

УДК 541.64:542.952:532.73

## ГЕТЕРОГЕННОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

© 2002 г. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев

Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 18.07.2001 г.

Принята в печать 27.12.2001 г.

Исследована возможность инициирования полимеризации акриламида и акриловой кислоты в кислом водном растворе, контактирующем с металлическими поверхностями. В алюминиевых ячейках калориметра или при погружении в раствор металлических образцов (Mg, Al) полимеризация эффективно протекает уже при комнатной температуре. Максимальная скорость полимеризации акриламида достигает 2 мас. %/мин. Обнаружена задержка начала полимеризации, связанная с растворением оксидной пленки на поверхности алюминия. Методом химического ингибиования определена скорость инициирования полимеризации акриламида. Установлено наличие квадратичного обрыва растущих цепей, определено значение  $k_p/k_o^{0.5}$ , рассчитаны энергии активации инициирования, роста и обрыва цепи.

При исследовании кинетики и механизма полимеризации акриламида в комплексах с нитратными солями был обнаружен не известный ранее эффект каталитического ускорения (на несколько порядков) скорости инициирования полимеризации в водных растворах при контакте их с некоторыми металлическими поверхностями [1]. Обнаруженный эффект был объяснен протеканием окислительно-восстановительных реакций на поверхности металла и образованием адсорбированных атомов водорода или радикалов, которые могут инициировать цепной процесс полимеризации, либо реагируя с молекулой мономера, либо взаимодействуя с ионами (анионами) в растворе, образуя при этом новые свободнорадикальные частицы.

Об использовании атомов водорода непосредственно в момент их образования, как активных участников химических процессов, известно давно [2]. Рассматриваемый нами случай можно отнести к вовлечению такого активного водорода в инициирование полимеризации. По типу протекающих реакций изучаемый процесс можно было бы отнести к электрохимической полимеризации

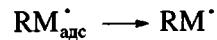
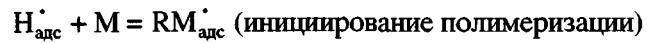
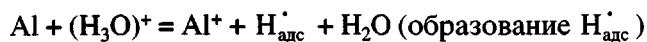
[3, 4], однако исследуемая полимеризация протекает в отсутствие прикладываемого внешнего поля и поэтому не является электрополимеризацией в принятом смысле данного слова. Мы не нашли в литературе описания такого типа инициирования полимеризации. В то же время использование его открывает новый путь формирования полимерных покрытий на металлической поверхности (в том числе и на порошках) с достаточно высокой скоростью при комнатных температурах.

Инициирование полимеризации акриламида в кислых растворах (pH 2) было исследовано ранее в работе [5]. Однако, как установлено, полимеризация осуществляется с заметными скоростями только в области температур выше 100°C. Предполагается, что при таком инициировании “скорость расщепления молекул с образованием радикалов может определяться промежуточной стадией протонирования молекул акриламида” [4].

Весьма заметная роль протонированных молекул мономера в инициировании полимеризации отмечена также в работах по электрополимеризации [3, 4]. Поэтому предложенная ранее схема восстановительных процессов на поверхности алюминия [1], наряду с гидроксониевыми ионами

E-mail: dinak@binep.ac.ru (Крицкая Дина Алексеевна).

$(H_3O)^+$  должна включать также и протонированные молекулы мономера  $(MH)^+$ :



(выход полимеризации в раствор)

Цель настоящей работы – экспериментальная проверка возможности осуществления полимеризации акриламида и акриловой кислоты в соответствии с предложенной схемой реакций. Проведено исследование кинетики полимеризации этих мономеров в зависимости от кислотности раствора и температуры, определены скорости инициирования полимеризации, оценены константы элементарных процессов, проведено изучение влияния окисной пленки на процесс инициирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали полимеризацию акриламида и акриловой кислоты в водном растворе с добавлением серной кислоты ( $pH 0\text{--}3$ ). Концентрация мономера в растворе  $c_m = 0.5\text{--}7$  моль/л. Реакцию полимеризации регистрировали по тепловыделению, используя дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-3 с плоской алюминиевой ячейкой (ячейка 1) и образцами до 50 мг [1, 6]. Диаметр ячейки 8, высота 1 мм. В ячейку заливали исследуемый раствор, закрывали ее крышкой и помещали в рабочую камеру калориметра. В отдельных экспериментах использовали ячейки, покрытые тонким слоем высущенной и проплавленной на дне и стенках суспензии политетрафторэтилена Ф-4 (ячейка 2). Для инициирования полимеризации в ячейках 2 в реакционный раствор вводили плоские кусочки Al, Mg и Pt.

Калориметр мог работать как в сканирующем, так и в изотермическом режиме. Использовали также комбинированный режим работы калориметра, при котором образцы сначала нагревали до температуры, при которой тепловыделение становилось заметным, затем переводили калориметр в изотермический режим и далее регистрировали тепловыделение при постоянной температуре. Постоянная времени установления температуры образца при погружении ячейки в

калориметр в изотермическом режиме составляла 10 с.

Скорость полимеризации  $w(t)$  и количество образовавшегося полимера  $m_p(t)$  рассчитывали по соотношениям  $w(t) = q(t)/E_\pi$  и  $m_p(t) = \left( \int_0^t q(t) dt \right) / E_\pi$ , где  $q(t)$  – скорость тепловыделения, измеряемая калориметром,  $E_\pi$  – теплота полимеризации мономера. В расчетах использовали значения приведенной скорости полимеризации  $\omega(t) = w(t)/m(t)$ , где  $m(t) = m_0 - m_p(t)$  ( $m(t)$  и  $m_0$  – текущее и начальное значения количества мономера в образце).

Скорость инициирования полимеризации  $v_i$  определяли в экспериментах по ингибираванию, сопоставляя концентрацию ингибитора  $c_{in}$  и соответствующее время задержки начала полимеризации  $t_{ind}$  (пересечение начального линейного участка кривой тепловыделения с осью  $t$ ). В качестве ингибитора полимеризации использовали водный раствор радикала 2,2,4,4-тетраметилпиперидин-1-оксила. Концентрацию ингибитора в образце варьировали в пределах  $(0.1\text{--}50) \times 10^{-6}$  моль/л.

Время растворения (травления) окисной пленки на поверхности ячейки 1 определяли по изменению проводимости  $\sigma(t)$  цепи раствор кислоты – наружная поверхность ячейки. Для этого на дно ячейки помещали небольшой кусочек сухой фильтровальной бумаги, сверху к ней плотно прижимали электрод, а затем наливали раствор кислоты и регистрировали изменение сопротивления цепи во времени. Измерения проводили при переменном напряжении 0.2 В с частотой 100 Гц. Проводимость находили по соотношению  $\sigma = 1/(r - r_{ct})$ , где  $r_{ct}$  – сопротивление цепи после длительного контакта с раствором,  $(r - r_{ct})$  – сопротивление растворяющей пленки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализитическое действие металлической поверхности на полимеризацию в водных растворах было наглядно продемонстрировано экспериментами в стеклянных ампулах. Реакционный раствор ( $c_m = 4$  моль/л и  $pH 1$ ) помещали в две одинаковые стеклянные пробирки. Затем в одну из них насыпали некоторое количество алюминиевого порошка. Вскоре в пробирке с алюминиевым порошком наблюдали выделение пузырьков газа. Раствор постепенно загустевал. Выделение пузырьков газа свидетельствует о том, что в реакции окисления–восстановления на поверхности алюминия участвуют ионы гидроксония. В течение нескольких часов в этой пробирке формировалась

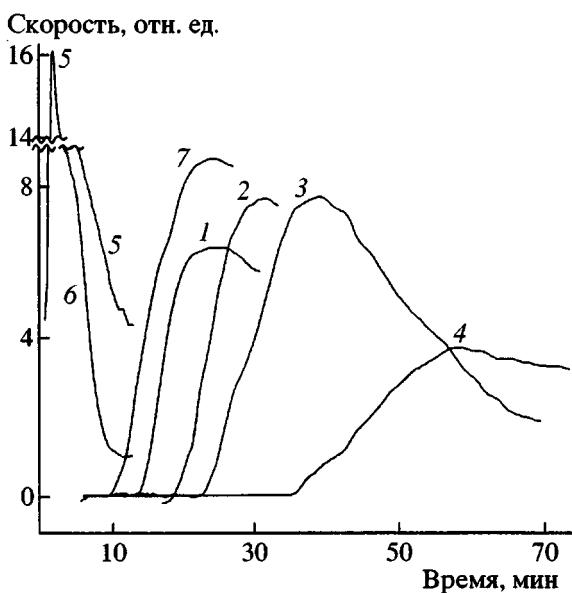


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации акриламида от времени при 25°C: 1–4, 6, 7 – ячейка 1; 5 – ячейка 2, в раствор введена пластина Mg; 6 – перед экспериментом ячейка 1 в течение 40 мин выдержана в растворе с pH 2.2; 7 – на дне ячейки 1 царапины.  $c_k = 0.7$  (1), 0.4 (2), 0.07 (3, 5–7) и 0.007 моль/л (4);  $c_m = 4.5$  моль/л. Отсчет времени – с момента контакта ячейки с раствором.

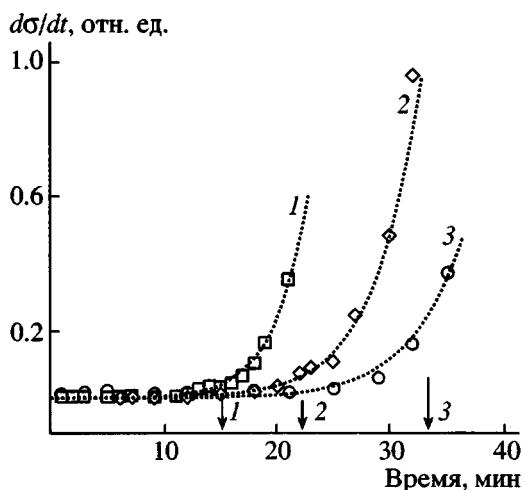


Рис. 2. Изменение  $d\sigma/dt$  ( $\sigma$  – проводимость между раствором и дном ячейки 1) от времени контакта раствора кислоты с ячейкой 1.  $c_k = 0.7$  (1), 0.07 (2) и 0.007 моль/л (3). Комнатная температура. Стрелками отмечены значения  $t_z$ , полученные из кинетических кривых полимеризации рис. 1 при соответствующих  $c_k$ .

вязкая полимерная масса. В другой пробирке в отсутствие алюминиевого порошка реакционная система сохраняла исходную консистенцию в течение всего периода наблюдения. Эти эксперименты сви-

детельствуют о катализитическом действии металлической поверхности на инициирование полимеризации акриламида в кислых средах. Реакция осуществляется при комнатной температуре.

В калориметрических экспериментах установлено, что при погружении в калориметр ячеек 2 с раствором акриламида или акриловой кислоты не наблюдается заметного тепловыделения в течение более 3 ч ( $c_m = 4.5$  моль/л, pH 1–3,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Это свидетельствует о том, что в отсутствие контакта реакционной системы с металлом инициирования полимеризации акриламида и акриловой кислоты в кислой среде при 25°C не происходит.

Существенно другие результаты получаются, когда раствор помещается в ячейку 1 калориметра. Эффективное тепловыделение, связанное с полимеризацией акриламида, наблюдается уже при 25°C. В результате в ячейке 1 образуется достаточно плотная полимерная масса. Максимальная скорость полимеризации достигает 2 мас. %/мин. В аналогичных условиях при размещении в ячейке 1 раствора кислоты без мономера заметное тепловыделение отсутствует.

Зависимость скоростей полимеризации акриламида в ячейках 1 при 25°C от времени и концентрации кислоты  $c_k$  в растворе приведены на рис. 1. При изменении  $c_k$  кривые меняются весьма заметно, однако общим для них является наличие длительной временной задержки  $t_z$ , за которой следует начальный участок нарастания скорости полимеризации до максимальной величины  $\omega_{cr}$  ( $t = t_m$ ). Некоторое время скорость  $\omega_{cr}$  остается постоянной, а затем уменьшается. Снижение  $c_k$  в 100 раз сопровождается увеличением  $t_z$  в 3 раза, заметным уменьшением  $\omega_{cr}$  и увеличением длительности начального участка ( $t_m - t_z$ ).

Наличие задержки  $t_z$  и заметное увеличение ее при снижении  $c_k$  позволяют предположить, что инициированию полимеризации предшествует процесс растворения оксидной пленки, препятствующей контакту раствора и металла, о чем сообщалось ранее в работах по электрополимеризации [3]. Для проверки этого предположения в отдельных экспериментах ячейку 1 предварительно опускали на 30 мин в кислый раствор (без мономера). Такая процедура снижала значение  $t_z$  практически до нуля (рис. 1, кривая 6). Величина  $t_z$  также заметно снижалась, если дно ячейки с раствором царапали острой стеклянной палочкой (рис. 1, кривая 7).

На рис. 2 показано, как с момента контакта раствора с металлом меняется проводимость электрической цепи раствор–наружная поверхность ячейки. Зависимости, полученные при разных

концентрациях  $c_k$ , имеют сходный характер. Вначале значение  $d\sigma/dt$  близко к нулю, потом оно начинает медленно увеличиваться, а с момента  $t^*$  растет очень быстро. Начало быстрого подъема проводимости  $t^*$ , очевидно, следует определить как время растворения оксидной пленки. Значения  $t^*$  заметно увеличиваются при снижении  $c_k$ . На рис. 2 стрелками показаны задержки полимеризации акриламида  $t_z$  при совпадающих  $c_k$  (рис. 1). Как видно, при одних и тех же  $c_k$  значения  $t_z$  с точностью до  $\pm 2$  мин совпадают со временами травления  $t^*$ . Это подтверждает предположение о том, что задержка  $t_z$  и рост скорости полимеризации на начальном участке связаны с постепенным выходом раствора к чистой поверхности алюминия.

На рис. 3 (кривая 1) представлена кинетика полимеризации акриламида в ячейке 1 при  $35^\circ\text{C}$  после прогревания образца в калориметре (1 град/мин) и последующего перевода калориметра в режим изотермы (стрелкой указан момент переключения в изотермический режим). Как видно, повышение температуры эксперимента несколько меняет значение  $t_z$  и приводит к заметному росту скорости по сравнению с данными рис. 1 (кривая 3). Здесь же дана кривая полимеризации акриловой кислоты в аналогичных условиях (рис. 3, кривая 2). Из представленных результатов следует, что кинетические особенности полимеризации акриламида и акриловой кислоты в водном растворе в ячейках 1 весьма схожи: инициированию предшествует задержка  $t_z$ , скорость инициирования в обеих системах достаточно велика, полимеризация акриламида и акриловой кислоты протекает со сравнимыми скоростями.

Изложенные результаты позволяют сделать следующее заключение. Эффективное протекание полимеризации акриламида и акриловой кислоты в ячейках 1 при  $25\text{--}35^\circ\text{C}$ , с одной стороны, и отсутствие полимеризации в ячейках 2, а также задержка ее начала за счет оксидной пленки – с другой, свидетельствуют об участии металла ячейки в образовании частиц, инициирующих полимеризацию этих мономеров в кислых растворах.

Эффективность окислительно-восстановительных реакций в изучаемых условиях должна определяться химической природой металла – его положением в ряду активности относительно водорода. Для проверки влияния природы металла на исследуемые процессы были проведены эксперименты, в которых в ячейку 2 (с защитным слоем) помещали кислый раствор мономера, а затем в него погружали плоские кусочки Al, Pt или Mg. Было установлено, что при введении в раствор Al кинетические кривые практически совпадали с приве-

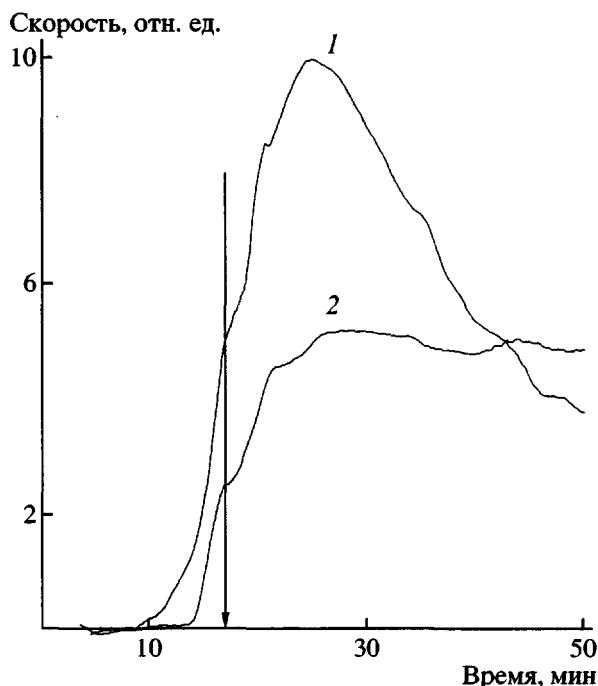


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации акриламида (1) и акриловой кислоты (2) в ячейках 1 от времени при  $35^\circ\text{C}$  ( $c_k = 0.007$  моль/л;  $c_m = 4.5$  моль/л). После погружения в калориметр при  $20^\circ\text{C}$  ячейки прогревали до  $35^\circ\text{C}$  и затем переводили калориметр в режим изотермы (стрелкой указан момент переключения в режим изотермы).

денными на рис. 1 кривыми 1–4. Введение Pt не вызывало инициирования полимеризации при  $25\text{--}45^\circ\text{C}$ . При введении Mg полимеризация регистрируется немедленно после погружения ячейки в калориметр (рис. 1, кривая 5), задержка  $t_z$  отсутствует, а максимальная скорость полимеризации заметно выше, чем в ячейках 1. Вся образующаяся полимерная масса сосредоточена на поверхности вводимых в раствор кусочеков Al и Mg. Наблюдаемый характер влияния металлов на инициирование полимеризации находится в соответствии с их положением в известном ряду напряжений.

На рис. 4 представлены зависимости времени задержки начала полимеризации акриламида в ячейках 1 ( $t_{\text{инд}}$ ) от концентрации ингибитора  $c_{\text{ин}}$  при  $25^\circ\text{C}$  ( $c_m = 4.5$  моль/л). Введение ингибитора заметно увеличивает время задержки начала полимеризации  $t_{\text{инд}}$  по сравнению с  $t_z$ . С повышением концентрации ингибитора, вводимого в реакционный раствор, заметно растет и  $t_{\text{инд}}$ . Значения  $t_{\text{инд}}$  существенно увеличиваются с понижением кислотности среды. Как видно из рис. 4, зависимость  $t_{\text{инд}}$  от  $c_{\text{ин}}$  при разных  $c_k$  описывается линейным соотношением  $t_{\text{инд}} = t_0 + Ac_{\text{ин}}$ , в котором

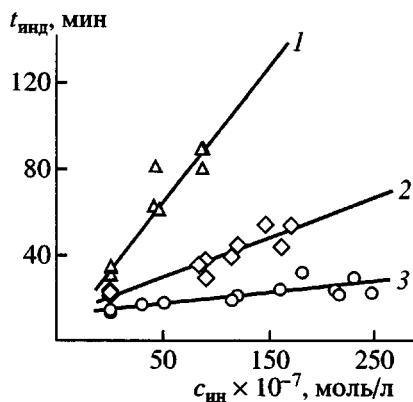


Рис. 4. Зависимость индукционного периода  $t_{\text{инд}}$  при полимеризации акриламида в ячейках 1 при 25°C от концентрации ингибитора  $c_{\text{ин}}$ , введенного в реакционный раствор с разными  $c_k = 0.007$  (1), 0.07 (2) и 0.7 моль/л (3);  $c_m = 4.5$  моль/л.

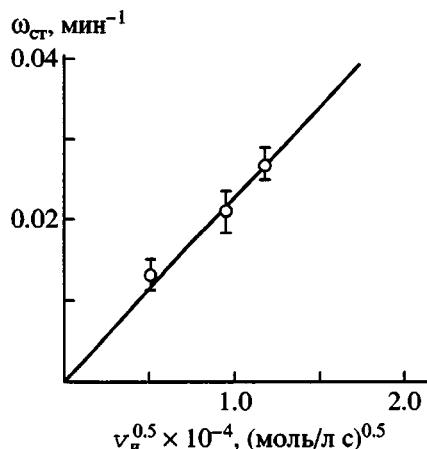


Рис. 5. Сопоставление скоростей полимеризации  $\omega_{\text{ст}}$  и инициирования  $v_n$ , измеренных при совпадающих значениях pH.  $c_m = 4.5$  моль/л.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

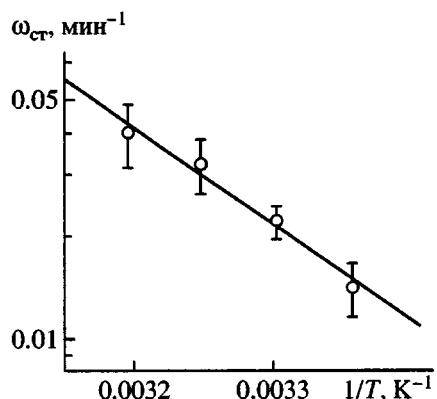


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации  $\omega_{\text{ст}}$  от температуры в координатах уравнения Аррениуса.  $c_m = 4.5$  моль/л;  $c_k = 0.07$  моль/л.

значения  $t_{0 \text{ инд}}$  и  $A$  существенно меняются при изменении  $c_k$ ; при этом значения  $t_{0 \text{ инд}}$  практически совпадают с соответствующими им значениями  $t_i$ . Скорости инициирования  $v_n$ , рассчитанные из зависимостей 1–3 на рис. 4 составили  $3 \times 10^{-9}$ ,  $9 \times 10^{-9}$ ,  $15 \times 10^{-9}$  и  $28 \times 10^{-9}$  моль/л с соответственно. Полученные значения  $v_n$  по порядку величины совпадают со значением  $v_n$ , определенным при исследовании полимеризации акриламида в смесях с нитратными солями в ячейках 1 [1]. Это позволяет считать, что в ячейках 1 инициирование полимеризации акриламида в растворе с pH 0–3, исследуемое в данной работе, и в комплексах с нитратными солями [1] протекают, вероятно, по одному и тому же или весьма схожим механизмам.

На рис. 5 полученные значения  $v_n$  сопоставлены с измеренными при тех же  $c_k$  стационарными скоростями  $\omega_{\text{ст}}$ , усредненными по пяти–восьми измерениям. В качестве стационарного использовали значение скорости, сохраняющееся без изменения в течение некоторого времени после выхода на максимальный уровень (скорости нормированы к текущей концентрации мономера). Наблюдаемая линейная зависимость между  $\omega_{\text{ст}}$  и  $v_n^{0.5}$  свидетельствует о бимолекулярном характере обрыва полимерной цепи и позволяет определить значение  $k_p/k_o^{0.5}$ , которое, как оказалось, составляет  $3.8$  (л /моль с)<sup>0.5</sup>. Полученное значение практически совпадает с величиной  $k_p/k_o^{0.5}$  для полимеризации акриламида в растворе [7]. Из этого следует, что рассчитанные значения  $v_n$  достаточно близки к реальным, а полимеризация охватывает практически весь реакционный объем (высота ячейки 1 мм).

На рис. 6 значения  $\omega_{\text{ст}}$ , измеренные при 25, 30, 35 и 40°C и  $c_m = 4.5$  моль/л, сопоставлены с температурой в координатах уравнения Аррениуса. Рассчитанная из этих данных энергия активации полимеризации  $E_A = 56$  кДж/моль. Полагая, что энергия активации роста для акриламида  $E_p$  находится в пределах 23–29 кДж/моль, а энергия активации обрыва  $E_o \sim 4$  кДж/моль, из соотношения  $E_A = E_p + 0.5(E_n - E_o)$  определили значение  $E_n$ . Оно составляет 54–70 кДж/моль. Полученные достаточно высокие значения  $E_n$  позволяют предположить, что основной вклад в  $E_n$  может, вероятно, вносить процесс десорбции радикалов с поверхности металла.

В заключение следует отметить, что полученный экспериментальный материал подтверждает обоснованность использования приведенной в на-

чале статьи схемы реакций для объяснения высоких скоростей иницирования полимеризации мономеров в кислых водных растворах в контакте с металлом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 204.
2. Электросинтез и механизм органических реакций. М.: Наука, 1973. С. 7.
3. Шаповал Г.С., Городынский А.В. // Успехи химии. 1973. Т.42. № 5. С. 854.
4. Корзунова Л.Г., Коварский Н.Я. Полимерные покрытия на металлах. М.: Наука, 1976. С. 64.
5. Курлянкина В.И., Ушакова И.Л., Молотков В.А., Болдырев А.Г. // Журн. общ. химии. 1999. Т.69. № 1. С. 97.
6. Крицкая Д.А., Савостьянов В.С., Пономарев А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 4. С. 679.
7. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Белловский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.

## Heterogeneous Initiation of Polymerization of Acrylamide and Acrylic Acid in Aqueous Solutions Contacting with Metal Surfaces

D. A. Kritskaya and A. N. Ponomarev

*Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—A capacity of acidic aqueous solutions contacting with metal surfaces to initiate the polymerization of acrylamide and acrylic acid has was studied. In the aluminum cells of a calorimeter or on plunging metal samples (Mg, Al) into solution, the polymerization takes place efficiently even at room temperature. The maximum rate of acrylamide polymerization attains 2 wt %/min. The delay of the polymerization onset caused by the oxide film dissolving at the aluminum surface was revealed. Using the chemical inhibitor method, the rate of initiation of acrylamide polymerization was determined. The occurrence of the quadratic termination of growing chains was established, and the value of  $k_p/k_o^{0.5}$  was calculated, as well as the activation energies for initiation, chain propagation, and termination.