

УДК 541.64:547.39:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА С КИСЛЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ МОНОМЕРА

© 2005 г. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев

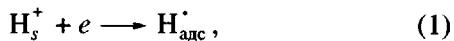
Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 16.03.2004 г.

Принята в печать 30.08.2004 г.

Рассмотрены два пути инициирования гетерогенной полимеризации кислого водного раствора акриламида на поверхности металла: первый – восстановление протонированных молекул мономера MH^+ с образованием адсорбированного свободного радикала, второй – восстановление иона H^+ с образованием адсорбированного атома водорода. Показано, что соответствующие этим двум путям инициирования зависимости скорости инициирования от площади контакта раствора с поверхностью, от концентрации кислоты, мономера и нейтральной соли в растворе существенно различаются. Анализ совокупности полученных экспериментальных данных и сравнение их с расчетными позволил выбрать в качестве основного пути инициирования восстановление протонированных молекул мономера с последующим уходом образующегося свободного радикала с поверхности в объем раствора.

В предыдущей работе [1] было установлено, что при контакте водного раствора акриламида с поверхностью алюминия полимеризация акриламида протекает эффективно уже при комнатной температуре. Показано, что инициирование полимеризации имеет гетерогенный характер, а процесс полимеризации происходит в объеме раствора. Естественно полагать, что на поверхности в результате окислительно-восстановительных реакций образуются активные центры с последующим их переходом в раствор или с передачей в объем растущей полимерной цепи. Активными центрами, в принципе, могли бы быть либо адсорбированные атомы $H_{\text{адс}}^+$, образующиеся по реакции



либо адсорбированные радикалы $R_{\text{адс}}^+$, возникающие в результате реакции



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

где H_s^+ и M_s – ионы и мономер в приэлектродном слое. Возможность протекания реакции (2) с участием молекул мономеров при катодном восстановлении показана в работах [2–6] и, в частности, с участием акриламида – в работе [5].

При электрохимической полимеризации MMA [3, 4] было установлено, что введение в раствор значительного количества соли Li_2SO_4 прекращает полимеризацию при неизменной величине тока и скорости выделения водорода. На основании этого можно заключить, что $H_{\text{адс}}^+$ не является инициирующим центром, и на поверхности протекает реакция типа (2).

Анализ имеющихся данных позволяет предложить два возможных пути инициирования полимеризации в окислительно-восстановительных процессах на поверхности металла: I – восстановление протонированных молекул мономера с образованием свободного радикала (реакция (2)) и II – восстановление иона водорода на поверхности (реакция (1)). Реакцию (2) чаще представляют в виде последовательных процессов: протониза-

Выражения для зависимости v_i от c_k , c_m и σ_i при разных путях образования и механизмах гибели $R_{\text{адс}}^+$

Преимущественный канал гибели $R_{\text{адс}}^+$	Тип механизма	Малые покрытия ($\theta \sim c$)*	Средние покрытия ($\theta \sim \ln c$)*
I путь инициирования			
Бимолекулярная гибель на поверхности	1	$v_i \sim (\sigma_i c_k c_m)^{0.5}$	$v_i \sim \{\sigma_i [a + f^{-1}(\ln c_k + \ln c_m)]\}^{0.5}$
Десорбция с поверхности в раствор	2	$v_i \sim \sigma_i c_k c_m$	$v_i \sim \sigma_i [a + f^{-1}(\ln c_k + \ln c_m)]$
II путь инициирования			
Бимолекулярная гибель на поверхности	3	$v_i \sim (\sigma_i c_k)^{0.25} c_m^{0.5}$	$v_i \sim (\sigma_i c_k)^{0.25} (a_m + f_m^{-1} \ln c_m)^{0.5}$
Десорбция с поверхности в раствор	4	$v_i \sim (\sigma_i c_k)^{0.5} c_m$	$v_i \sim (\sigma_i c_k)^{0.5} (a_m + f_m^{-1} \ln c_m)$

Примечание. Соотношения констант в выражениях для v_i опущены и заменены знаком пропорциональности.

* c – концентрация вещества в растворе.

ции мономера в растворе и следующих за этим адсорбции и восстановлении.

Цель настоящей работы – установить механизм инициирования полимеризации акриламида в водном растворе серной кислоты в контакте с поверхностью алюминия, исследуя экспериментальные зависимости между скоростью инициирования, концентрацией кислоты, концентрацией мономера, площадью контакта раствора и металла и сравнивая их с соответствующими расчетными соотношениями при разных путях инициирования.

При исследовании полимеризации основным методом был калориметрический. Методика эксперимента детально изложена ранее [1]. В этой работе скорость инициирования v_i определяли методом химического ингибиования; было установлено, что

$$v_i = (k_o/k_p^2)w^2 \quad (3)$$

Здесь w – приведенная или удельная скорость полимеризации, т.е. скорость полимеризации, отнесенная к концентрации мономера в растворе [1]. В настоящей работе значения v_i рассчитывали из экспериментально определяемых величин w по соотношению (3). Для определения характера изменения площади контакта раствора и металла s_i использовали измерения электрического сопротивления r окисного слоя на поверхности алюминия [1].

При расчете соотношений между скоростью инициирования v_i , концентрацией кислоты c_k , концентрацией мономера c_m и площадью контакта $\sigma_i = s_i/s_{\text{макс}}$ при разных путях образования и гибели радикалов $R_{\text{адс}}^+$ на поверхности (s_i и $s_{\text{макс}}$ – “текущая” и максимальная площадь контакта раствора и металла) было принято, что $v_i = \alpha k_d [R_{\text{ст}}^+]$ ($[R_{\text{ст}}^+]$ – стационарная концентрация свободных радикалов на поверхности, k_d – константа десорбции, α – коэффициент пропорциональности) и что адсорбция частиц на поверхности металла при малых покрытиях описывается соотношением $\theta \sim c$, а при средних – логарифмической изотермой Темкина–Фрумкина $\theta = a + f^{-1} \ln c$, где θ – степень покрытия, c – концентрация частиц в растворе, a и f – константы. Полученные расчетные соотношения приведены в таблице.

Сочетание двух путей инициирования и двух возможных каналов гибели радикалов допускает четыре типа механизма инициирования полимеризации, обозначенных в таблице цифрами 1–4. Как следует из таблицы, для разных типов механизма образования и гибели радикалов $R_{\text{адс}}^+$ зависимость v_i от c_k , c_m и σ_i может быть линейной, дробной и логарифмической. Для установления механизма инициирования полимеризации необходимо подтверждение того или иного типа зависимости экспериментально.

Полимеризация акриламида, инициируемая с поверхности металла, характеризуется длитель-

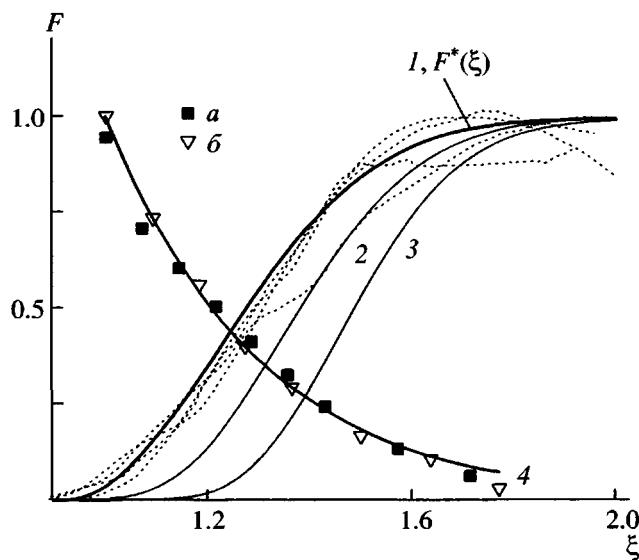


Рис. 1. Экспериментальные кривые полимеризации акриламида в безразмерных координатах $F-\xi$ (пунктирные линии). $c_k = 0.007\text{--}0.7$ моль/л. $c_m = 4.5$ моль/л, $T = 25^\circ\text{C}$. Зависимость F^* соответствует рассчитанным по экспериментальным кривым значениям ξ_0 и $\Delta\xi$. 1–3 – зависимости σ_i^* от ξ , полученные из F^* в соответствии с формулами таблицы для разных типов инициирования и обрыва; 4 – зависимость сопротивления оксидного слоя r/r_{\max} от ξ .

ным периодом задержки t_3 и следующим за ним достаточно медленным подъемом скорости полимеризации до максимального значения w_{\max} . При изменении концентрации кислоты в растворе от 0.7 до 0.007 моль/л значения t_3 возрастают от 10 до 35 мин, а значения w_{\max} снижаются. Было установлено, что область роста скорости на начальном участке совпадает по времени с процессом травления оксидной пленки и ростом ее проводимости [1]. Поскольку концентрации мономера и кислоты в растворе за время t_3 практически не меняются, а характеристические времена развития полимерной цепи и установления адсорбционного равновесия не превышают 1 мин, можно предположить, что медленный рост скорости полимеризации вызван увеличением площади контакта раствора с металлом s_n . При таком предположении глубина травления δ^* , при которой становится заметной полимеризация, не зависит от условий эксперимента и характеризует только состояние поверхности ($\delta^* = w_3 t_3$, w_3 – скорость травления). Каждому значению $\delta/\delta^* = t/t_3 = \xi$ соответствуют определенные значения $\sigma_n(\xi) = s_n/s_{\max}$ и $F(\xi) = v_n/v_{\max}$ (v_{\max} – скорость инициирования

полимеризации при $s_n = s_{\max}$). Безразмерный параметр ξ и функция $\sigma_n(\xi)$ должны, таким образом, определять относительную площадь контакта раствора с металлом, а функция $F(\xi)$ – изменения v_n/v_{\max} в начальной области. Значения σ_n и F определяются величиной ξ и не меняются при изменении концентрации кислоты в растворе c_k .

Чтобы проверить сформулированные предложения, экспериментальные зависимости v_n-t были обработаны в безразмерных координатах $F-\xi$. Результаты такой обработки четырех экспериментальных кривых при $c_k = 0.007\text{--}0.7$ моль/л приведены на рис. 1 (пунктирные линии). Как видно, в координатах $F-\xi$ начальные участки экспериментальных кривых совмещаются в общую зависимость. Для описания этой общей зависимости в области $0.9 < \xi < 1.5$ выбрана функция вида $F^*(\xi) = 1 - \exp(-(\xi - \xi_0)^2/\Delta\xi^2)$, отражающая быстрый рост F в области $\xi = 0.9\text{--}1.1$. Параметры ξ_0 и $\Delta\xi$ для функции $F^*(\xi)$ были получены усреднением по экспериментальным кривым при обработке их начальных участков в координатах уравнения для $F^*(\xi)$. Как следует из рис. 1, усредненная функция $F^*(\xi)$ действительно достаточно хорошо описывает экспериментальные кривые в области $0.9 < \xi < 1.5$.

Совмещение заметно различающихся кинетических кривых в безразмерных координатах $F-\xi$ подтверждает справедливость высказанных предположений о связи роста v_n/v_{\max} с увеличением степени контакта раствора и металла $\sigma_n = s_n/s_{\max}$. Функционально связь между $F(\xi)$ и $\sigma_n(\xi)$ при разных путях инициирования определена формулами таблицы. Это позволяет из экспериментальной зависимости $F^*-\xi$ рассчитать зависимости $\sigma_n^*-\xi$, отвечающие первому, второму, третьему или четвертому типу механизма инициирования (при одинаковых концентрациях кислоты и мономера): $\sigma_n^* = F^* -$ второй тип; $\sigma_n^* = (F^*)^2 -$ первый и четвертый; $\sigma_n^* = (F^*)^4 -$ третий тип механизма инициирования полимеризации (таблица). Эти зависимости приведены на рис. 1 как кривые 1, 2 и 3 соответственно. Как и следовало ожидать, они существенно отличаются. Начало подъема кривых 2 и 3 заметно сдвинуто вправо от $\xi = 1$ (начала полимеризации).

Кривая 4 на рис. 1 характеризует изменение электрического сопротивления оксидного слоя $\rho = r/r_{\max}$ в области $t > t_3$ при c_k , отличающихся на

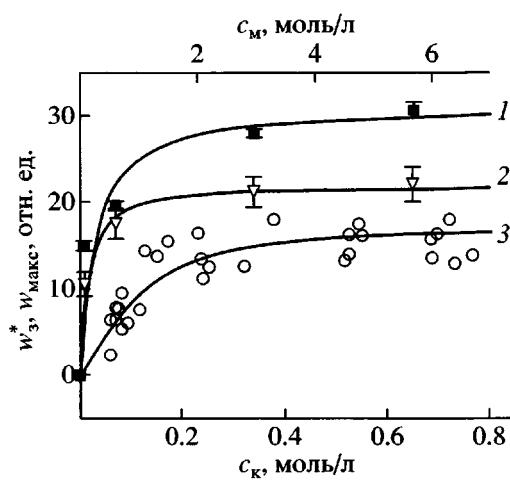


Рис. 2. Зависимость скорости травления (1) и скорости полимеризации w_{\max} (2) от концентрации кислоты (1, 2) и концентрации акриламида (3) в растворе. 1, 2 – $c_M = 4.5$ моль/л; 3 – $c_k = 0.07$ моль/л. $T = 25^\circ\text{C}$.

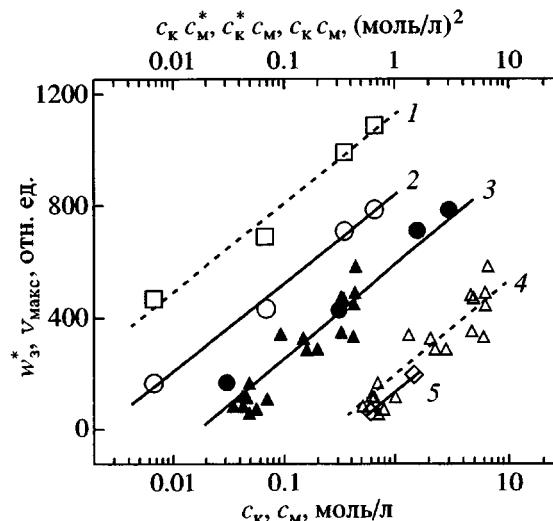


Рис. 3. Зависимость скорости травления (1) и скорости инициирования (2–5) от c_k (1), $c_k c_M^*$ и $c_k^* c_M$ (3), c_M (4) и $c_k c_M$ (5). 1, 2, 5 – $c_M^* = 4.5$ моль/л; 4 – $c_k^* = 0.07$ моль/л, 5 – в раствор введена соль Li_2SO_4 : $c_c = 1$ моль/л. $T = 25^\circ\text{C}$.

порядок. В безразмерных координатах $\rho - \xi$ зависимости $\rho(\xi)$ при $c_k = 1$ моль/л (точки a) и 0.1 (точки b) практически совпадают. В области $\xi = 1-1.8$ значение ρ плавно снижается. Рассчитать из полученных величин ρ значения $\sigma_n = s_n/s_{\max}$ не удается из-за неизвестной шероховатости поверхности, неравномерности травления и некоторых других факторов. Тем не менее, естественно полагать, что $\sigma_n \sim 1/\rho$ и область резкого снижения ρ должна практически совпадать с областью роста σ_n^* . Из сравнения кривых 1, 2 и 3 с кривой 4 видно, что область спада ρ на кривой 4 лучше всего соотносится с областью увеличения σ_n^* кривой 1. Это означает, что реальная зависимость σ_n от ξ описывается, вероятнее всего, кривой 1, соответствующей второму типу механизма инициирования (таблица), в котором равновесие радикалов $R_{\text{адс}}^{\cdot}$ на поверхности устанавливается в основном за счет ухода их в раствор. Существенное расхождение между зависимостями 3 и 4 позволяет практически исключить из рассмотрения третий тип механизма инициирования.

Из изложенного следует, что повышение v_n на начальном участке определяется скоростью травления $w_3 = \delta^*/t_3$, которую в свою очередь можно оп-

ределить в относительных единицах как $w_3^* = 1/t_3$. На кривой 1 рис. 2 приведены данные об изменении w_3^* с ростом c_k ($c_M = 4.5$ моль/л). Каждое значение w_3^* – среднее по пяти–восьми измерениям. В области $0.007 < c_k < 0.07$ моль/л значения w_3^* увеличиваются быстро, при $c_k > 0.1$ моль/л рост w_3^* замедляется. На рис. 3 представлена линейная анаморфоза (прямая 1) зависимости 1 на рис. 2 в координатах логарифмической изотермы Темкина–Фрумкина. Наличие логарифмической зависимости между w_3^* и c_k означает, что область изменения c_k от 0.007 до 1 моль/л соответствует средним степеням заполнения поверхности адсорбированными протонированными частицами. Это позволяет исключить из рассмотрения формулы таблицы при малых θ . Установлено, что изменение концентрации мономера в растворе практически не влияет на скорость травления.

Кривая 2 на рис. 2 представляет зависимость приведенной скорости полимеризации акриламида w_{\max} (каждое значение w_{\max} – среднее по пяти–восьми измерениям) от концентрации кислоты в растворе ($c_M = 4.5$ моль/л). В области $0.007 < c_k < 0.07$ моль/л значения w_{\max} растут быстро, в об-

ласти $c_k > 0.1$ моль/л повышение w_{\max} замедляется. Кривая 3 на рис. 2 представляет зависимость скорости w_{\max} от концентрации мономера в растворе c_m ($c_k = 0.07$ моль/л). При $c_m = 2-6$ моль/л значения w_{\max} практически не меняются. Снижение c_m в области $c_m < 1$ моль/л сопровождается существенным снижением w_{\max} .

Из приведенных на рис. 2 зависимостей w_{\max} от c_k и c_m по соотношению (3) были получены соответствующие им зависимости скорости инициирования v_{\max} от c_k и c_m . Эти экспериментальные зависимости сравнили с каждой из формул таблицы, определяя сумму квадратов отклонений. Наибольшее расхождение с экспериментом установлено для четвертого типа механизма инициирования при средних покрытиях и для всех формул таблицы при малых покрытиях, что позволило исключить их из дальнейшего рассмотрения.

На рис. 3 зависимости v_{\max} от c_k и c_m представлены в логарифмических координатах. Наблюдаемые линейные зависимости v_{\max} от $\ln c_k$ и от $\ln c_m$ совпадают с расчетным выражением, соответствующим второму типу механизма инициирования при средних покрытиях (таблица). Эти зависимости имеют практически одинаковые наклоны, что позволяет провести следующие дополнительные расчеты. Зависимости 2 и 4 на рис. 3 построены с учетом изменения c_k и c_m при постоянных c_m^* и c_k^* соответственно в каждой из них. Однако если второй тип механизма инициирования при средних покрытиях действительно осуществляется в эксперименте, то значение v_{\max} следует соотносить с величинами $(\ln c_k + \ln c_m^*)$ для зависимости 2 и с величинами $(\ln c_m + \ln c_k^*)$ для зависимости 4. Результат такой обработки экспериментальных данных представлен на рис. 3 (прямая 3). Совмещение зависимостей 2 и 4 в общую прямую 3 свидетельствует о том, что тип 2 при средних покрытиях (таблица) отлично описывает экспериментальные данные. Это позволяет принять за основной путь инициирования – инициирование по реакции (2), когда протонированные молекулы акриламида MH^+ адсорбируются и участвуют в реакции восстановления, а образующийся свободный радикал переходит в объем и инициирует полимеризацию.

На рис. 3 представлены также данные о влиянии соли Li_2SO_4 , вводимой в раствор, на скорость

инициирования полимеризации акриламида (зависимость 5). Каждая из двух точек, приведенных на графике – результат усреднения по шестивосьми измерениям. Как видно, введение соли снижает v_{\max} в 9 раз при $c_k = 0.13$ и в 3 раза – при $c_k = 0.3$ моль/л. Поскольку установлено [3, 4], что нейтральная соль не должна влиять на реакцию (1), характерную для второго пути инициирования (типы 3 и 4 механизма инициирования), этот путь следует исключить из рассмотрения. Наблюдаемое в присутствии соли снижение v_{\max} означает участие в инициировании частиц MH_{ad}^+ , концентрация которых действительно должна уменьшаться вследствие вытеснения их с поверхности ионами соли [7, 8]. Как видно, наблюдаемое влияние нейтральной соли подтверждает протекание инициирования полимеризации акриламида по реакции (2). В соответствии с формулами работы [8] из зависимости v_{\max} от c_k оценили θ_c для ионов соли: $\theta_c \approx 0.9$ при $c_k = 0.13$ и $\theta_c \approx 0.7$ при $c_k = 0.3$ моль/л.

Анализ совокупности полученных экспериментальных данных позволил выбрать из нескольких предполагаемых механизмов инициирования полимеризации акриламида в качестве основного инициирование по реакции (2) с преимущественным уходом радикала R_{ad}^+ с поверхности в раствор. Реальность этого пути подтверждена исследованием кинетики полимеризации на начальном участке и сопоставлением ее с характером спада электрического сопротивления оксидного слоя, изучением зависимостей v_n от c_k и c_m и сопоставлением их с расчетными, а также влиянием нейтральной соли Li_2SO_4 на скорость инициирования.

На основании развитых представлений о механизме инициирования была составлена система уравнений для скоростей рождения, роста и гибели растущих полимерных цепей. При этом полагали, что время установления равновесных концентраций на поверхности и в объеме существенно ниже времени t_3 , и что диффузия в слое раствора не приводит к существенной неоднородности процесса. Результаты расчета величины w путем численного решения системы уравнений с использованием экспериментальных значений t_3 , ξ_0 , $\Delta\xi$, $k_p/k_o^{0.5}$, v_n и их зависимостей от c_k и c_m пред-

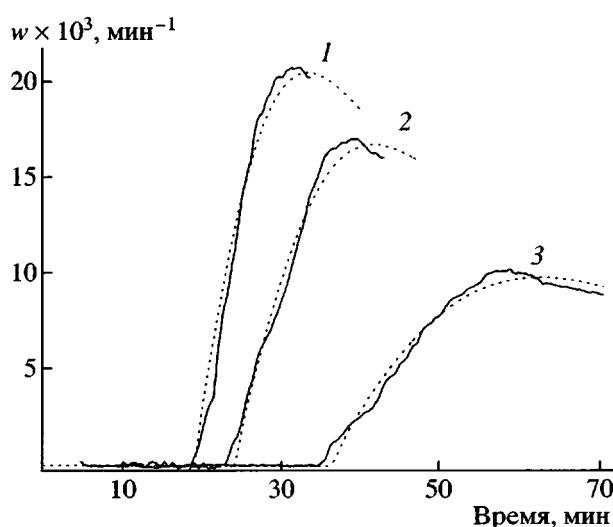


Рис. 4. Расчетные (пунктирные линии) и экспериментальные (сплошные линии) кривые полимеризации акриламида. $c_k = 0.3$ (1), 0.07 (2) и 0.007 моль/л (3); $c_M = 4.5$ моль/л; $T = 25^\circ\text{C}$.

ставлены на рис. 4. Совмещение расчетных кривых (сплошные линии) с экспериментальными кривыми (пунктирные) подтверждает справедливость сделанных выводов о механизме инициирования полимеризации акриламида при контакте с поверхностью алюминия.

В заключение авторы выражают признательность С.Д. Бабенко и А.Г. Лаврушки за заинтересованное обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 910.
2. Шаповал Г.С., Городынский А.В. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 5. С. 854.
3. Шелепин И.В., Федорова Л.И. // Журн. физ. химии. 1964. № 11. С. 2676.
4. Шелепин И.В., Фрумкин А.Н., Федорова Л.И., Васина С.Я. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 1. С. 203.
5. Шаповал Г.С., Шаповал В.И. // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31. № 10. С. 1080.
6. Скобец Е.М., Нестюк Г.С., Шаповал В.И. // Укр. хим. журн. 1962. Т. 28. № 1. С. 72.
7. Майрановский С.Г., Клюкина Л.Д., Фрумкин А.Н. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 1. С. 147.
8. Багоцкий В.С., Васильев Ю.Б. // Успехи электрохимии органических соединений. М.: Наука, 1966. С. 44.

Polymerization of Acrylamide: Mechanism of Initiation via Interaction of Metal Surface with Monomer Acidic Aqueous Solution

D. A. Kritskaya and A. N. Ponomarev

Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—Two mechanisms governing initiation of heterogeneous polymerization of an acidic aqueous solution of acrylamide on a metal surface are considered. The first mechanism includes protonation of monomer molecules MH^+ generating adsorbed free radicals, and the second mechanism involves reduction of H^+ ions to afford adsorbed hydrogen atoms. It is shown that these two pathways are characterized by different dependences of the rate of initiation on the solution–surface contact area and the concentrations of acid, monomer, and neutral salt in solution. An analysis of the experimental evidence and its comparison with the calculation results made it possible to infer that the reduction of protonated monomer molecules with the subsequent escape of free radicals from the surface to the bulk of solution is a major initiation pathway.