

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952:547.39

© 1992 г. В. А. Иванов, А. Ф. Каменщиков, В. Ф. Громов,  
В. А. Каминский, Е. В. Бунэ

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Предложена модель для описания кинетических закономерностей радикальной полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах, учитывающая резкое повышение вязкости реакционной системы уже на ранних стадиях процесса. Сравнение экспериментально определенных величин ММ полимеров с расчетными значениями позволило оценить величину относительной константы скорости реакции передачи цепи через молекулы акриламида.

Полимеры акриламида находят широкое применение в различных областях народного хозяйства, в частности в угле- и нефтедобыче, горнорудной, металлургической, текстильной отраслях промышленности, в качестве флокулянта для очистки питьевой и сточных вод. Эксплуатационные характеристики этих полимеров улучшаются с увеличением их ММ. В связи с этим для получения высокоэффективных полимеров необходимо проводить полимеризацию акриламида в водных растворах в условиях, обеспечивающих получение высокомолекулярного полимера, т. е. при высокой концентрации мономеров и низкой скорости инициирования.

Особенностью полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах является значительное увеличение вязкости реакционной смеси в ходе процесса [1, 2]. Увеличение вязкости системы приводит, как известно, к автоускорению при полимеризации виниловых мономеров. Считается, что возникающая с ростом концентрации полимера сетка зацеплений макромолекул резко уменьшает подвижность радикалов с ростом числа звеньев, уменьшая таким образом кинетическую константу диффузионно-контролируемой реакции обрыва радикалов [3]. При этом в области гель-эффекта обычно можно пренебречь реакцией между длинными малоподвижными радикалами (из-за очень малого коэффициента трансляционной диффузии) и считать, что обрыв цепи происходит за счет взаимодействия с ними относительно небольшой доли подвижных коротких макрорадикалов, длина которых меньше масштаба зацеплений  $i_e$ . Уменьшение с конверсией масштаба  $i_e$  приводит к уменьшению этой доли и соответственно к автоускорению полимеризации [4].

Вместе с тем, если доля коротких радикалов становится слишком малой, существенными могут стать иные механизмы сближения активных звеньев макрорадикалов, в частности их перемещение вследствие актов реакции

роста цепи. Наличие такого механизма обрыва способствует ослаблению гель-эффекта и в определенных случаях приводит к автоторможению реакции [3, 5]. Развитые представления позволили объяснить и количественно описать многократное увеличение скорости полимеризации и изменение с конверсией характера ее зависимости от кинетических констант для метилметакрилата (ММА) [4]. Вследствие возрастания при гель-эффекте времени жизни кинетических цепей усиливается влияние реакции передачи через молекулы мономера на скорость полимеризации и ММР полимера. Имеющиеся в литературе данные о константе скорости реакции передачи цепи  $C_m$  при полимеризации акриламида [1, 6, 7] не согласуются со значениями ММ полимеров, полученных при проведении реакции в суспензии [8] и эмульсии [9] ( $M_w = (20-30) \cdot 10^6$  и выше, что в 2 и более раз превышает значение  $M_w$ , оцененное по константе передачи цепи на мономер [1, 6, 7]).

Цель настоящей работы — описание кинетических закономерностей полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах с учетом реакции передачи цепи на мономер, а также уточнение значения константы скорости этой реакции.

Полимеризация акриламида характеризуется высокой скоростью роста цепи (при 50–60° величина  $k_p \sim 10^5$  л/моль·с [10]), что обуславливает высокую степень полимеризации образующегося полимера  $P_n \sim 10^5$  и высокую вязкость полимерного раствора. Это должно приводить к сильному влиянию эффектов зацепления на диффузионную подвижность макрорадикалов, уменьшению индивидуальных констант обрыва цепи с ростом длины взаимодействующих макрорадикалов и концентрации полимера в растворе и, следовательно, к значительному увеличению скорости полимеризации и молекулярной массы ПАА, если принять, что именно трансляционная диффузия играет основную роль в сближении радикалов и определяет константу реакции обрыва [4]. Тем не менее экспериментально наблюдаемое самоускорение [1, 7, 11] оказывается меньше, чем, например, у MMA. Причем кинетика реакции обрыва цепи описывается с помощью единой для всех радикалов константы обрыва, зависящей от концентрации ПАА [1]. Это может свидетельствовать о том, что трансляционная диффузия макрорадикалов не является лимитирующей стадией процесса их взаимодействия. При этом сближение активных звеньев может осуществляться за счет реакции роста цепи [5]. Выражение для константы обрыва цепи по этому механизму имеет вид

$$k_t = 8/3 \pi k_p M l (i_e/n)^{1/2},$$

где  $l$  — размер сегмента Куна,  $n$  — число мономерных звеньев в сегменте Куна,  $k_p$  — константа скорости роста,  $M$  — концентрация мономера,  $i_e$  — зависящий от конверсии масштаб зацеплений. Отметим, что высокое значение скорости роста (по сравнению, например, с MMA) позволяет предположить, что данный механизм обрыва может играть существенную роль даже на ранних стадиях полимеризации акриламида. Вместе с тем такой механизм обрыва должен приводить к уменьшению эффективного порядка реакции полимеризации по мономеру, что противоречит экспериментальным данным [1].

Причиной независимости константы обрыва от длины цепи может являться факт перекрывания макрорадикалов, приводящий к тому, что среднее расстояние между их активными звеньями оказывается меньше их характерного размера. Действительно, характерный размер макрорадикалов ПАА  $\rho_f$  существенно больше, чем радикалов ПММА, ПС и т. п. ( $\rho_f = l(N/n)^{0.5}$ , где  $N$  — число звеньев в макромолекуле) вследствие высокой степени полимеризации ( $N \sim 10^5$ ) и повышенной жесткости цепей ПАА в воде ( $l \sim 7$  нм [12] и  $n = 30$ ). Большой объем макрорадикалов приводит к их пере-

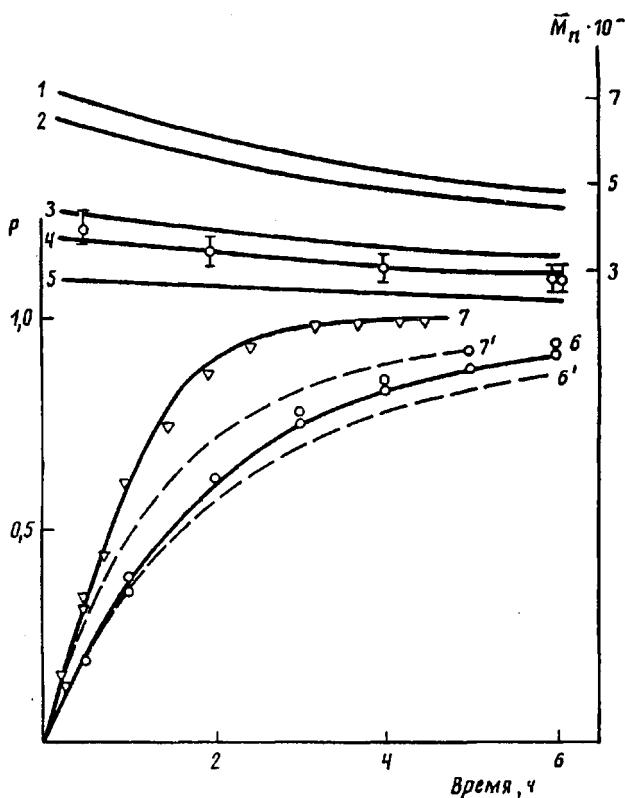


Рис. 1 Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (кривые) зависимостей выхода полимера и его ММ от времени полимеризации акриламида в водном растворе. Сплошные линии — расчет ММ при значениях величины  $C_m \cdot 10^6 = 0$  (1), 1 (2), 5 (3), 9 (4), 15 (5) и кинетических кривых (6, 7), где 6 — экспериментальные данные из работы [11]:  $T = 50^\circ$ ;  $[M]_0 = 1,26$  моль/л; концентрация инициатора (АЦВК)  $c_{\text{АЦВК}} = 1,78 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 7 — экспериментальные данные из работы [7]:  $T = 50^\circ$ ;  $[M]_0 = 3,5$  моль/л;  $c_{\text{АЦВК}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Штриховые линии 6' и 7' — расчет без учета гель-эффекта

крытию при концентрации  $R^* = 10^{-10}—10^{-9}$  моль/л ( $R^* = M_0 N^{-3/2} n^{-3/2}$ , где  $M_0$  — начальная концентрация акриламида). При полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах, где концентрация радикалов оценивается величиной  $R \sim 10^{-9}—10^{-8}$  моль/л ( $R = (v_{in}/k_r)^{0.5}$ , где  $v_{in}$  — скорость инициирования,  $k_r$  — константа скорости обрыва), радикалы перекрывают практически с самого начала полимеризации. В отличие от акриламида при полимеризации MMA, для которой оценка  $R^*$  дает величину  $10^{-6}$  моль/л, перекрывание радикалов может достигаться только при высокой конверсии.

Поскольку происходит перекрывание макрорадикалов ПАА, кинетика их гибели не лимитируется трансляционной диффузией, а сближение активных звеньев осуществляется вследствие мелкомасштабных внутримолекулярных движений, т. е. сегментальной диффузии. В этом случае изменение константы скорости реакции обрыва цепей с конверсией может быть приближенно описано в рамках теории свободного объема [13]

$$k_t = k_t^0 \exp(B/V_{f0} - B/V_f) \quad (1)$$

$$V_f = \Phi_m V_m + \Phi_p V_p + \Phi_w V_w, \quad (2)$$

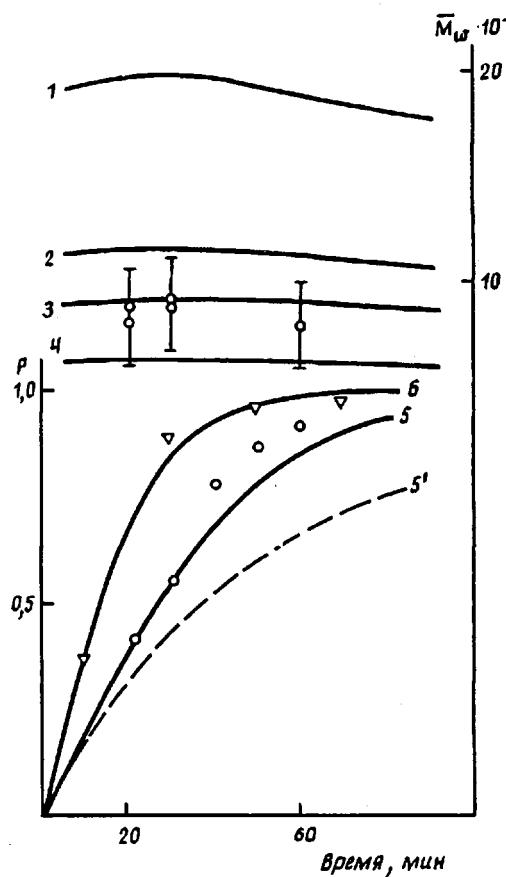


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (кривые) кинетических зависимостей. Сплошные линии — расчет при значениях  $C_m \cdot 10^6 = 0$  (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4). Экспериментальные данные заимствованы из работы [1]:  $T = 60^\circ$ ;  $[M]_0 = 3,4$  моль/л. Концентрация персульфата калия  $1,3 \cdot 10^{-4}$  (5) и  $5,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л (6). Штриховая кривая 5' — расчет без учета гель-эффекта

где  $V_f$  и  $V_f$  — начальный и текущий свободные объемы реакционной смеси;  $B$  — параметр ( $B \sim 1$ );  $\Phi_m$ ,  $\Phi_p$ ,  $\Phi_w$  — объемные доли мономера, полимера и воды;  $V_m$ ,  $V_p$ ,  $V_w$  — их свободные объемы соответственно. Поскольку  $V_p$  обычно много меньше, чем  $V_m$  и  $V_w$ , уменьшение объемной доли полимеров приводит к уменьшению  $k_t$ , причем тем сильнее, чем концентрированнее исходный раствор акриламида.

Проанализируем имеющиеся в литературе экспериментальные кинетические зависимости [1, 7, 11], используя для константы обрыва выражения (1) и (2). Уравнения для скорости полимеризации  $w$  и мгновенных среднечисленной  $P_n$  и средневесовой  $P_w$  степеней полимеризации при обрыве диспропорционированием имеют вид

$$w = k_p M (v_{in}/k_t)^{1/2} \quad (3)$$

$$P_n = (v_{in}/w + C_m)^{-1}, \quad P_w = 2P_n \quad (4)$$

Здесь  $v_{in} = 2fk_d c_{in}$  — скорость инициирования,  $f$  — эффективность инициирования,  $k_d$  и  $c_{in}$  — константа скорости распада инициатора и его концентрация.

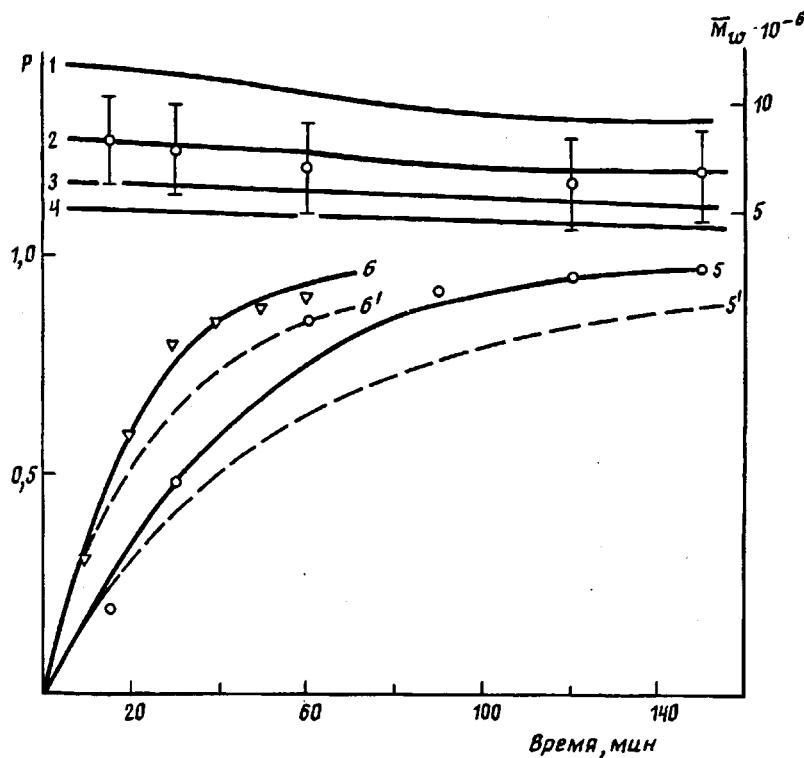


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (точки) и расчетных (кривые) кинетических зависимостей. Экспериментальные данные взяты из работы [1]: 5 —  $T = 40^\circ$ ,  $[M]_0 = 2,5$  моль/л,  $c_{\text{ПСК}} = 33 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 6 —  $T = 70^\circ$ ,  $[M]_0 = 2,2$  моль/л,  $c_{\text{ПСК}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Сплошные линии — расчет при значениях  $C_m \cdot 10^6 = 0$  (1), 5 (2), 10 (3) и 15 (4). Штриховые линии 5' и 6' — расчет без учета гель-эффекта

В расчетах использовали следующие значения параметров:  $k_p = 8,0 \cdot 10^6 \exp(-2800/RT)$ ;  $k_t^0 = 6,8 \cdot 10^{10} \exp(-2800/RT)$  [10];  $V_m = 0,025 + 10^{-3}$  ( $T = 260$ );  $V_w = 0,025 + 0,44 \cdot 10^{-3}$  ( $T = 189$ );  $V_p = 0,025 + 0,14 \cdot 10^{-3}$  ( $T = 473$ ) [13, 15],  $B = 1$ .

Расчеты проводили для двух различных инициаторов 4,4-азо-бис-4-цианвалериановой кислоты (АЦВК) (рис. 1) и персульфата калия (ПСК) (рис. 2, 3). Константы распада этих инициаторов взяты из работы [1]:  $k_d = 4,62 \cdot 10^{15} \exp(-28070/RT)$  мин<sup>-1</sup> для АЦВК и  $k_d = 2,12 \cdot 10^{18} \exp(-33320/RT)$  мин<sup>-1</sup> для ПСК. При расчетах использовали зависимости эффективности инициирования от концентрации мономера, полученные при полимеризации в разбавленных растворах. Для АЦВК зависимость  $f = M/(A + M)$ , где  $A = 1,07$  при  $50^\circ$ , получена в работе [11], для ПСК зависимость  $f = k(T)M^{1/2}$  получена в работе [16].

На рис. 1—3 представлены результаты расчета кинетики полимеризации акриламида в водных растворах, содержащих до 26 мас.% мономера при температурах 40, 50, 60 и  $70^\circ$  и статистических характеристиках образующегося продукта. Расчеты показывают, что предложенная модель достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты, что свидетельствует в пользу предположения об определяющей роли сегментальной диффузии в кинетике обрыва макрорадикалов. Анализ характера изменения с конверсией ММ полимера позволил оценить константу скорости реакции пе-

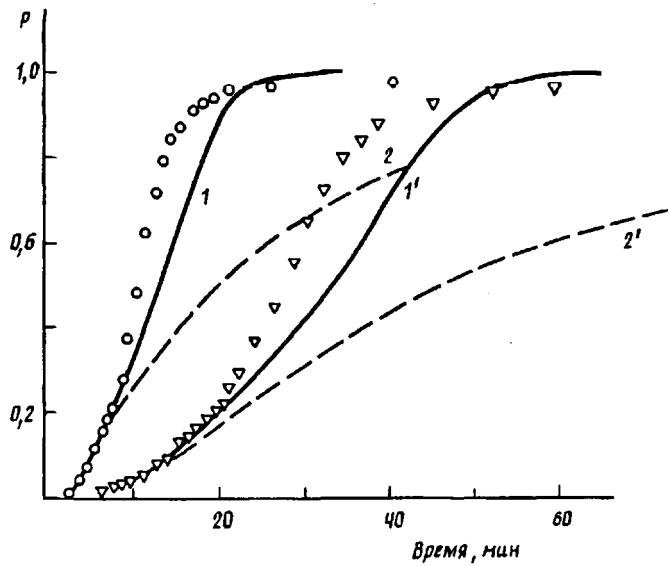


Рис. 4. Сравнение экспериментальных данных (точки) и расчетных кинетических кривых полимеризации акриламида в водном растворе.  $[M]_0 = 5,88$  моль/л,  $c_{\text{ПСК}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, в присутствии 1% NaOH (к акриламиду). Температура полимеризации 60 (1, 2), 50° (1', 2'), 1 и 1' — расчетные кинетические кривые; 2 и 2' — расчетные кинетические кривые без учета гель-эффекта

редачи цепи через молекулы мономера. При 50°  $C_m$  составляет  $(0,5—0,9) \cdot 10^{-5}$  (рис. 1), при 60°  $C_m = (0,7—1,5) \cdot 10^{-5}$  (рис. 2). При 40° можно получить оценку лишь максимального значения ММ полимера  $M \sim 3 \cdot 10^7$ , что находится в согласии с экспериментальными данными [17].

Для определения кинетики полимеризации акриламида в еще более концентрированных системах была изучена полимеризация акриламида в водных растворах с начальной концентрацией мономера 5,88 моль/л (40 мас.%). С целью получения полностью растворимых полимеров реакцию проводили в присутствии 1 мас.% едкого натра (по отношению к мономеру) под действием ПСК ( $5,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) при 50 и 60°. В приведенных выше условиях не удается полностью удалить из реакционной смеси ингибитор (кислород), поскольку полимеризация начинается в процессе дегазации смеси. Поэтому в кинетических уравнениях, используемых для расчета кинетических кривых (рис. 4), помимо инициирования и обрыва цепей учтена и гибель радикалов на ингибиторе  $Z$ , а также расход ингибитора

$$dR/dt = v_{in} - k_z Z R - k_p R^2 = 0 \quad (5)$$

$$dZ/dt = -k_z Z R, \quad (6)$$

где  $k_z$  — константа скорости ингибирования.

В случае эффективного ингибирования все инициирующие радикалы, образовавшиеся при распаде инициатора, гибнут при взаимодействии с ингибитором, что позволяет оценить концентрацию ингибитора из продолжительности индукционного периода  $t_{in}$ . Величину  $k_z$  при  $t = t_{in}$  оценивали по начальной скорости полимеризации и из уравнения (5). Концентрация ингибитора к началу полимеризации оценивается для обеих кривых на рис. 4 величиной  $Z = 0,64 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для константы  $k_z$  получаем следующие значения:  $1,86 \cdot 10^6$  и  $4,2 \cdot 10^6$  л/моль·с при 50 и 60° соответственно.

Сравнение экспериментальных и расчетных кинетических кривых (рис. 4) показывает, что для начальной концентрации мономера 5,88 моль/л наблюдалось автоускорение несколько выше расчетного. Последнее может быть связано с тем, что в концентрированных реакционных растворах проявляется роль неучтенных нами факторов (например, эффекты зацеплений, влияние реакции роста цепи на кинетику гибели макрорадикалов или изменение кинетических констант в присутствии щелочи).

Таким образом, результаты расчета позволяют уточнить значения кинетических констант полимеризации акриламида и проанализировать закономерности полимеризации акриламида в водном растворе с образованием высоковязкого раствора полимера без выраженного гель-эффекта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim C. J., Hamielec A. E.//*Polymer*. 1984. V. 25. № 5. P. 845.
2. Dimonie M. V., Boghina C. M., Marinescu N. N., Cincu C. I., Oprescu G. G.//*Eur. Polym. J.* 1982. V. 18. № 7. P. 639.
3. Soh S. K., Sundberg D. C.//*J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1980. V. 20. № 5. P. 1299, 1332.
4. Каминский В. А., Брун Е. Б., Иванов В. В.//*Докл. АН СССР*. 1985. Т. 282. № 4. С. 923.
5. Russell G. T., Napper D. H., Gilbert R. G.//*Macromolecules*. 1988. V. 21. № 7. P. 2133.
6. Polymer Handbook. 2nd ed.//Ed. Brandrup J., Immergut E. H.//New York, 1975. P. 111.
7. Rafiee Fanoor M. H., George M. H.//*Polymer*. 1988. V. 29. № 1. P. 128.
8. Куренков В. Ф., Байбуров Т. А., Ступенькова Л. Л.//*Высокомолек. соед. А*. 1987. Т. 27. № 2. С. 348.
9. Azzam R., Singer K. //*Polym. Bull.* 1980. V. 2. № 1. P. 147.
10. Cromov V. F., Galperina N. I., Ozmanov T. O., Khomikovskii P. M., Abkin A. D.//*Eur. Polym. J.* 1980. V. 16. № 6. P. 529.
11. Ishiga T., Hamielec A. E.//*J. Appl. Polym. Sci.* 1973. V. 17. № 5. P. 1479.
12. Schurz J. //*J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1984. V. 22. № 1. P. 43.
13. Fujita H., Kishimoto A.//*J. Chem. Phys.* 1961. V. 34. № 2. P. 393.
14. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. Кикоина И. И. М., 1976, С. 1207.
15. Fedors R. F.//*J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1979. V. 17. № 12. P. 719.
16. Riggs J. P., Rodriguez R.//*J. Polym. Sci. A-1* 1967. V. 5. № 11. P. 3151.
17. Barton J., Juranicova V., Vaskova V.//*Makromol. Chem.* 1985. B. 186. № 7. S. 1935.

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

Поступила в редакцию  
23.01.92

V. A. Ivanov, A. F. Kamenshchikov, V. F. Gromov,  
V. A. Kaminskii, Ye. V. Buné

#### MATHEMATICAL SIMULATION OF POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS

##### Summary

The model for description of kinetic regularities of radical polymerization of acrylamide in concentrated aqueous solutions taking into account the sharp increase of viscosity of the reaction system already on initial stages of the process is proposed. The comparison of experimentally determined MM values with calculated ones permitted to evaluate the value of the relative rate constant of the chain transfer to acrylamide molecules.