

УДК 541.64:542.952:546.212

© 1990 г. Т. О. Османов, Н. В. Козлова, В. Е. Марков

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В СМЕСЯХ  
ВОДА — ГЛИЦЕРИН**

Изучена кинетика радикальной полимеризации акриламида в смесях вода — глицерин во всем диапазоне составов. Найдено, что при добавлении глицерина к воде резко падает ММ полиакриламида. Определена относительная константа передачи цепи на глицерин при разных температурах. Установлено, что при переходе от воды к глицерину сильно уменьшаются константы скорости реакций роста  $k_p$  и обрыва  $k_o$  цепей. Снижение  $k_p$  происходит из-за роста на 9,2 кДж/моль энергии активации при переходе от полимеризации в воде к полимеризации в глицерине и ухудшения при этом качества растворителя. Снижение  $k_o$  происходит симбатно с увеличением вязкости среды.

В работе [1] при полимеризации акриламида в качестве растворителя впервые был применен глицерин. Реакцию проводили при концентрации акриламида 1,4–2,85 моль/л при температурах 1–40° под действием УФ-облучения без применения инициатора. Установлено, что при облучении реакционной системы в течение 12 ч конверсия достигает 87,5% (в аналогичных условиях в водном растворе реакция не наблюдалась в течение 42 ч). При снижении температуры полимеризации от 40° до 1° характеристическая вязкость полимера возрастает от 0,5 до 1,61 дL/g. Авторы объясняют это явление уменьшением скорости диффузии растущих цепей полимера и тем самым снижением скорости обрыва за счет высокой вязкости глицерина.

Полимеризация акриламида в присутствии радикального инициатора в глицерине не изучалась; более того, как упоминалось выше, отсутствие реакции в воде, которая является наиболее хорошим растворителем для полимеризации акриламида, а также отсутствие инициатора в системе при полимеризации не дает подробного представления о роли глицерина в процессе.

В данной работе детально изучена полимеризация акриламида в смесях глицерин — вода при концентрации мономера в интервале 0,5–4,5 моль/л в присутствии инициаторов — персульфата калия при 60° и фотосенсибилизатора — ДАК под УФ-облучением при 30°. В работах [2, 3] установлено, что при полимеризации акриламида в воде и в смесях вода — ДМСО, вода — диоксан, вода — ТГФ величины  $k_p$  и  $k_o$  при переходе от воды к смесям с органическим компонентом уменьшаются, однако величина  $k_o$  проходит через минимум в смесях, обладающих максимальной вязкостью.

Использовали глицерин квалификации ч. д. а., который дополнительно очищали перегонкой под вакуумом при 5 мм рт. ст., воду в виде бидистиллата, акриламид фирмы «Митцубиси», инициаторы — персульфат калия квалификации ч. д. а., и ДАК — дважды перекристаллизованный из этанола и высушенный под вакуумом.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически.

Запись ИК-спектров проводили на приборе фирмы «Перкин–Эльмер» (модель 580). Образцы готовили осаждением из водного раствора полимера на окошки из BaF<sub>2</sub> и высушиванием в вакууме.

Средневесческую ММ рассчитывали по уравнению  $[\eta] = 6,80 \cdot 10^{-4} M_w^{0,66}$ . Для этого полимер выделяли из водного водно-глицеринового и глицеринового раствора растворением его в воде и осаждением в этаноле. Затем сушили в вакууме до постоянного веса. Вязкость измеряли в воде или в смеси вода — глицерин при 30°

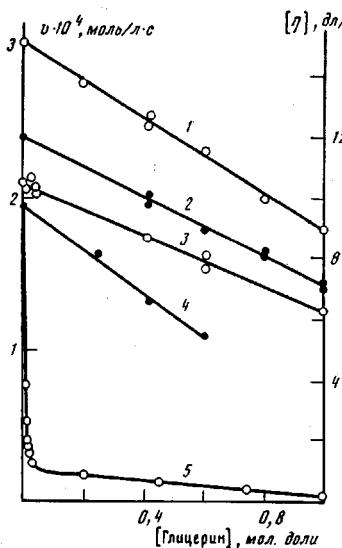


Рис. 1

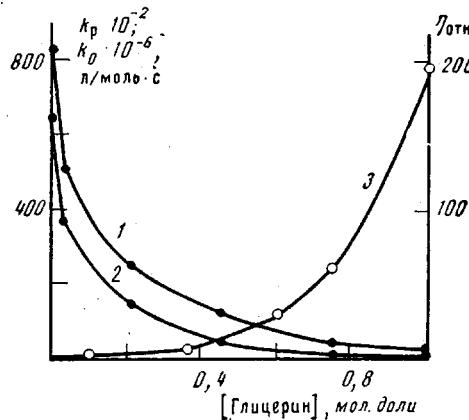


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации акриламида (1–3) при 60° и величины характеристической вязкости (4, 5) от содержания глицерина в смеси глицерин – вода 1 –  $[M]=4,5$ ,  $[ПК]=1,8 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 2 –  $[M]=2,1$ ,  $[ПК]=6,4 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 3 –  $[M]=0,5$ ,  $[ПК]=0,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 4 – характеристическая вязкость полимера, синтезированного в воде (растворитель для полимера вода – глицерин), 30°; 5 – характеристическая вязкость полимера, синтезированного в различных составах смеси вода – глицерин (растворитель для полимера вода), 30°

Рис. 2. Зависимость  $k_p$  (1),  $k_d$  (2) и относительной вязкости реакционной среды (3) от содержания глицерина в смеси глицерин – вода при 30 (1, 2) и 60° (3)

в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,65 мм, а в случае глицерина 1,1 мм.

Скорость инициирования определяли, проводя реакцию в присутствии определенных количеств эффективного ингибитора свободного радикала – 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-N-оксида.

Время жизни полимерных радикалов рассчитывали из данных о скоростях полимеризации при перемежающемся освещении по методу, описанному в работе [4].

Как видно из рис. 1, в присутствии персульфата калия при переходе от воды к глицерину скорость реакции уменьшается линейно и незначительно. Во всех изученных системах полимеризация протекает в гомогенных условиях и характеризуется постоянной начальной скоростью, пропорциональной концентрации мономера в первой степени и квадратному корню из концентрации инициатора или интенсивности излучения.

Таблица 1

**Влияние содержания глицерина в воде на среднечисленную степень полимеризации акриламида  
( $[M]=0,5$  моль/л,  $[ПК]=0,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л)**

Глицерин в смеси гли- церин – во- да, мол. доли	Содержание глицерина в системе, моль/л	$[\eta]$ (вода), дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$\frac{1}{P} \cdot 10^{-4}$	$[\eta]$ (вода), дл/г	$M_n \cdot 10^{-5}$	$\frac{1}{P} \cdot 10^{-4}$
		$T_p = 30^\circ$			$T_p = 60^\circ$		
0,0046	–	10,6	22,9	0,31	9,8	20,3	0,35
0,0094	0,25	4,9	7,1	1,00	3,8	4,73	1,49
0,0145	0,50	2,81	3,05	2,33	2,6	2,73	2,65
0,0198	0,75	2,36	2,34	3,03	2,0	1,78	3,95
0,0241	1,00	2,04	1,89	3,76	1,62	1,31	5,40
0,0294	1,25	1,70	1,42	5,00	1,50	1,14	6,00
	1,50	1,49	1,18	6,02	1,20	0,89	8,55

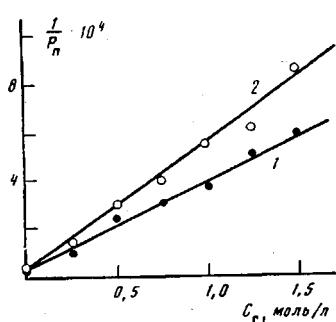


Рис. 3

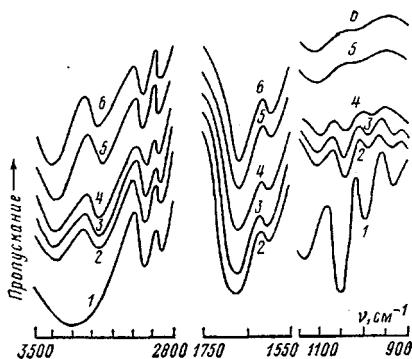


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость среднечисленной степени полимеризации акриламида от концентрации глицерина в водном растворе при 30° (1) и 60° (2).  $[M]=0,5$ ,  $[ПК]=0,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Рис. 4. ИК-спектры: 1 — чистый глицерин; 2 — 18% акриламида в глицерине; 3 — полиакриламид, синтезированный в смеси глицерин : вода = 0,2 : 0,8,  $[M]=0,5$ ,  $[ПК]=0,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 4 — образец 3, отмытый от глицерина 3 раза (методом растворения в воде и осаждения в этаноле); 5 — образец 3, отмытый от глицерина 6 раз; 6 — полиакриламид, синтезированный в отсутствие глицерина

При мольном соотношении глицерин : вода = 0,0294 : 0,9706 характеристическая вязкость полимера, синтезированного при 60°, уменьшается от 9,8 до 1,2 (рис. 1, кривая 5), скорость же реакции практически не меняется даже с учетом вязкости среды. При соотношении глицерин : вода = 0,0294 : 0,9706 вязкость системы при 60° увеличивается всего в 1,5 раза (рис. 2, кривая 3). С учетом бимолекулярного обрыва растущих цепей вычислили скорость реакции при постоянной вязкости по уравнению  $w_1 = \omega / \eta_{\text{отв}}^{1/2}$  ( $\eta_{\text{отв}}$  — относительная вязкость раствора,  $w$  — экспериментально наблюдаемая скорость полимеризации), и оказалось, что скорость реакции уменьшается всего от  $2,1 \cdot 10^{-4}$  до  $1,85 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с при концентрации мономера 0,5 моль/л. Пренебрегая таким снижением скорости и считая скорость реакции постоянной, вычислили относительную константу передачи цепи  $C_r$  через молекулы глицерина, и, пользуясь данными табл. 1, построили зависимость  $1/P$  от  $[Г] : [M]$  (рис. 3). Как видно из рисунка,  $C_r$ , вычисленная по тангенсу угла наклона, составляет  $2,6 \cdot 10^{-4}$  и  $1,76 \cdot 10^{-4}$  соответственно для 60 и 30°.

Одним из факторов, влияющих на параметры процесса полимеризации акриламида в присутствии глицерина, могут являться различного рода взаимодействия между молекулами акриламида или акриламидными

Таблица 2

Константы скорости реакций роста и обрыва цепей при полимеризации акриламида в смесях вода — глицерин  
( $\lambda=365$  нм,  $[M]=0,5$  моль/л, 30°)

Глицерин в смеси вода — глицерин, мол. доли	$v_1 \cdot 10^5$	$t_{\text{инд}}$	$v_{II} \cdot 10^{10}$	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}}$	$v_0 \cdot 10^5$	$\tau_{\text{ср}}$	$\frac{k_p}{k_0}$	$k_p \cdot 10^{-3}, \text{с}^{-1}$	$k_0 \cdot 10^{-6}, \text{л/моль}\cdot\text{с}$
0	10,92	49,6	46,3	3,21	10,80	0,58	1,26	820	650
0,0294	10,64	36,2	63,5	2,67	10,55	0,66	1,39	509	363
0,206	9,20	32,8	70,0	2,20	10,00	0,92	1,84	260	140
0,450	8,82	29,4	78,0	2,00	8,96	1,71	3,06	129	42
0,750	7,62	24,7	93,1	1,58	7,63	3,64	5,53	45	8,1
1,000	6,56	21,9	105	1,28	6,61	10,46	13,83	11,9	0,86

Примечание.  $v_1$  — скорость реакции в присутствии  $1,38 \cdot 10^{-5}$  моль/л ингибитора и  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л ДАК, моль/л·с;  $t_{\text{инд}}$  — индукционный период, мин;  $v_{II}$  — скорость иницирования, моль/л·с;  $v_0$  — скорость реакции в присутствии  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л ДАК, моль/л·с;  $\tau_{\text{ср}}$  — среднее время жизни радикалов, с.

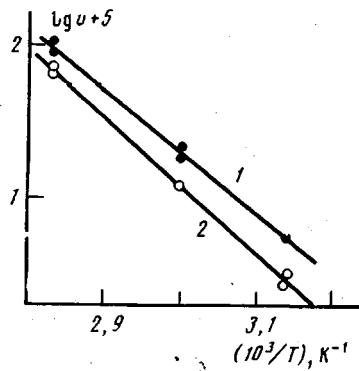


Рис. 5. Температурная зависимость скорости полимеризации акриламида в присутствии персульфата калия в воде (1) и глицерине (2).  $[M] = 0,5$ ,  $[PK] = 0,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л

звеньями полимера и глицерина. Для выяснения этих вопросов было проведено ИК-спектроскопическое исследование.

Как видно из рис. 4, полосы поглощения глицерина  $920, 990, 1040 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1), наблюдаемые в спектрах глицерина, содержащего 18% акриламида (кривая 2), неотмытого (кривая 3) и плохо отмытого (кривая 4) образцов полимера, полностью исчезают после шестикратной отмычки образца этанолом (кривая 5), и спектр в области  $1100-900 \text{ см}^{-1}$  не отличается от спектра полимера, синтезированного в отсутствие глицерина (кривая 6). Исчезновение широкой полосы  $\nu_{OH} = 3400^{-1}$  глицерина после отмычки образца наблюдать не удалось, так как на нее накладывается одна из полос  $\nu_{NH_2} = 3350^{-1}$ .

Образование водородных связей OH-групп глицерина с группами  $C=O$  и  $NH_2$  акриламида и акриламидных звеньев в образцах полимеров, полученных в присутствии глицерина, не происходит, о чем свидетельствует неизменность положения и контура полос, относящихся к колебаниям групп  $C=O$  и  $NH_2$  ( $\nu_{C=O} = 1660 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{NH_2} = 1615 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{NH_2} = 3200$  и  $3500^{-1}$ ) при отмыке полимера от примесей глицерина. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что основная часть глицерина в системе играет роль растворителя в процессе полимеризации. Число молекул глицерина, участвующих в передаче цепи, настолько мало (очевидно, менее 1% от общего количества), что для обнаружения взаимодействия между глицерином и акриламидом метод ИК-спектроскопии недостаточно чувствителен.

Методами перемежающегося освещения и ингибиционной полимеризации были определены соотношения  $k_p/k_o^{-1}$  и  $k_p/k_o$  (табл. 2), из которых рассчитывали величины  $k_p$  и  $k_o$  при полимеризации акриламида в смесях растворителя вода — глицерин. Методика определения абсолютных значений величин  $k_p$  и  $k_o$  приведена в работе [5]. Как видно из рис. 2, при переходе от воды к глицерину значения  $k_p$  и  $k_o$  сильно уменьшаются. Основной причиной падения  $k_o$  является увеличение вязкости системы. Так, относительная вязкость глицерина (по отношению к воде) при  $30^\circ$  составляет 787 [6], в то же время  $k_o$  уменьшается от  $6,5 \cdot 10^8$  до  $8,6 \cdot 10^{-5}$ , т. е. в 755 раз. Уменьшение величины  $k_p$  можно объяснить не только увеличением вязкости системы, но и увеличением на 9,2 кДж/моль общей энергии активации при переходе от полимеризации в воде к полимеризации в глицерине (рис. 5). Следует отметить, что поскольку нами определены  $k_p$  и  $k_o$ ,  $C_r$  можно вычислить даже из этих данных<sup>1</sup>. Например, для системы глицерин : вода = 0,0294 : 0,9706  $C_r$  составляет  $2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $1,84 \cdot 10^{-4}$  соответственно при  $60$  и  $30^\circ$ .

Кроме отмеченных причин снижения  $k_o$  можно ожидать, что добавки глицерина ухудшают качество растворителя. Например, в работе [3] было установлено, что одной из причин уменьшения  $k_p$  при полимеризации акриламида при переходе от воды к смешанным растворителям являются различные степени свернутости макрочастиц в полимерном клубке из-за ухудшения качества растворителя. Для выяснения этого явления в

<sup>1</sup> 
$$\frac{1}{P_u} = \frac{k_o V}{k_p^2 [M]^2} + C_r \frac{[\Gamma]}{[M]} - \quad \text{уравнение, по которому определено } C_r.$$

данной работе была измерена характеристическая вязкость одного и того же полимера в различных соотношениях смеси вода — глицерин при 30° (рис. 1, кривая 4). Как видно из рисунка, величина  $[\eta]$  при переходе от воды к системе глицерин : вода = 60 : 40 уменьшается от 9,8 до 5,5 дл/г, что также можно объяснить на основе упомянутых выше выводов работы [3].

Таким образом, нами установлено, что глицерин не только сильно уменьшает величины  $k_p$  и  $k_t$  и участвует в передаче цепи, в результате которой уменьшается ММ полиакриламида, но и влияет на константы скорости путем изменения качества растворителя, в котором протекает процесс полимеризации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузов И. А., Ефремова В. Н., Улезло И. К. // Докл. АН СССР. 1957. Т. 112. № 4. С. 645.
2. Османов Т. О., Громов Б. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 263.
3. Османов Т. О., Громов Б. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 4. С. 910.
4. Гладышев Г. П. // Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964. 322 с.
5. Громов Б. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д., Розанова Н. А. // Высомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. С. 754.
6. Справочник химика. Т. 1. М., 1971. С. 985. 993.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
07.12.88

T. O. Osmanov, N. V. Kozlova, V. Ye. Markov

#### POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN WATER—GLYCEROL MIXTURES

#### Summary

Kinetics of radical polymerization of acrylamide in water-glycerol mixtures has been studied in the all compositions range. Addition of glycerol to water is shown to result in the sharp decrease of MM of polyacrylamide. The relative constant of chain transfer to glycerol has been determined at various temperatures. The transition from water to glycerol is accompanied by the strong decrease of the rate constants of the chain propagation  $k_p$  and termination  $k_t$ . Decrease of  $k_p$  is a result of the 9.2 kJ/mol increase of the energy of activation for such transition, while the  $k_t$  value decreases with increase of the medium viscosity.