

УДК 541.64:547(398.1+426.1)

## СПОНТАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В СМЕСИ С ГЛИЦЕРИНОМ<sup>1</sup>

© 2007 г. А. И. Большаков, Д. П. Кирюхин

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 29.11.2006 г.

Принята в печать 20.02.2007 г.

Впервые обнаружена и изучена спонтанная полимеризация акриламида в глицерине в интервале 250–350 К. Показано, что полимеризация происходит при растворении акриламида в глицерине с образованием гель-глобул, в которых и наблюдается рост полимерных цепей. Реакция протекает без обрыва кинетических цепей в режиме “живой” полимеризации. Эффективная передача цепи при низкой концентрации активных центров обеспечивает высокий выход полимера.

Обычно в процессах полимеризации необходимые для инициирования реакции активные центры возникают в результате распада специально введенных вещественных инициаторов, фото- или радиационно-химического облучения, использования окислительно-восстановительных систем и т.д. [1–3]. Однако в некоторых случаях наблюдается и спонтанная (самопроизвольная) полимеризация мономеров. Протекание самопроизвольной реакции связывают с различными причинами случайного возникновения активных центров (радикалов, ионов и других), инициирующих рост полимерных цепей. Так, например, спонтанная полимеризация полисульфонов происходит при смешении мономеров в результате образования донорно-акцепторных комплексов и наличия в мономерах примесей гидропероксида [4, 5]. Термическое самоинициирование стирола, как предполагается в работах [2, 3], связано с наличием “бирадикальных” димеров, превращающихся затем в инициирующие полимеризацию монорадикалы. В последнее время наблюдалась спонтанная  $\omega$ -полимеризация 2-гидроксиэтилакрилата в результате многократного замораживания и размораживания образцов. В этом случае инициирование полимеризации связано, видимо, с механохимическим разрывом связей в результате возникающих термических напряжений [6].

Неконтролируемый процесс спонтанной полимеризации является крайне нежелательным при производстве и хранении мономеров, а в дальнейшем и в ходе регулирования процесса их полимеризации. Для подавления самопроизвольной полимеризации вводятся ингибиторы и стабилизирующие добавки.

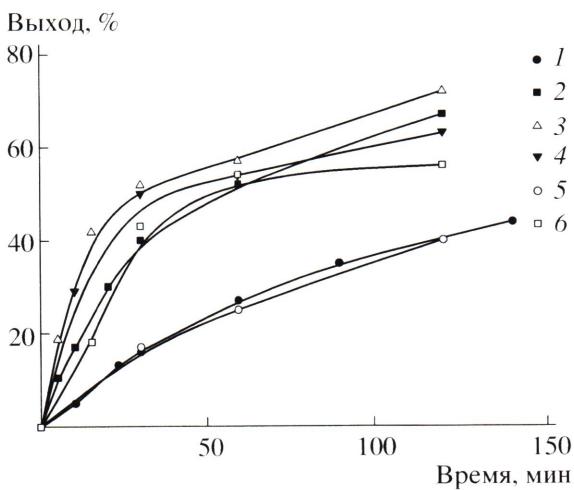
В настоящей работе впервые обнаружена и изучена спонтанная полимеризация акриламида в растворах глицерина. Инициирование полимеризации и образование полимера происходят при растворении акриламида в вязкой среде глицерина. Реакция протекает без обрыва полимерных цепей в режиме “живой” полимеризации.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Акриламид очищали перекристаллизацией из раствора в ацетоне. В экспериментах использовали измельченный в агатовой ступке порошок, средний размер частиц 100 мк. Глицерин (ч.д.а.) специальной очистке не подвергали. Фазовый анализ и кинетику полимеризации изучали калориметрическим методом [7]. Для низкотемпературных исследований образцы охлаждали погружением в жидкий азот, помещали в калориметрический блок при 77 К и проводили разогрев со скоростью ~0.5 К/мин. Кислород из реакционной системы не удаляли. После терmostатирования образцов полимеризацию акриламида прерывали добавлением 1 мас. % раствора гидрохинона в этаноле. Образовавшийся полимер отмывали от

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-97237 р2004 научград\_а).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).



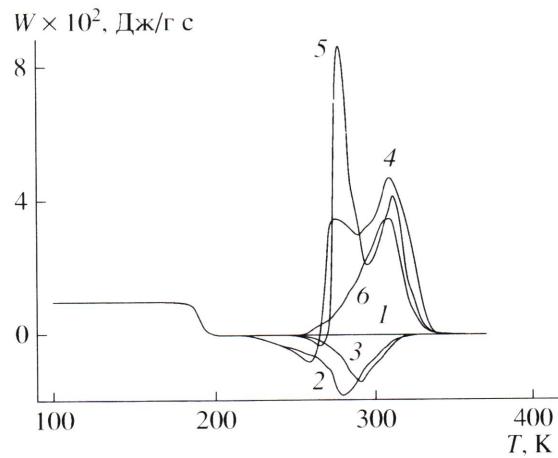
**Рис. 1.** Зависимость выхода полимера от продолжительности термостатирования для 20 мас. % акриламида в глицерине при 273 (1), 293 (2), 310 (3), 324 (4), 338 (5) и 348 К (6).

глицерина и непрореагировавшего мономера этанолом. Выход полимера определяли гравиметрически после высушивания образца в вакууме. ММ измеряли вискозиметрическим методом.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе приготовления растворов акриламида в глицерине при комнатной температуре было обнаружено увеличение их вязкости, возрастающей при хранении образцов. Этот процесс связан с образованием полимера и развивается самопроизвольно в отсутствие источников инициирования.

Для исследования спонтанной полимеризации тонкоизмельченный порошок акриламида добавляли в глицерин при заданной температуре и быстрым перемешиванием (в течение 10 с) равномерно распределяли по всему объему образца. На рис. 1 представлена зависимость выхода полимера от продолжительности выдерживания 20 мас. % растворов акриламида при разных температурах. Полимеризация наблюдается при всех исследованных температурах (273–348 К), не имеет индукционного периода, и выход полимера монотонно увеличивается во времени. При введении в раствор (при его приготовлении) ингибитора радикальной полимеризации гидрохинона (~1 мас. %) образования полимера не наблюдалось. Следовательно, спонтанная полимеризация акриламида в глицерине развивается по



**Рис. 2.** Калориметрические кривые нагревания быстроохлажденных до 77 К образцов глицерина (1), механических смесей порошкообразных акриламида (20 мас. %) и глицерина с гидрохиноном (1 мас. %) (2, 3) и без гидрохинона (4–6). Температура приготовления 77 (2, 4) и 293 К (3, 5, 6). Образец 6 прогрет до 300 К и снова охлажден до 77 К.

радикальному механизму, а растворенный кислород воздуха, по-видимому, из-за его малого содержания в образцах, не оказывает существенного влияния на процесс.

Температурная зависимость выхода полимера имеет необычный характер. При повышении температуры скорость образования и выход полимера увеличиваются в интервале 273–310 К (рис. 1, кривые 1–3). Однако при дальнейшем повышении температуры выход полимера уменьшается (кривые 4, 5) и затем вновь возрастает (кривая 6).

Для выяснения особенностей происходящих процессов были проведены калориметрические исследования растворения и спонтанной полимеризации акриламида. На рис. 2 приведены калориметрические кривые нагревания предварительно охлажденных глицерина и его смесей с акриламидом. При охлаждении до 77 К глицерин полностью переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания такого образца регистрируется только переход из твердого стеклообразного состояния в вязкую переохлажденную жидкость ( $T_c \sim 190$  К). В области более высоких температур каких-либо изменений фазового состояния образца нет (кривая 1). Охлажденный до 77 К акриламид представляет собой кристаллический порошок. На калориметриче-

ской кривой в интервале 77–340 К фазовых превращений и самопроизвольной полимеризации не происходило. Акриламид плавится при 358.5 К.

Исследование растворения акриламида в глицерине проводили в присутствии гидрохинона (~1 мас. %), который добавляли в глицерин перед приготовлением образцов, чтобы исключить образование полимера. На рис. 2 (кривая 2) приведена калориметрическая кривая нагревания механической смеси, приготовленной при 77 К, порошкообразного акриламида с измельченным в жидким азоте стеклообразным раствором гидрохинона в глицерине. После расстекловывания глицерина (переход при  $T_c \sim 190$  К) в интервале 220–320 К наблюдается эндотермический пик растворения акриламида. Теплота растворения составляет 28 кДж/моль.

Содержание растворенного акриламида зависит от температуры приготовления смеси, количества вводимого акриламида и продолжительности перемешивания. С повышением температуры и продолжительности перемешивания количество растворенного акриламида должно увеличиваться. Для образца, приготовленного при 293 К, содержащего 20 мас. % (перемешивание ~10 с), величина теплового эффекта растворения составляет ~14 кДж/моль (рис. 2, кривая 3). Из этого следует, что количество акриламида, оставшееся нерастворенным в данных условиях, составило ~50%. Отметим, что после приготовления образца визуально можно было наблюдать наличие мелкодисперсной взвеси акриламида в глицерине, которая полностью исчезала после прогревания до 300 К, и образец становился прозрачным.

Повышение температуры приготовления образцов и увеличение времени перемешивания приводило к получению гомогенного раствора. На калориметрических кривых нагревания таких образцов эндотермического пика уже не наблюдалось, что свидетельствовало о полном растворении акриламида.

Далее были проведены калориметрические исследования спонтанной полимеризации акриламида в области 77–340 К в ходе нагревания образцов, приготовленных при различных температурах. При нагревании порошкообразной механической смеси акриламида и глицерина (без добавок гидрохинона, температура приготовления

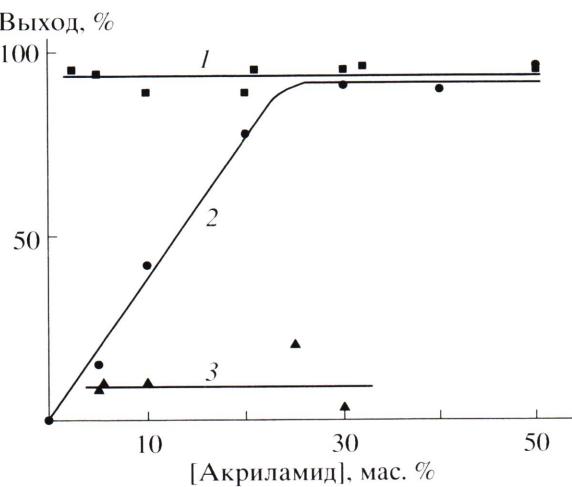
77 К), а также образца, полученного перемешиванием компонентов в течение 10 с при 293 К, калориметр фиксирует в интервале 270–340 К теплоизделие, связанное с самопроизвольной полимеризацией акриламида (рис. 2, кривые 4, 5). Выход полимера по завершении процесса составляет 90 и 75% соответственно.

Из сопоставления калориметрических кривых спонтанной полимеризации (рис. 2, кривые 4 и 5) и фазового анализа (кривые 2 и 3) видно, что инициирование полимеризации и рост полимерных цепей наблюдаются в интервале температур, в котором происходит растворение акриламида. Поскольку полимеризация кристаллического акриламида в отсутствие глицерина не происходила, спонтанное образование полимера, по-видимому, следует связывать с растворением акриламида и его взаимодействием с глицерином.

Для образцов, приготовленных при 220 К, когда акриламид не растворяется в вязком переохлажденном глицерине и после перемешивания образуется только мелкодисперсная взвесь, полимеризация происходит в той же области температур, что и для образцов, приготовленных при 77 К. Калориметрические кривые для этих образцов полностью совпадали с калориметрическими кривыми растворения (рис. 2, кривая 2) и спонтанной полимеризации (кривая 4) акриламида в механической смеси, приготовленной при 77 К. Выход полимера по завершении процесса составил 90%.

В ходе приготовления образцов при температурах выше 220 К одновременно наблюдается растворение акриламида в глицерине и его полимеризация. Так как реакция полимеризации при указанной температуре не имеет индукционного периода (рис. 1) и образование полимера начинается сразу при добавлении акриламида, время приготовления образцов было минимальным и не превышало ~10 с. За этот период превращение мономера в полимер составляло ~0.3%, что не сказывалось на последующих результатах калориметрических и гравиметрических измерений.

Количество нерастворенной мелкодисперсной фазы акриламида в образце зависит не только от температуры приготовления раствора, но и от количества вводимого акриламида. При постоянной температуре и одной и той же продолжительности перемешивания (10 с) содержание нерастворенной мелкодисперсной фазы в образце будет



**Рис. 3.** Зависимость выхода полимера от концентрации акриламида в глицерине в образцах, приготовленных при 220 (1), 293 (2) и 338 К (3).

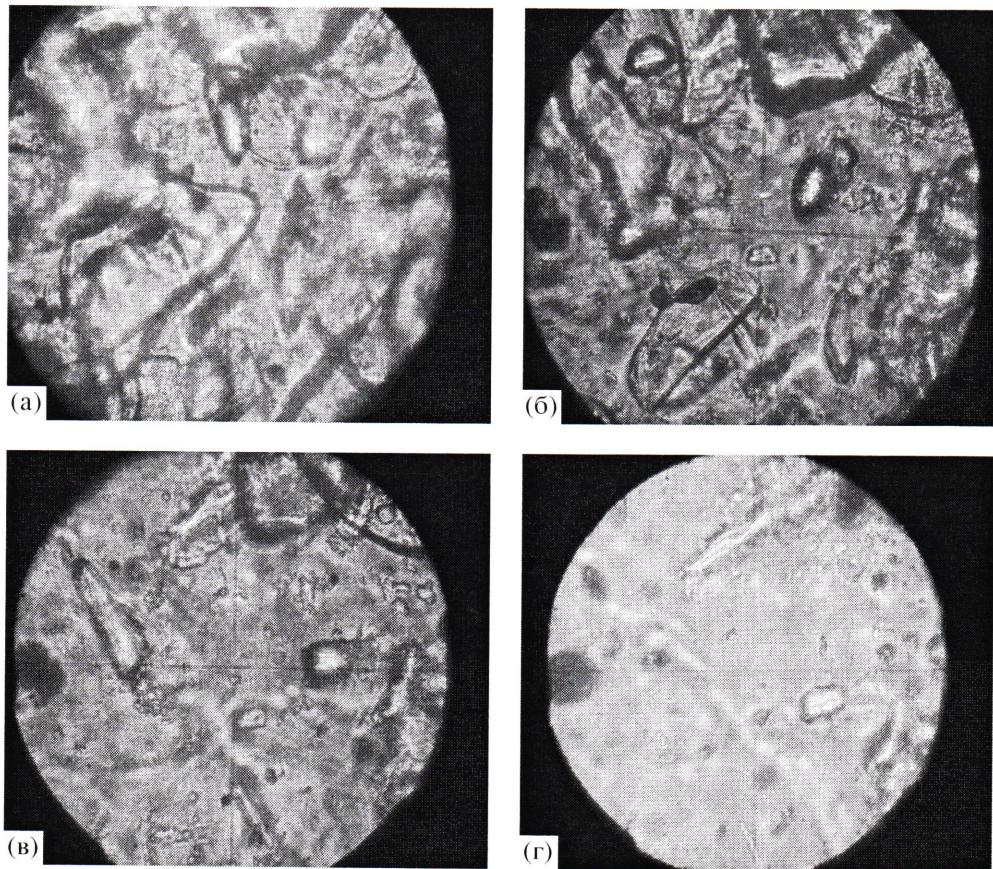
возрастать с увеличением массы вводимого акриламида. Если процесс полимеризации связан с растворением акриламида в глицерине, то повышение содержания нерастворенного акриламида должно привести к возрастанию скорости полимеризации и выхода полимера при нагревании охлажденных до 77 К образцов.

На рис. 3 приведена зависимость выхода полимера от концентрации акриламида, вводимого в глицерин при разной температуре приготовления смесей  $T_{\text{пр}}$ . Образцы охлаждали до 77 К погружением в жидкий азот и затем разогревали (0.5 град/мин) до 330 К. Для системы, когда растворения акриламида не происходит и он находится в виде мелкодисперсной взвеси ( $T_{\text{пр}} = 220$  К), выход полимера составляет 90% и не зависит от концентрации мономера (кривая 1). Для образцов, когда с повышением исходной концентрации количество нерастворенного акриламида увеличивается ( $T_{\text{пр}} = 293$  К), выход полимера возрастает (кривая 2), причем при малых исходных концентрациях акриламида (<25 мас. %) выход полимера для  $T_{\text{пр}} = 293$  К существенно ниже, чем для  $T_{\text{пр}} = 220$  К (ср. кривые 1 и 2). Более того, для образцов с  $T_{\text{пр}} = 338$  К, когда акриламид полностью растворен в глицерине (при нагревании таких образцов в интервале 77–338 К калориметр не фиксирует растворения акриламида в глицерине), наблюдается резкое снижение выхода полимера по сравнению с образцами, содержащими нерастворенную часть акриламида (кривая 3). Таким образом, выход полимера и скорость полимеризации

зависят от содержания в системе нерастворенного акриламида и увеличиваются с ростом его концентрации.

Из полученных экспериментальных данных следует, что полимеризацию и, следовательно, зарождение активных центров роста полимерной цепи следует связывать с растворением акриламида. Процесс происходит, по-видимому, на границе раздела вязкой среды глицерина и твердой фазы акриламида. Полимеризация начинается сразу же при введении акриламида, и ее начало совпадает с началом образования раствора акриламида в глицерине (рис. 1; рис. 2, кривые 2–5). Полимерные цепи, зародившиеся в пограничном слое, не прорастают внутрь кристаллов акриламида, поскольку полимеризация твердого акриламида при таких температурах не протекает. Образующийся полимер, как оказалось, растворим в глицерине, и поэтому начинающийся процесс полимеризации приводит к возрастанию локальной вязкости пограничного слоя. Полимерные цепи в таких условиях обладают значительно меньшей трансляционной подвижностью, чем молекулы глицерина и акриламида. Мономер по мере его растворения относительно легко будет диффундировать к активному центру, обеспечивая рост цепи и повышение ММ полимера.

Несмотря на увеличение локальной вязкости в пограничном слое из-за образования полимера, возможно дальнейшее растворение твердого мономера, приводящее к появлению новых активных центров и продолжению полимеризации. В результате этих процессов (в отсутствии интенсивного перемешивания) будет происходить формирование гелеобразных глобулярных структур, состоящих из твердого мономера и полимерной оболочки, постепенно растворяющихся в глицерине, в которых и развивается процесс полимеризации. Такой механизм возникновения глобул, в которых и развивается процесс полимеризации, предполагает наличие внутри глобулы градиента концентрации и сил поверхностного натяжения. Образующийся в пограничном слое кристаллического акриламида полимер затрудняет диффузию мономера и активных центров из формирующейся глобулы. Поэтому гель-глобулярная структура в ходе полимеризации будет сохраняться. По завершении процесса образец представляет собой прозрачный раствор полимера и оставшегося незаполимеризованного мономера в глицерине.



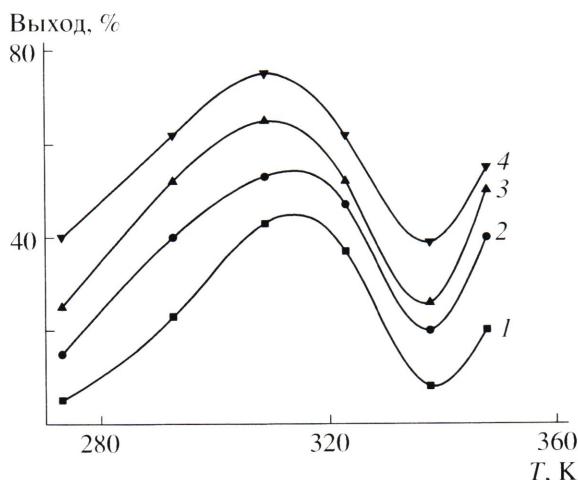
**Рис. 4.** Кадры фотосъемки полимеризации порошкообразного акриламида в глицерине при 293 К. Время реакции 5 (а), 45 (б), 120 (в) и 200 мин (г).

Гель-глобулярную структуру (после равномерного распределения частиц акриламида по всему объему образца) можно было наблюдать визуально. Была проведена фотосъемка реакционной среды на протяжении всей реакции полимеризации. На рис. 4 приведены отдельные кадры для различного времени протекания процесса. Из представленных результатов видно, что в процессе полимеризации сохраняется гель-глобулярная структура образца. Исчезновение гель-глобул с увеличением продолжительности процесса связано с тем, что по ходу полимеризации твердая фаза акриламида расходуется на образование растворимого полимера, глобулы становятся прозрачными и не фиксируются при фотосъемке.

Кроме того, при проведении полимеризации при интенсивном непрерывном перемешивании в течение всего процесса, когда акриламид быстро растворяется в вязкой среде глицерина и формирование гель-глобулярной структуры затруднено, выход полимера резко уменьшается. Так, на-

пример, для образца, содержащего 20 мас. % акриламида, при проведении полимеризации в течение 1 ч ( $T = 293$  К) выход полимера снижается с 50% (в отсутствие непрерывного перемешивания) до 10% (в случае интенсивного непрерывного перемешивания в течение всего процесса).

Высокая концентрация растворенного акриламида в пограничном слое и вязкая среда глицеринового раствора создают благоприятные условия для инициирования и роста полимерных цепей. Вязкая среда препятствует быстрой гибели зародившихся активных центров и растущих полимерных цепей, а подача небольших и подвижных молекул мономера к активному центру полимеризации достаточна для эффективного процесса полимеризации. Возникают условия для безобрывного роста полимерных цепей, и реакция протекает в режиме “живой” полимеризации [8]. В данном случае реализуется ситуация, наблюдаемая для низкотемпературной радиационно-инициированной постполимеризации раз-



**Рис. 5.** Температурная зависимость выхода полимера при времени термостатирования 5 (1), 30 (2), 60 (3) и 120 мин (4).

личных мономеров в вязкой переохлажденной жидкости при нагревании стеклообразных растворов (в том числе и акриламида в глицерине). Эффективное инициирование полимеризации в этом случае обеспечивается радикалами, заранее заготовленными при низкотемпературном (77 K) радиолизе [9, 10].

Для образцов, приготовленных при разной температуре, в ходе нагревания калориметр регистрирует два пика тепловыделения, связанных с самопроизвольной полимеризацией акриламида (рис. 2, кривые 4, 5). Полимеризация имеет сложный микрогетерогенный характер и зависит от скорости растворения акриламида и образования активных центров, диффузии мономера к активным центрам, изменения температуры в ходе эксперимента. Начальное увеличение скорости полимеризации связано, видимо, с нарастающей концентрацией активных центров, возникающих при растворении акриламида, высокой концентрацией акриламида в пограничном слое и повышением температуры в ходе нагревания. Быстрый рост полимерных цепей приводит к увеличению вязкости и, следовательно, к уменьшению скорости растворения акриламида. Результатом этого является снижение скорости полимеризации (первый пик на калориметрической кривой). Однако при дальнейшем повышении температуры скорость реакции вновь возрастает. Спад скорости полимеризации при  $T > 310$  K связан с израсходованием мономера (второй пик на калориметрической кривой).

Активные центры полимеризации не гибнут в ходе процесса и оказываются реакционноспособными при низких температурах. Был проведен следующий эксперимент. Разогрев образца в ходе полимеризации проводили до 295 K, а затем его быстро охлаждали до 77 K, что приводило к стабилизации активных центров в твердой стеклообразной матрице. При последующем нагревании образца реакция возобновлялась, и на калориметрической кривой после расстекловывания, начиная с 230 K, наблюдалось тепловыделение, связанное с продолжением роста полимерных цепей (рис. 2, кривая 6). При этом на калориметрической кривой отсутствовал первый пик тепловыделения, и реакция полимеризации протекала в режиме медленного растворения акриламида и его диффузии к активным центрам полимерной цепи.

Измерение концентрации активных центров полимеризации методом ЭПР-спектроскопии показало, что их концентрация для всех исследованных систем ниже предела чувствительности прибора ( $\sim 10^{14}$  спин/г). Поэтому каких-либо выводов о структуре и концентрации активных центров инициирования и роста полимерных цепей сделать не удалось.

Аналогичная картина полимеризации акриламида реализуется и при более высоких температурах (273–348 K) в экспериментах, которые проводят при постоянной температуре (рис. 1). Однако здесь необходимо учитывать существенное увеличение скорости растворения твердых частиц акриламида с повышением температуры и уменьшением вязкости глицерина. Уменьшение диффузионных затруднений в данном случае приводит к росту гибели образующихся активных центров полимеризации. Возможно, что быстрое растворение значительной доли микрочастиц твердого мономера происходит до того, как успеет сформироваться вязкая среда гелеподобных образований.

Из серии кривых на рис. 1 получена зависимость выхода полимера от температуры для 20 мас. % акриламида в глицерине при различных временах термостатирования (рис. 5). С ростом температуры выход полимера увеличивается, и наибольшая скорость полимеризации наблюдается при 310 K. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода полимера

(минимальное значение соответствует температуре 338 К), что связано, видимо, с уменьшением содержания в образце нерастворенного акриламида и увеличением скорости гибели зародившихся активных центров, инициирующих полимеризацию. При  $T > 338$  К скорость полимеризации вновь возрастает, по-видимому, уже за счет начинаящегося термического инициирования полимеризации [2].

ММ полимеров, измеренная вискозиметрическим методом ( $M_w \sim 10^5$ ), как оказалось, не зависит от условий приготовления образцов (температуры и времени термостатирования) и проведения процесса. Данный факт свидетельствует о том, что при спонтанной полимеризации происходит эффективная передача цепи, ограничивающая ММ образующегося полимера. Из данных [10] по исследованию радиационно-инициированной постполимеризации акриламида в стеклюющихся растворах глицерина длина кинетических цепей ( $10^7$ ) превышала среднюю длину материальной цепи в  $10^4$  раз, т.е. на один активный центр приходится  $10^4$  актов передачи цепи. С этим, вероятно, и связана эффективная спонтанская полимеризация акриламида в глицерине, когда незначительная концентрация образовавшихся активных центров ( $<10^{14}$  центров/г) приводит к практически полному превращению акриламида в полимер. Вязкая среда глицеринового раствора создает условия не только для зарождения активных центров, но и препятствует их гибели на стадиях инициирования и роста полимерных цепей.

Таким образом, в настоящей работе впервые обнаружена и изучена спонтанская полимеризация акриламида в глицерине. Образование полимера происходит при растворении акриламида в вязкой среде глицерина при низких ( $\sim 250$  К) и более вы-

соких температурах и сопровождается возникновением гель-глобуллярной структуры. Полимеризация не имеет индукционного периода и контролируется скоростью растворения акриламида и его диффузией к активному центру. Реакция протекает без обрыва полимерных цепей в режиме "живой" полимеризации. Эффективная передача цепи при низкой концентрации активных центров обеспечивает высокий выход полимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. С. 844.
2. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1966.
3. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
4. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
5. Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 298.
6. Розенберг Б.А., Джавадян Э.А., Кузина С.И., Михайлов А.И. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1973.
7. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
8. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 401.
9. Barkalov I.M., Bolshakov A.I., Mikhailov A.I. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. № 7. P. 773.
10. Большаков А.И., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 2. С. 367.

## Spontaneous Polymerization of Acrylamide in Glycerol

A. I. Bol'shakov and D. P. Kiryukhin

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

e-mail: kir@icp.ac.ru

**Abstract**—The spontaneous polymerization of acrylamide in glycerol in the range of 250–350°C has been first observed and investigated. It has been shown that the polymerization proceeds during dissolution of acrylamide in glycerol and leads to formation of gel globules in which the growth of polymer chains takes place. The reaction occurs without termination of kinetic chains in the living polymerization mode. The effective chain transfer at a low concentration of active centers ensures a high yield of the polymer.