

УДК 532.614.2+678.02.66.095.24

ВЛИЯНИЕ ПОЛИАКРИЛАМИДА НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА

Р.С. Арутюнян¹, Л.Р. Арутюнян¹, Е.В. Пономарев², С.Д. Хижняк²,
П.М. Пахомов²

¹Ереванский государственный университет, кафедра неорганической и
аналитической химии, г. Ереван

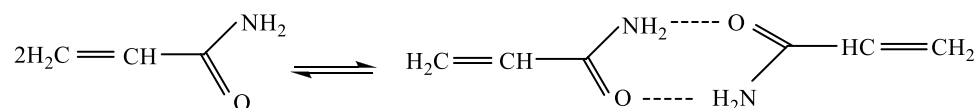
²Тверской государственный университет, кафедра физической химии,
г. Тверь

Изучено влияние полиакриламида на кинетику полимеризации акриламида. Установлено, что полиакриламид, введённый в полимеризационную систему в начале процесса, ускоряет процесс полимеризации, что связано с нехимическим характером его участия в элементарных реакциях полимеризации и с изменением коллоидно-химических параметров системы, в частности вязкости.

Ключевые слова: полиакриламид, акриламид, эмульсионная полимеризация

DOI: 10.26456/vtchem15

Кинетика и механизм жидкофазных реакций существенно зависят от природы среды, в которой протекает химический процесс. Это относится и к процессу полимеризации мономеров, протекающих как в эмульсиях, так и в гомогенной среде. В числе факторов, влияющих на кинетику полимеризации, надо учесть роль межмолекулярных взаимодействий между компонентами системы, так как реакционная способность реагентов зависит от их природы и от свойств микроокружения. Известно [1–4], что в водных растворах акриламида (АА) существует следующее равновесие, при котором димеры могут быть в форме как циклической, так и линейной:



Это может существенно повлиять на кинетику радикальной полимеризации АА, поскольку реакционная способность мономера выше, чем димера [2–4]. В работе [5] изучены молекулярные взаимодействия между молекулами компонентов эмульсионной полимеризационной системы и их влияние на пороговую концентрацию димеризации акриламида. Основываясь на этих данных, нами в настоящей работе было изучено влияние полиакриламида (ПАА) на кинетику

полимеризации акриламида в гомогенной водной среде, в прямых и обратных эмульсиях. ПАА является водорастворимым и может повлиять на ассоциацию молекул АА, а также и на такие физико-химические параметры системы, как вязкость, плотность и поверхностное натяжение, от которых, безусловно, зависит кинетика полимеризации [6–8].

Объекты и методы исследования

В качестве мономера применялся акриламид (АА, Aldrich, с.ч. 99 %) без дополнительной очистки.

В качестве инициаторов применялись:

- 1) динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) после четырехкратной перекристаллизации из метилового спирта высушивался под вакуумом при $T = 303$ К. Содержание основного вещества в очищенном образце не менее 99,8 %;
- 2) персульфат калия (ПК) подвергался пятикратной перекристаллизации из бидистиллята и высушивался под вакуумом при комнатной температуре. Содержание основного вещества в очищенном образце не менее 99,9 %.

В качестве стабилизаторов эмульсии применялись:

- 1) пентадецилсульфонат натрия (ПДСН) фирмы "Veb Leuna" среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$, содержащий 97% основного продукта;
- 2) лецитин (Ле) в виде 10%-ного спиртового раствора марки "Лецитин – стандарт" производства Харьковского завода, из которого спирт удаляли под вакуумом. Полученный лецитин хранили в холодном месте под вакуумом.

В качестве ингибитора применялся водорастворимый ингибитор 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил (RNO').

В качестве растворителей применялись:

- 1) при изучении физико-химических свойств водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) растворы готовились на бидистиллированной воде, а при изучении закономерностей полимеризации использовалась дистиллированная вода;
- 2) толуол марки "ХЧ" очищали методом перегонки, с дальнейшей проверкой чистоты с помощью определения коэффициента преломления ($n_D^{20} = 1,4969$).

Полученный ПАА из латекса осаждали этанолом (96%-ным) или ацетоном [9], а затем высушивали при $T = 303$ К до постоянной массы. В исследованиях применялся ПАА средней молекулярной массой (СММ) 1.105.

Скорость реакции полимеризации определяли dilatометрическим методом [10]. Заполнение dilatометров проводили в вакууме после обезгаживания растворов. Под током азота dilatометр отделяли от установки и помещали в термостат. Эмульсии получали при вращении магнитной мешалки с постоянной скоростью. Подсчет процента конверсии проводили по формуле

$$X \% = \frac{\Delta h}{h_1} 100\% \quad (1)$$

где $\Delta h = h_0 - h_t$ изменение высоты мениска в момент t , h_1 – изменение высоты мениска по достижении 100% конверсии.

Скорость инициирования определяли методом ингибиторов [11] и рассчитывали по уравнению

$$W_{инн} = \mu \frac{[RNO \cdot]_0}{\tau} \quad (2)$$

где μ – коэффициент ингибирования, равный единице для примененных, $RNO \cdot$, τ – период индукции в минутах, $[RNO \cdot]_0$ – исходная концентрация ингибитора.

Средняя молекулярная масса (СММ) ПАА определялась вискозиметрическим методом с использованием разбавленных растворов полимеров. Характеристическую вязкость растворов ПАА измеряли модифицированным капиллярным вискозиметром Уббелодде с висячим уровнем, позволяющим производить разбавление исходного раствора непосредственно в самом вискозиметре при 303 К [12]. СММ полученного ПАА рассчитывали по формуле [9]

$$\eta = 6.8 \cdot 10^{-4} [СММ]^{0.66} \quad (3)$$

Физико-химические свойства растворов изучали следующими методами:

а) *вискозиметрии*. Вязкость растворителей и растворов определяли с помощью вискозиметра Уббелодде, определяя время течения чистых растворителей и соответствующих растворов.

б) *электропроводность* растворов измеряли на приборе марки HANNA HI 4522.

в) *поверхностное (межфазное) натяжение* растворов определяли в соответствии с методикой, описанной в [13].

Полученные результаты и их обсуждение

О взаимодействиях ПАА-АА в водной среде

Независимо от способа проведения процесса полимеризации АА образовавшийся ПАА находится в реакционной среде и может

взаимодействовать с молекулами веществ, находящихся в этой среде. Следствием этих взаимодействий может быть изменение физико-химических и коллоидных свойств полимеризационной системы, что, в свою очередь, может отражаться на кинетике процесса полимеризации.

Исходя из этого, изучали такие физико-химические параметры системы, как вязкость, поверхностное натяжение и электропроводность, которые косвенно влияют на кинетику процесса полимеризации в эмульсиях.

Исследования выявили, что ПАА проявляет слабую поверхностную активность и на границе вода–воздух или вода–толуол уменьшает поверхностное натяжение всего на несколько единиц [14], что практически не оказывает влияния на процесс полимеризации в эмульсиях. Естественно, что с ростом концентрации ПАА растет вязкость водной среды. Вопрос также заключается в том, каким образом влияет АА на физико-химические параметры среды в присутствии ПАА. Исследования показали, что АА, входящий в состав системы ПАА–вода, существенно влияет на вязкость и электропроводность системы (рис. 1,2). На кривых зависимостей (рис. 1,2) при низких кон-

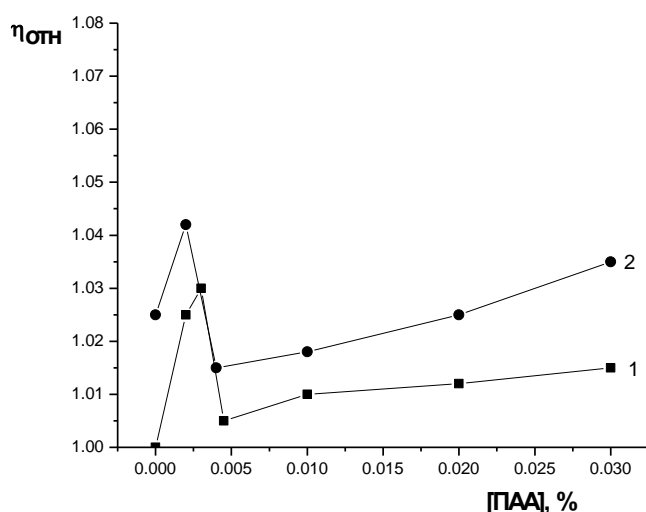


Рис. 1. Изотермы относительной вязкости системы вода-ПАА в отсутствие (1) и в присутствии (2) АА. [АА]= 0.103 моль/л. Т= 303 К

центрациях ПАА (до 0.02%) полученные экстремумы связаны с конформационными изменениями макромолекул ПАА. Для системы ПАА–вода этот вопрос подробно изучен в [14]. Основываясь на данных, представленных в [14], можно предположить, что увеличение вязкости системы ПАА–АА–вода по сравнению с системой ПАА–вода, по всей вероятности, связано с ассоциацией молекул АА под действием ПАА.

Как показано в [5], в присутствии ПАА пороговая концентрация ассоциации молекул АА уменьшается от 0.75 до 0.46 моль/л.

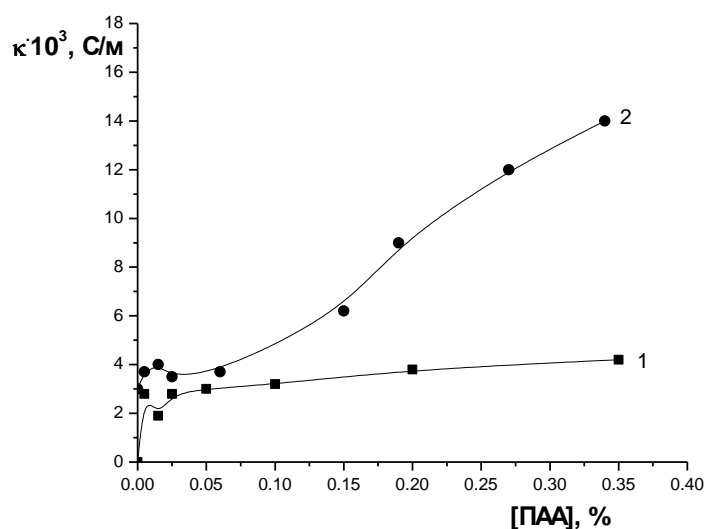


Рис. 2 Изотермы электропроводности системы вода–ПАА в отсутствие (1) и в присутствии (2) АА: [АА]= 0.103 моль/л, T= 303 К

Влияние ПАА на кинетику полимеризации АА

АА и ПАА являются водорастворимыми и находятся в одной и той же среде, что может существенно повлиять на процесс полимеризации. В данном случае надо рассматривать влияние двух противодействующих факторов. Во-первых, в [5] показано, что ПАА приводит к уменьшению пороговой концентрации димеризации АА, а димерная форма АА менее реакционноспособна, чем мономерная [2–4], и, следовательно, образование в системе ПАА может привести к уменьшению скорости полимеризации АА. Во-вторых, образование ПАА приводит к увеличению вязкости среды, что в свою очередь может привести к уменьшению подвижности макрорадикалов (и других частиц системы), а значит, и к уменьшению скорости обрыва цепей. В зависимости от степени проявления того или иного фактора скорость полимеризации АА в присутствии ПАА может либо увеличиваться, либо уменьшаться.

Нами изучено влияние ПАА на скорость полимеризации АА в воде, а также в прямой и обратной эмульсиях. В качестве инициатора при полимеризации АА в воде и в прямой эмульсии применялся водорастворимый ПК, а в обратной эмульсии применялся маслорастворимый ДАК. В качестве эмульгатора для прямой эмульсии применялся анионный ПАВ ПДСН, а для обратной эмульсии–лецитин.

Для выяснения роли ПАА в кинетике полимеризации его вводили в полимеризационную среду в начале процесса вместе с другими компонентами.

Полимеризация акриламида в водной среде

На рис. 3 приведены кинетические кривые полимеризации АА в воде, из которой следует, что с ростом концентрации ПАА скорость процесса увеличивается. Как известно [3], скорость процесса описывается следующим уравнением:

$$N = K_1(K_2/K_3)^{0.5}[AA][I]^{0.5}, \quad (4)$$

где K_1 , K_2 и K_3 – константы роста, инициирования и обрыва цепей соответственно, I – инициатор.

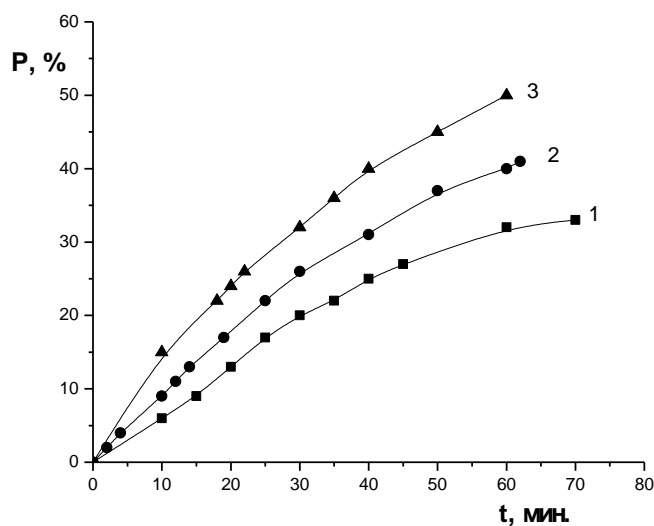


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации АА в воде в отсутствие (1) и в присутствии ПАА (2,3): $[AA]=0.5$ моль/л, $[ПАА]=0.02$ и 0.1% , $[КП]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $T=323$ К

В первую очередь нами изучено участие ПАА в акте инициирования методом ингибирования. Было установлено, что ПАА практически не влияет на индукционный период (см. таблицу). Следовательно, можно заключить, что ПАА не участвует в акте инициирования.

Из таблицы следует также, что в присутствии ПАА увеличивается как скорость полимеризации (W_{II}), так и СММ ПАА. ПАА не содержит активных центров, и трудно представить его непосредственное участие в актах роста и обрыва полимерной цепи.

Можно предположить, что ПАА является передатчиком полимерной цепи. Но с ростом концентрации ПАА увеличивается и СММ полученного ПАА, что однозначно указывает на то, что если даже и есть передача цепи через ПАА, то она не играет существенной роли в общем процессе.

Таким образом, увеличение W_{II} и СММ ПАА при полимеризации АА в водной среде в присутствии ПАА в основном обусловлено увеличением вязкости системы и уменьшением скорости обрыва растущих цепей.

Полимеризация АА в прямой и обратной эмульсиях

Практически аналогичные закономерности установлены для прямой эмульсии, где процесс полимеризации протекает в дисперсионной среде - в воде. Из данных таблицы следует, что роль ПАА в прямой эмульсии практически та же, что в водной фазе. Это связано с тем, что в прямой эмульсии физико-химические параметры дисперсионной среды мало отличаются от водной фазы, т.е. условия полимеризации АА в водной среде и в прямых эмульсиях близки.

В обратных эмульсиях полимеризация протекает в дисперсной фазе, которой является вода. В этом случае W_{II} зависит от размера капелек эмульсии [15], а лецитин (Ле), являясь одновременно стабилизатором обратной эмульсии и ПАВ, уменьшает межфазное натяжение [4], следовательно, и размеры полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), что должно привести к ускорению процесса полимеризации. Однако данные, приведенные в таблице, и литературные данные [16] указывают, что Ле приводит к уменьшению W_{II} и СММ ПАА. Это, по-видимому, связано с дегратационной передачей полимерной цепи через молекулы Ле, так как известно, что Ле является передатчиком полимерной цепи [15]. Также в [15] методом ИК-спектроскопии установлено, что в макромолекулах ПАА практически отсутствуют молекулы Ле. Это говорит о том, что Ле практически не участвует в актах роста цепи.

При полимеризации мономеров в эмульсиях на кинетических кривых наблюдается начальный замедленный участок (предшествующий стационарному участку), которому приписывают образование ПМЧ. Именно в ПМЧ в дальнейшем протекает реакция полимеризации. Полученные данные указывают на то, что при ускорении процесса особую роль играют зародыши или малые концентрации образовавшегося полимера.

Таким образом, введение ПАА в полимеризационную среду в начале процесса полимеризации приводит к росту скорости процесса. Полученные результаты дают основание предположить, что на

начальном этапе процесса, когда формируются макромолекулы ПАА, наличие ПМЧ способствует росту скорости полимеризации.

Сделанные заключения можно обобщить для мономеров, полимеры которых растворяются в среде, где протекает процесс полимеризации.

Водная фаза					Прямая эмульсия				
[ПАА] ₀ , %	W _П , %/мин	τ, мин	W _{инн} ·10 ⁷ , моль·л ⁻¹ , мин ⁻¹	СММ·10 ⁵	[ПАА] ₀ , %	W _П , %/мин	τ, мин	W _{инн} ·10 ⁷ , моль·л ⁻¹ , мин ⁻¹	СММ·10 ⁵
0.00	2.50	40	12.50	3.681	0.00	2.50	40	12.50	2.061
0.02	3.15	42	11.90	-	0.02	3.12	-	-	-
0.10	3.50	40	12.50	6.095	0.10	3.48	39	12.82	3.548
Обратная эмульсия									
[Ле] ₀ =2,45 %					[Ле] ₀ =0				
[ПАА] ₀ , %	W _П , %/мин.	τ, мин.	W _{инн} ·10 ⁷ , моль·л ⁻¹ , мин. ⁻¹	СММ·10 ⁵	[ПАА] ₀ , %	W _П , %/ мин.	τ, мин.	W _{инн} ·10 ⁷ , моль·л ⁻¹ , мин. ⁻¹	СММ·10 ⁵
0.00	1.30	51	9.80	1.153	0.00	2.63	49	10.2	2.6
0.02	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-
0.10	1.95	50	10.00	1.730	0.10	3.40	50	10.0	3.5

Значения скорости полимеризации (W_П), скорости иницирования (W_{инн}) и СММ полученного ПАА Т=303К. В водной фазе: [АА]₀=0,5 моль/л,

$[PK]_0=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[RNO]_0= 5 \cdot 10^{-3}$ моль /л. В прямой эмульсии: $[AA]_0=0,5$ моль/л, $[PK]_0=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ПДСН]_0=3,6 \cdot 10^{-2}$ моль /л, $[RNO]_0= 5 \cdot 10^{-3}$ моль /л, $V_{\text{толуол}}: V_{\text{вода}}=1:2$. В обратной эмульсии: $[AA]_0=0,5$ моль/л, $[ДАК]_0=3,66 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[RNO]_0=5 \cdot 10^{-3}$ моль /л, $V_{\text{толуол}}: V_{\text{вода}}=2:1$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 4.5508.2017/БЧ).

Список литературы

1. Chapiro A., Peres-Spritzer L. // European Polymer J. 1975. V.11. P. 59–69.
2. Пирумян А.П., Бейлерян Н.М. // Уч. Зап. ЕГУ (естественные науки). 1982. № 2. С. 89.
3. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид / под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1992. 189 с.
4. Арутюнян Р.С., Григорян Дж.Д., Симонян Г.С. и др. // Журн. физ. химии, 2002. Т.76, № 5. С. 846–850.
5. Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Чшмаритян Дж.Г., Симонян Г.С., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н.М. // Журн. физ. Химии. 2004. Т.78, № 4, С.651–654.
6. Owen D.R., McLemore D., Liu W.-L., Seymour R.B., Tinnerman W.N. // Emulsion Polymerization, ACS Symposium Series. 1976. V. 24. chapter 19. P. 299–305.
7. Арутюнян Р.С. Бейлерян Н.М. О факторах, определяющих скорость эмульсионной полимеризации. // Хим. журн. Армении. 1979. Т.32, № 5. С.408–412.
8. Арутюнян Р.С., Топохимические и кинетические особенности радикальных процессов полимеризации и окисления в водных эмульсиях: Дис. д-ра хим.наук. Ереван, 1996. 197 с.
9. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. 536 с.
10. Чшмаритян Дж.Г., Бейлерян Н.М. // Хим. Журн. Армении. 1977. Т. 30, № 2. С. 120–124.
11. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзуз З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 274 с.
12. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова Н.И. Методы определения молекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963. 301 с.

13. Практикум по коллоидной химии / под ред. Р.Э. Неймана. М.: Высш. шк. 1972. 176 с.
14. Арутюнян Р.С. // Журн. физ. химии. 2013. Т.87, № 8. С.1332–1336.
15. Smith W.V., Ewart R.H. // J. of Chemical Physics. 1948. V. 16. № 3. P. 592–595.
16. Григорян М. В., Чшмаритян Дж. Г., Григорян Дж. Д., Арутюнян Р.С., Бейлерян Н. М. // Физико-химия полимеров. 2005. № 11. С. 252–255.
17. Beylerian N.M., Yechoyan R.V., Grigoryan V.V., Nakopian R.M., Harutyunian R.S. // Oxidation Communications. 2004. V.27. № 4. P.918–934.

EFFECT OF POLYACRYLAMIDE ON KINETICS OF ACRYLAMIDE POLYMERIZATION

**R.S. Harutyunyan¹, L.R. Harutyunyan¹, E.V. Ponomarev²,
S.D. Khizhnyak², P.M. Pakhomov²**

¹Yerevan State University, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

²Tver State University, Department of Physical Chemistry

The effect of polyacrylamide on the polymerization kinetics of acrylamide was studied. It was established that polyacrylamide which was been introduced into polymerization system at the beginning of process accelerates the polymerization process which in due to nonchemical nature of its participation in polymerization elementary reactions and to changes in colloidal-chemical parameters of the system, in particular, viscosity.

Key words: polyacrylamide, acrylamide, emulsion polymerization.

Об авторах:

АРУТЮНЯН Ромик Суменович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической и аналитической химии, Ереванский государственный университет, e-mail: romik@ysu.am

АРУТЮНЯН Лусине Ромиковна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии, Ереванский государственный университет, e-mail: lusinehar@ysu.am

ПОНОМАРЕВ Евгений Викторович – аспирант первого года обучения кафедры физической химии, химико-технологического факультета, ТвГУ, e-mail: ponomarenok1993@gmail.com

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП ТвГУ, e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии, Тверской государственный университет, e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru