ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 7, 1979

УДК: 542.956.6+547.361+547.292

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Л. Х. СИМОНЯН, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 I 1978

Методами светорассеяния, вискозиметрии и турбидиметрического титрования определены $[\eta]$, $\overline{M}_w$, $\overline{M}_v$ и оценен характер молекулярно-массового распределения полиакриламида, полученного при инициировании системой, содержащей $K_2S_2O_8$, Cu^{2+}, аминоуксусную кислоту и KOH.

Установлено, что увеличение концентрации инициатора и повышение температуры приводит к уменьшению молекулярной массы и увеличению ширины максимума распределения полиакриламида. Увеличение концентрации мономера приводит к увеличению молекулярной массы.

Анализ данных турбидиметрического титрования позволяет предположить, что полимеризация протекает по одному механизму.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 2.

Ранее нами была показана возможность получения высокомолекулярного и водорастворимого полиакриламида при малых концентрациях акриламида (10% водный раствор акриламида) с применением нетоксичных веществ. Высокомолекулярный и водорастворимый полиакриламид имеет широкое применение в целлюлозно-бумажной промышленности, в сельском хозяйстве, в частности для флокулирования почв, и в других отраслях народного хозяйства. Высокая флокулирующая активность полиакриламида обусловлена высокими значениями молекулярной массы.

Молекулярные массы полученных нами образцов полиакриламида определяли методами светорассеяния и вискозиметрии, а качественная оценка полидисперсности проводилась методом турбидиметрического титрования. Определение молекулярных характеристик полученных образцов дает возможность получить дополнительные данные о механизме полимеризации акриламида в водных растворах, инициированной системой персульфат калия+хелат аминоацетата меди.

Экспериментальная часть

Методика очистки мономера, инициаторов и проведения полимеризации акриламида описана в работе [1]. Так как для исследований ис-

пользовались разбавленные водные растворы, полимер не отделялся от растворителя, в котором был получен, и в нем же разбавлялся до нужной концентрации.

Очистку растворов для светорассеяния и турбидиметрического титрования проводили фильтрованием через стеклянные фильтры Шотта № 4 под давлением непосредственно в кюветы приборов. В качестве растворителя использовали бидистиллят.

Измерения характеристической вязкости проводили стеклянным капиллярным вискозиметром Уббелоде с висячим уровнем и со временем истечения растворителя $\tau = 100$ сек. во избежание поправок на градиентную зависимость.

Турбидиметрическое титрование проводили на фотоэлектрическом турбидиметре ФЭТ-1 при 20°. В качестве растворителя использовалась вода, осадителя—этанол-ректификат. Скорость подачи осадителя 1,1 *мл/мин,* перемешивания 64 *об/мин.*

Рассеяние света растворами полиакриламида изучали на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-3М при неполяризованном монохроматическом свете с длиной волны в вакууме $\lambda_0 = 436$ *нм.* Инкремент показателя преломления для системы полиакриламид—вода взят из [2] и равен $\left(\frac{dn}{dc}\right)_{436\,нм} = 0{,}163$. Средневискозиметрические молекулярные массы рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = 6.31 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}8} \text{ [2].}$$

Результаты и их обсуждение

Среднемассовые и средневискозиметрические молекулярные массы синтезированных образцов полиакриламида приведены в таблице. Сопоставляя результаты для образцов, полученных при различных условиях (вариация концентрации инициатора, мономера, температуры полимеризации) можно видеть, что увеличение концентрации персульфата калия приводит к уменьшению молекулярной массы.

Одновременно уменьшается разветвленность макромолекул акриламида. Об этом можно судить по приближению значений $\overline{M}_w$ и $\overline{M}_\eta$. Аналогичную зависимость мы наблюдаем при увеличении концентрации хелата аминоацетата меди, а также при повышении температуры полимеризации.

Дополнительной информацией, подтверждающей описанную закономерность уменьшения молекулярных масс полиакриламида, могут служить данные по турбидиметрическому титрованию разбавленных растворов образцов полиакриламида.

Следует указать, что с увеличением концентрации инициатора и повышением температуры порог осаждения возрастает или остается постоянным, но интервал осаждения значительно расширяется (рис. 1 и 2). Этот факт указывает на увеличение полидисперсности полимера.

Ранее полученные кинетические закономерности хорошо согласуются с качественной картиной распределения. Отметим также то обстоятельство, что S-образные кривые зависимости $D_2 = f(\gamma)$ характерны для полимеров с унимодальным распределением, что, очевидно, согласуется с механизмом радикальной гомофазной полимеризации и указывает на один путь процесса.

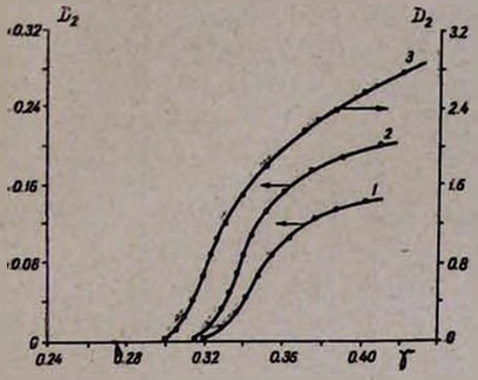

Рис. 1. Зависимость оптической плотности (D_2) среды от объемной доли (γ) осадителя. Условия опытов: 1 — $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$ *моль/л*; 2 — $[P]_0=1\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$ *моль/л*; 3 — $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=6\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=1{,}5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=25°$.

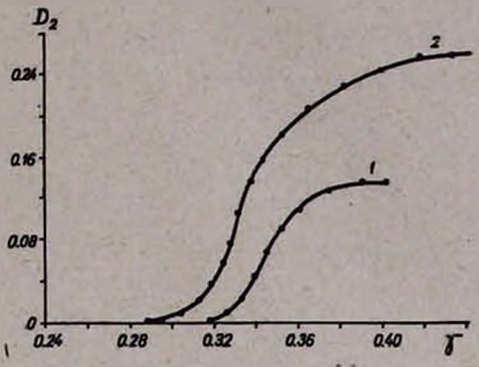

Рис. 2. Зависимость оптической плотности (D_2) среды от объемной доли (γ) осадителя. Условия опытов: 1 — $[M]_0=0{,}25$, 2 — $[M]_0=0{,}0375$ *моль/л*. $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $t=25°$.

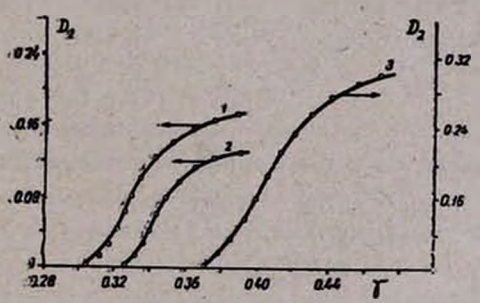

Рис. 3. Зависимость оптической плотности (D_2) среды от объемной доли (γ) осадителя. Условия опытов: 1 — $t=20°$, 2 — $t=25°$, 3 — $t=35°$, $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*.

Обратная картина наблюдается при увеличении концентрации мономера в реакционной системе—$\overline{M}_w$ и $\overline{M}_v$ возрастают. При концентра-

ции мономера $[M]_0=1{,}5$ *моль/л* и 100% конверсии получается твердая масса полиакриламида, поэтому $\overline{M}_v$ определяли для 20% конверсии (табл.).

Таблица

Условия опытов	% конверсии	$\overline{M}_w \cdot 10^{-5}$	$\overline{M}_v \cdot 10^{-5}$
$[P]_0=1\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]=10\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=25°$	100	6,44	9,0
$[P]_0=1{,}5\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=25°$	100	5,9	—
$[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=25°$	100	5,6	6,2
$[A]_0=[KOH]_0=6\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=1{,}5\cdot10^{-3}$, $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=25°$	100	6,3	12,7
$[A]_0=[KOH]_0=12\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=3\cdot10^{-3}$, $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=25°$	100	5,3	—
$[M]_0=0{,}375$, $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $t=25°$	100	7,6	7,5
$[M]_0=1{,}5$, $[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=1\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, $t=25°$	20	35,6	—
$[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]=10\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=25°$	100	7,0	8,2
$[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=30°$	100	4,5	—
$[P]_0=2\cdot10^{-3}$, $[A]_0=[KOH]_0=10\cdot10^{-3}$, $[Cu^{2+}]_0=2{,}5\cdot10^{-3}$, $[M]_0=0{,}25$ *моль/л*, $t=35°$	100	4,2	5,8

Из рис. 3 видно, что с увеличением концентрации мономера порог осаждения уменьшается и вся кривая смещается влево. Такое поведение можно объяснить уменьшением относительной концентрации инициатора, что согласуется с вышеизложенными данными по изменению концентрации инициатора и с кинетикой полимеризации.

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Լուսացրման. մածուցիկաչափական մեթոդներով և պղտորաչափական տիտրման միջոցով որոշվել են [$K_2S_2O_8$ + Cu^{++} + ամինաքացախաթթու + KOH] հարուցող համակարգով ստացված պոլիակրիլամիդի բնութագրական մածուցիկություն, միջին կշռային, միջին մածուցիկաչափական մոլեկուլային զանգվածները ($[\eta]$, $\bar{M}_w$, $\bar{M}_v$) և գնահատված է մոլեկուլյար-զանգվածային բաշխման բնույթը։

Պարզվել է, որ հարուցիչի կոնցենտրացիայի մեծացումը և ջերմաստիճանի բարձրացումը հանգեցնում են պոլիակրիլամիդի մոլեկուլային զանգվածի փոքրացմանը, ինչպես նաև պոլիդիսպերսության մեծացմանը։ Մոնոմերի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ մեծանում է ստացված պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը։

Պղտորաչափական տիտրման տվյալների անալիզը թույլ է տալիս ենթադրելու, որ հիշյալ հարուցող համակարգով ակրիլամիդի պոլիմերացումն ընթանում է մեկ մեխանիզմով։

INVESTIGATION OF MOLECULAR CHARACTERISTICS OF HIGH-MOLECULAR POLYACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

L. Kh. SIMONIAN, J. H. CHSHMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

Using light scattering, viscosity measurement and turbidimetric titration methods $[\eta]$, $\bar{M}_\tau$ and $\bar{M}_w$ have been determined for high-molecular polyacrylamide samples obtained in aqueous solutions in the presence of potassium persulphate — Me^{2+} — aminoacetic acid and potassium hydroxide red-ox initiating system.

It has been concluded that an increase in temperature and initial concentrations of the initiators brings to an increase in polydispersity of polyacrylamide.

The polymerization occurs by means of a single mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дж. Г. Чшмаритян, Н. М. Бейлерян*, Арм. хим. ж., 30, 120 (1977).
2. Справочник по химии полимеров, Изд. «Наукова Думка», Киев, 1971.