимостей скорости полимеризации и $[\eta]$ полимеров, полученных при инициировании под действием НАЦК, от содержания Fe^{2+}

и Fe^{3+} аналогичен зависимостям, наблюдаемым при полимеризации, в присутствии Cu^+ и Cu^{2+} (рис. 3, б, в). По-видимому, в исследованном интервале концентраций этих солей определяющее влияние на кинетику процесса и $[\eta]$ оказывают реакции обрыва цепи на ионах железа. По данным о зависимости скорости полимеризации акриламида от содержания в системе Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 3, б, в, кривые I) вычислены [1] значения C_z , которые составляют для Fe^{2+} $5,8 \pm 1,9$, а для Fe^{3+} – $6,3 \pm 1,2$.

При использовании в качестве инициатора ПСК как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} существенно ускоряют полимеризацию, вязкость же растворов полимеров при увеличении количества добавляемой соли железа вначале несколько падает, после чего остается практически неизменной (рис. 3, б, в). Однаковый характер зависимости скорости полимеризации от содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} свидетельствует о том, что в их присутствии протекают одни и те же реакции генерирования радикалов. В случае железа (II) вначале происходит его окислительно-восстановительное взаимодействие с пероксидом с образованием Fe^{3+} , который в результате протекания обрыва цепи, а также при взаимодействии с анионами, присутствующими в системе [5, 6], превращается в Fe^{2+} . В случае Fe^{3+} происходят аналогичные превращения, но цикл начинается с взаимодействия Fe^{3+} с макрорадикалом или анионом.

Различное относительное увеличение скорости в присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} обусловлено, по-видимому, неодинаковым характером среды и соотношением протекающих реакций, что подтверждается данными (рис. 4), свидетельствующими о большем ускорении распада ПСК в присутствии Fe^{3+} , чем Fe^{2+} . Наблюданное изменение $[\eta]$ ПАА с ростом содержания солей железа, которое в отличие от зависимостей для солей меди, приведенных на рис. 1 и 3, а, не коррелирует с изменением скорости полимеризации, может быть связано со сшиванием отдельных макромолекул, в частности за счет взаимодействия их концевых солевых групп (остатков инициатора) с катионами железа.

Таким образом, знак изменения скорости процесса и величина понижения молекулярной массы ПАА, получаемого в присутствии солей меди и железа, зависят от природы используемого инициатора. При инициировании полимеризации веществами, не образующими с указанными солями редокс-систем, зная константы ингибиования и используя уравнение для среднечисленной степени полимеризации

$$1/\bar{P} = 1/\bar{P}_0 + C_z [Z]/[M],$$

можно рассчитать допустимые концентрации ионов меди и железа в акриламиде, позволяющие синтезировать полимер с заданной ММ, а также оценить ее значение в присутствии заданных количеств этих ионов. Так, например, если в отсутствие примесей среднечисленная молекулярная масса (\bar{P}_0) ПАА составляет 10^7 , то при содержании всего 1 иона меди (II) на 1 миллион молекул акриламида величина \bar{P} понизится до $9,5 \cdot 10^6$, при таком же содержании Cu^+ – до $8,2 \cdot 10^6$, а Fe^{2+} и Fe^{3+} – до $(5,3 - 5,5) \cdot 10^6$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Лешин В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 7. С. 117.
2. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Лешин В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1160.
3. Sahoo P. K., Bhattacharjee S. P., Samal R. K. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 5. Р. 499.
4. Громов В. Ф., Шейкнер А. П., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 365.
5. Терни Т. Механизмы реакций окисления – восстановления. М., 1968. 238 с.
6. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. 252 с.

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического
института

Поступила в редакцию
6.01.88

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

**INFLUENCE OF COPPER AND IRON SALTS ON RADICAL
POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN WATER**

S u m m a r y

Influence of copper and iron salts on radical polymerization of acrylamide in water has been studied. When initiating the polymerization with 4,4'-azo-*bis*-sodium-(4-cyanopentanoate) these salts retard polymerization and decrease the intrinsic viscosity of formed polymers. The constants of inhibition with copper (I) and (II) and iron (II) and (III) ions have been calculated being equal to 1.46 ± 0.17 , 0.40 ± 0.03 , 5.8 ± 1.9 and 6.3 ± 1.2 correspondently (50°). For initiation with potassium peroxydisulphate in the presence of Cu (II) salt some retardation is observed, while in the presence of Cu (I), Fe (II) and Fe (III) salts the process is sharply accelerated. The intrinsic viscosity values of polymers formed in the presence of these additives are essentially lower, than without those. The mechanism of salts action is discussed.