

Р.Е. Хома^{1,2}, Т.В. Ложичевская³, Г.В. Самойленко⁴, В.В. Менчук¹, В.О. Гельмбольдт³

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ ОКСИД СЕРЫ(IV)–АКРИЛАМИД–ВОДА

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

²Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека МОН и НАН Украины, г. Одесса

³Одесский национальный медицинский университет

⁴Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, г. Одесса

При взаимодействии в системе оксид серы(IV)– акриламид–вода образуется полиакриламид (ПАА), строение и физико-химические свойства которого зависят от температуры синтеза. Показано, что добавка гидрокарбоната к реакционной смеси уменьшает константу роста цепи. Полученные образцы ПАА охарактеризованы данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и вискозиметрии. Наличие в образцах ПАА следовых количеств серы указывает на то, что сополимеризация акриламида с оксидом серы(IV) в воде нивелируется гидролизом, в отличие от протекания реакции в органических растворителях в присутствии инициаторов. Методом вискозиметрии получены зависимости вязкости от концентрации, характерные для неионогенных полимеров. Существенные различия в значениях характеристической вязкости и средних молярных масс образцов, полученных в системах с добавкой и без добавки гидрокарбоната, очевидно, указывает на то, что введение последнего уменьшает константу скорости процесса роста цепи. Предположено, что взаимодействие в системе $\text{SO}_2\text{--CH}_2\text{=CHC(O)NH}_2\text{--H}_2\text{O}$ сопровождается анионной гомополимеризацией АА с образованием ПАА. Очевидно, акриламид с оксидом серы(IV) в воде образует комплексы с переносом заряда (подобно другим амидам), которые выступают в качестве катализаторов наблюдаемой гомополимеризации.

Ключевые слова: оксид серы(IV), полиакриламид, водный раствор, гидрокарбонат, гомополимеризация.

Полиакриламиды (ПАА), включая гомо- и сополимеры акриламида, составляют большую группу водорастворимых полимеров, которые имеют различное практическое применение [1]. ПАА используются в качестве эффективных флокулянтов, шликтующих добавок, флоторегентов, диспергаторов, загустителей, агентов уменьшения гидродинамического сопротивления жидкостей, при обработке сточных вод, в качестве структурообразователя почв, а также в нефтедобыче, целлюлозно-бумажной промышленности, при электрофорезе в клиничко-биохимических исследованиях и др. Воднофазная полимеризация акриламида (АА) широко применяется для получения коммерческих продуктов различного функционального назначения [1].

Среди всего многообразия инициаторов полимеризации алкенов особое место занимают оксид серы(IV) [2], комплексы SO_2 с переносом заряда [2] и сульфитные соли [3]. В свою очередь, известны процессы сополимеризации

алкенов с оксидом серы(IV) [2–4]. Ранее нами было описано взаимодействие оксида серы(IV) с различными органическими основаниями [5–7] в воде, сопровождающееся, как правило, процессами солеобразования, а в случае амидных (тиоамидных) систем [8,9] – реакциями гидролиза и конденсации с образованием молекулярных и ионных продуктов различного строения. В этой связи не исключено, что аналогичные превращения, наряду с ожидаемым процессом полимеризации, могут иметь место и в случае взаимодействия в системе “оксид серы(IV)–акриламид–вода”.

В настоящей публикации описаны методы синтеза, результаты изучения физико-химических и спектральных характеристик продуктов взаимодействия в системе “оксид серы(IV)–акриламид–вода”.

Анализ содержания углерода, водорода и азота проводили с использованием элементного СНN-анализатора, серы – по Шенигеру [10].

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Spectrum BX II FT-IR System (Perkin-Elmer) (область 4000 – 350 см⁻¹, образцы готовили в виде таблеток с KBr). Остаточное содержание несвязанного АА определяли методами ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC-8A (аналитическая колонка «Zorbax C-18») и газовой хроматографии на – Shimadzu GC 2014. Оценку средних молярных масс полученных образцов определяли вискозиметрически [1].

Полиакриламид I

Смесь акриламида в количестве 0,15 моль (10,67 г) и 5,0 мл воды помещали в реактор, охлаждали и выдерживали при температуре 0^oC на протяжении 30 мин, потом через эту смесь пропускали газообразный SO₂ со скоростью 50 мл·мин⁻¹ в течение часа на свету. При этом реакционная смесь оставалась гетерогенной; повышение температуры до комнатной и выдерживание герметически закрытой смеси в течение 2–3 суток приводило к образованию белого продукта Ia с резким неприятным запахом, напоминающего по внешнему виду ПВА (водный экстракт имеет рН<2). Выдерживание полученного продукта на воздухе приводило к его трансформации в твердое механически прочное вещество белого цвета (I).

Найдено, %: С 50,21; Н 6,95; N 18,82; S следы. [C₃H₅NO]_{н1}. Вычислено, %: С 50,69; Н 7,09; N 19,71; S 9,42.

Полиакриламид II

Смесь акриламида в количестве 0,15 моль (10,67 г) и 5,0 мл воды помещали в реактор, нагревали и выдерживали при температуре 70^oC на протяжении 30 мин, потом через эту смесь пропускали газообразный SO₂ со скоростью 50 мл·мин⁻¹ в течение часа на свету. В результате выполнения последовательности процедур, аналогичной описанной выше, получили твердое механически прочное вещество белого цвета (II).

Найдено, %: С 49,94; Н 7,45; N 20,47; S следы. [C₃H₅NO]_{н2}. Вычислено, %: С 50,69; Н 7,09; N 19,71; S 9,42.

Полиакриламид III

После обработки продукта Ia раствором гидрокарбоната натрия или (и) калия до прекращения выделения газа полученная гелеобразная масса подвергалась центрифугированию (2000 об./мин на протяжении 4–5 часов) и затем выдерживалась на воздухе с получением бесцветного стеклообразного вещества (III).

Найдено, %: С 51,12; Н 7,21; N 18,10; S следы. [C₃H₅NO]_{н3}. Вычислено, %: С 50,69; Н 7,09; N 19,71; S 9,42.

В табл. 1 приведены данные ИК-спектроскопического анализа АА, образцов I, II (продуктов взаимодействия в системе SO₂–

CH₂=CHC(O)NH₂–H₂O) и III, полученного в результате обработки I гидрокарбонатом натрия. Отнесение полос в ИК-спектрах сделано с учетом литературных данных [11–15].

Сравнительный анализ ИК-спектров исходного АА и образцов I–III показал (табл. 1), что в спектрах I–III отсутствуют характеристические полосы поглощения валентных и деформационных колебаний винильной группы. В спектре АА эти колебания фиксируются при 2960 (ν_{ас}(CH₂)), 1630 (ν(CC)) и 821 (γ(CH₂)) см⁻¹. По-видимому, характерные для фрагмента –(HC–CH₂)_n– колебания γ(CH₂) вносят свой вклад в малоинтенсивные полосы поглощения при 761–755 см⁻¹, включающие также деформационные колебания группы –NH₂.

Наличие амидных групп в продуктах I–III подтверждается проявлением в их спектрах соответствующих характеристических полос поглощения [12]: колебаний ν(C=O) (1650 см⁻¹, амид I), колебаний δ(NH₂), δ(CNH) (1570 см⁻¹, амид II). Малоинтенсивные по своей природе полосы поглощения амид III (ν(CN)+γ(NH₂)) в спектре продуктов идентифицированы при 1319 см⁻¹; в спектре исходного АА к ним отнесены слабые полосы около 1322 и 1304 см⁻¹. Также в спектрах I–III наблюдаются широкие полосы с максимумами при 3447, 3448 и 3431 см⁻¹ соответственно, отвечающие колебаниям ν_{ас,с}(NH) группы –NH₂.

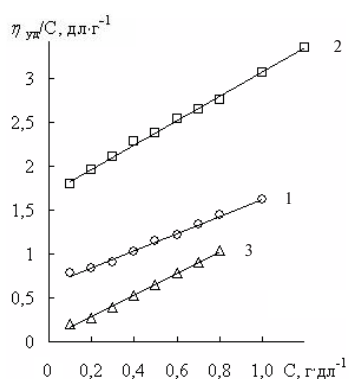
Появление в ИК-спектрах I–III новой синглетной полосы малой интенсивности в области 1135 см⁻¹ обусловлено валентными колебаниями ν_с(SO₂) [14,15]. В области проявления внеплоскостных деформационных колебаний (520–425 см⁻¹) [15] в ИК-спектрах I–III наблюдаются по две полосы (табл. 1). Однако, наличие в образцах I–III следовых количеств серы указывает на то, что сополимеризация АА с оксидом серы(IV) в воде нивелируется гидролизом, в отличие от протекания реакции в органических растворителях в присутствии инициаторов [2,4]. В частности, вшивание SO₂ в структуру полимера с образованием поли(акриламид-сульфона) происходит в присутствии свободно-радикальных инициаторов или специфического излучения (например, γ) [15].

Таким образом, полученные спектральные данные указывают на полимерное строение продуктов I–III, идентифицированы нами как ПАА. В целом, положение и относительная интенсивность полос поглощения макромолекул продуктов I–III совпадают с характеристиками полос в ИК-спектре ПАА, полученного методом радикальной полимеризации [11]. Некоторые отличия в спектрах (таблица) являются, по-видимому, результатом того, что они соответствуют различным модификациям ПАА (линейность и

Таблица 1
Волновые числа (см⁻¹) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах АА и продуктов I–III

АА	Отнесение	ПАА I	ПАА II	ПАА III	ПАА [14]	Отнесение
3431 с. 3212 с. 3092 с.	$\nu_{as,s}(NH)$	3447 о.с.	3448 о.с.	3431 о.с.	3178 с.ш.	$\nu_{as,s}(NH)$
2960 сл. 2888 сл.	$\nu_{as}(CH_2)_{-HC-CH_2}$ $\nu(CH)$	2931 с.	2931 ср.	2937 ср.	2912 пл. 2843 пл.	$\nu(CH)$
1725 ср. 1667 ср.	$\nu(CO)$ – амид I	1654 с.	1654 о.с.	1670 о.с. 1654 о.с.	1667 с.	$\nu(CO)$ – амид I
1640 пл. 1630 пл.	$\delta(NH_2), \delta(CNH)$ – амид II $\nu(CC)_{C=C}$	1647 о.с.	1647 о.с.	1640 пл.	1642 пл.	$\delta(NH_2), \delta(CNH)$ – амид II
1455 пл. 1422 с.	$\delta(CH)$ $\delta(CH_2)_{-HC-CH_2}$	1457 с.	1457 сл. 1420 сл.	1457 ср. 1418 ср.	1433 ср.	$\delta(CH_2)_{-(HC-CH_2)_n-}$
1322 сл. 1304 сл. 1275 сл.	$\nu(CN)+r(NH_2)$ – амид III	1319 ср.	1319 сл.	1319 ср.		$\nu(CN)+r(NH_2)$ – амид III
1178 пл. 1161 пл. 1141 с.	Скелетные с участием н(CN) $\omega(NH_2)$	1197 сл.	1198 сл.	1196 сл.		$\nu_{as}(SO_2)$
1043 с. 997 сл.	$\nu(CC)_{C-C}$ $\omega(NH_2)$	1129 сл.	1126 сл.	1135 сл.	1093 ср.	$\nu_s(SO_2)$ $\nu(CC)_{-(HC-CH_2)_n-}$
821 сл. 786 ср. 758 ср.	$r(CH_2)_{-HC-CH_2}$ $\delta(NCC), r(NH_2)$ $r(CH_2)$	1043 сл.	1043 сл.	1045 сл.		$\nu_s(SO_2)$
564 ср.	$r(NH_2), t(NH_2)$	761 пл.	760 пл.	755 пл.	720 сл.	$r(NH_2), t(NH_2), r(CH_2)_{-(HC-CH_2)_n-}$
534 пл. 485 пл. 462 сл.	$\delta(NCC), \pi(CC)$ $\delta(NCO)$	503 сл.	519 сл.	516 сл.		$\delta_{as}(S-O)$
		418 сл.	424 сл.	422 сл.		$\delta(NCO)$ $\delta_s(S-O)$

нерегулярность цепи, наличие концевых функциональных групп), полученных различными методами. Такая ситуация характерна для полимерных молекул [13].



Концентрационная зависимость предельного числа вязкости ($\eta_{уд}/C$) водных растворов ПАА I (1) II (2) и III (3)

Данные вискозиметрии представлены на рисунке. Полученные концентрационные зависимости чисел вязкости (рисунок), характерные для неионогенных полимеров, подчиняются уравнению Хаггинсона (1) [1], параметры которого представлены в табл. 2.

$$\eta_{уд}/C = [\eta] + k_x \cdot [\eta]^2 \cdot C, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость ($[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{уд}/C$), дл·г⁻¹; k_x – константа Хаггинсона, С – константа полимера, г·дл⁻¹; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость, отн.ед.

Оценку средних молярных масс полученных образцов ПАА (табл. 2) определяли с использованием значений $[\eta]$ по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [1]:

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} M_n^{0,66}; \quad (2)$$

$$[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-5} M_z^{0,80}; \quad (3)$$

где M_n — среднечисловая и M_z — z-средняя молярная масса.

Таблица 2
Характеристическая вязкость ($[\eta]$), константа Хаггинсона (k_x), молярная масса I—III и остаточное содержание мономера (ϕ) в них

Продукт	$[\eta]$, дл·г ⁻¹	k_x	M_z	M_n	ϕ , %
ПАА I	0,627	2,56	99200	31000	0,024
ПАА II	1,68	0,489	340700	138500	0,054
ПАА III	0,00832	18500	447	—	0,028

Существенные различия в значениях характеристической вязкости и средних молярных масс (табл. 2) образцов III и I, очевидно, указывают на то, что добавление гидрокарбоната во время синтеза уменьшает константу роста цепи. Однако, остаточное содержание мономера при этом существенно не отличается. В то же время, гидрофильность олигомерных молекул III в тысячи раз меньше по отношению к тому же свойству макромолекул полимера I.

Повышение температуры начальной стадии полимеризации на 70 °С способствует увеличению M_z (>3,4 раз) и достижению оптимального значения константы Хаггинсона (~0,5), что свидетельствует о хорошем термодинамическом сродстве макромолекул ПАА и растворителя, т.е. о повышении гидрофильности.

По значениям M_z продукты I и II, согласно [1], относятся к низкомолекулярным полимерам. Степень конверсии АА зависит от условий синтеза и составляет >99,94%.

Выводы

С учетом вышеизложенного и данных [2,11] нами предположено, что взаимодействие в системе $SO_2-CH_2=CHC(O)NH_2-H_2O$ сопровождается анионной гомополимеризацией АА с образованием ПАА. Очевидно, акриламид с оксидом серы(IV) в воде образует комплексы с переносом заряда (подобно другим амидам [5]), которые выступают в качестве катализаторов наблюдаемой гомополимеризации. Гидролитической трансформации акриламида под действием SO_2 в водной среде не происходит, в отличие от ацетамида [8] и тиоацетамида [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Handbook of Engineering Polymeric Materials* / Ed. by N.P. Cheremisinoff. // New York: Marcel Dekker, 1997. — P.61-72.
2. *Florjainczyk Z.* On the reactivity of sulfur dioxide in chain polymerization reactions // *Prog. Polym. Sci.* — 1991. — Vol.16. — № 4. — P.509-560.
3. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. — New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. — 2366 p.
4. *Ениколопан Н.С., Матковский П.Е.* Неорганические газообразные окислы как сомономеры. — М.: Наука, 1985. — 88 с.
5. *Хома Р.Е., Гавриленко М.И., Никитин В.И.* Взаимодействие диоксида серы с водными растворами амидов // *Журн. общей химии.* — 2005. — Т.75. — № 5. — С.771-777.
6. *Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О.* О взаимодействии оксида серы(IV) с водными растворами этаноламинов // *Журн. прикл. химии* — 2012. — Т.86. — № 11. — С.1756-1765.
7. *Хома Р.Е.* Комплексообразование оксида серы(IV) с этилендиамином и его производными в воде // *Журн. общей химии.* — 2015. — Т.85. — № 4. — С.554-562.
8. *Конденсация ацетамида в водных растворах в присутствии оксида серы(IV)* / Хома Р.Е., Мазепа А.В., Шестака А.А., Эннан А.А., Гельмбольдт В.О. // *Журн. общей химии.* — 2009. — Т.79. — № 6. — С.1048-1049.
9. *Синтез, спектральные характеристики и некоторые свойства сульфамината метиламмония. Новый путь к производным сульфаминовой кислоты* / Хома Р.Е., Мазепа А.В., Гельмбольдт В.О., Шестака А.А., Короева Л.В., Цапко М.Д., Эннан А.А. // *Журн. неорг. химии.* — 2010. — Т.55. — № 12. — С.1939-1941.
10. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 104 с.
11. *IR spectroscopic study of the adsorption of polyacrylamide on nematide* / Samsonova N.S., Il'chenko L.G., Gol'dman M.M., Ni L.P. // *Russ. J. Appl. Spectrosc.* — 1975. — Vol.23. — № 1. — P.963-966.
12. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений: пер. с англ. под ред. А. А. Мальцева. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
13. *Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О.* Спектральный анализ полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 247 с.
14. *Wang J.-H., Yang M.-H., Lee R.-J.* The Synthesis and Determination of the Composition of Polysulfones by Infrared Spectroscopy // *Polymer Testing.* — 1997. — Vol.16. — № 2. — P.147-153.
15. *Infrared spectra and ab initio calculations of matrix isolated dimethyl sulfone and its water complex* / Givan A., Grothe H., Loewenschuss A., Nielsen C.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — Vol.4. — № 2. — P.255-263.

Поступила в редакцию 27.02.2017

POLYMERIZATION IN SULFUR DIOXIDE–
ACRYLAMIDE–WATER SYSTEM

R.E. Khoma ^{a,b}, T.V. Logichevskaya ^c, G.V. Samoilenko ^d,
V.V. Menchuk ^a, V.O. Gelmboldt ^c

^a Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

^b Physico-Chemical Institute of Environment and Human
Protection, Odessa, Ukraine

^c Odessa National Medical University, Odessa, Ukraine

^d A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of
Ukraine, Odessa, Ukraine

The structure and physicochemical properties of polyacrylamide (PAA), which is formed in the sulfur dioxide–acrylamide–water reaction system, depend on the synthesis temperature. It has been shown that the addition of hydrocarbonate to the reaction mixture reduces the constant of chain growth. The obtained PAA samples were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and viscosimetry. The presence of trace amounts of sulfur in the PAA samples indicates that the copolymerization of acrylamide with sulfur dioxide in the water is leveled by hydrolysis, in contrast to the reaction in organic solvents in the presence of initiators. The dependences of viscosity on concentration, which are typical of non-ionic polymers, were obtained by viscosimetry method. The significant differences in the intrinsic viscosity values and average molar masses of the samples obtained in the systems with and without hydrocarbonate additives clearly indicate that its addition decreases the rate constant of the process of chain growth. It has been suggested that the interaction in the $SO_2-CH_2=CHC(O)NH_2-H_2O$ system is accompanied by anionic homopolymerization of acrylamide with the formation of PAA. It is obvious that acrylamide with sulfur dioxide in water forms complexes with charge transfer (similarly to other amides) which act as catalysts in the observed homopolymerization.

Keywords: sulfur dioxide; polyacrylamide; aqueous solution; hydrocarbonate; homopolymerization.

REFERENCES

1. Cheremisinoff N.P., *Handbook of engineering polymeric materials*. Marcel Dekker, New York, 1997.
2. Florjainczyk Z. On the reactivity of sulfur dioxide in chain polymerization reactions. *Progress in Polymer Science*, 1991, vol. 16, no. 4, pp. 509-560.
3. Brandrup J., Immergut E.H., Crulue E.A., *Polymer handbook*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999, 2366 p.
4. Enikolopjan N.S., Matkovskij P.E., *Neorganicheskie gazoobraznye okisly kak somonomery* [Inorganic gaseous oxides as co-monomers]. Nauka, Moscow, 1985. 88 p. (in Russian).
5. Khoma R.E., Gavrilenko M.I., Nikitin V.I. Interaction of sulfur dioxide with aqueous solutions of amides. *Russian Journal of General Chemistry*, 2005, vol. 75, no. 5, pp. 727-733.
6. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1667-1675.
7. Khoma R.E. Complex formation of sulfur(IV) oxide with ethylenediamine and its derivatives in water. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 4, pp. 802-809.
8. Khoma R.E., Mazepa A.V., Shestaka A.A., Ennan A.A., Gelmboldt V.O. Condensation of acetamide in aqueous solutions in the presence of sulfur(IV) oxide. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, no. 6, pp. 1223-1224.
9. Khoma R.E., Mazepa A.V., Gelmboldt V.O., Shestaka A.A., Koroeva L.V., Tsapko M.D., Ennan A.A. Synthesis, spectral characteristics, and some properties of methylammonium sulfamate monohydrate. A new route to sulfamic acid derivatives. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 55, no. 12, pp. 1827-1829.
10. Klimova V.A., *Osnovnye metody analiza organicheskikh soedinenii* [Basic methods of organic analysis]. Khimiya, Moscow, 1975. 104 p. (in Russian).
11. Samsonova N.S., Il'chenko L.G., Gol'dman M.M., Ni L.P. IR spectroscopic study of the adsorption of polyacrylamide on nematode. *Russian Journal of Applied Spectroscopy*, 1975, vol. 23, no. 1, pp. 963-966.
12. Nakanishi K., *Infrared absorption spectroscopy – practical*. Holden-Day, Inc., San Francisco, 1962. 233 p.
13. Tarutina L.I., Pozdnjakova F.O., *Spektral'nyi analiz polimerov* [Spectral analysis of polymers]. Khimiya, Leningrad, 1986. 247 p. (in Russian).
14. Wang J.-H., Yang M.-H., Lee R.-J. The synthesis and determination of the composition of polysulfones by infrared spectroscopy. *Polymer Testing*, 1997, vol. 16, no. 2, pp. 147-153.
15. Givan A., Grothe H., Loewenschuss A., Nielsen C.J. Infrared spectra and ab initio calculations of matrix isolated dimethyl sulfone and its water complex. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, vol. 4, no. 2, pp. 255-263.