

УДК 541.64:542.952/.954

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

*М. Ф. Мамедов, Б. Р. Серебряков, А. А. Буняят-заде,  
Т. Б. Дадашев*

Химические реакции основных и боковых цепей полимеров, а также реакции концевых групп макромолекул еще недавно использовали в основном лишь для модификации свойств уже известных полимеров.

Однако наличие в полимерах регулярных высокореакционноспособных групп открывает широкие возможности для сравнительно простого синтеза новых полимеров в результате реакции полимераналогичных превращений. К таким синтезам можно отнести щелочную гидролиз поликарбонитрила (ПАН).

Водорастворимый иономер — продукт щелочного гидролиза ПАН — может применяться в качестве укрепителя почвы [1], стабилизатора глинистых растворов, клеев, флокулянтов [2] и т. п.

Разбавленные растворы частично гидролизованных поликарбонатов (ПАА) и ПАН оказывают влияние на соотношение подвижностей воды и нефти и способствуют повышению эффективности нефтеотдачи при оводнении пластов [3].

О применении такого рода полимеров и их получении имеется уже много данных [2, 4, 5], однако об оптимальном составе гидролизованных ПАН, используемых в различных областях, и тем более, об условиях их получения в настоящее время ничего не известно.

В литературе отсутствуют также сведения, посвященные вопросам создания основ технологического оформления процесса щелочного гидролиза ПАН.

Процесс омыления ПАН уже изучался ранее [6, 7], однако в работе [6] была приведена лишь общая схема протекания реакции, а количественные данные, касающиеся кинетики процесса, отсутствовали. В работе [7] был описан процесс омыления ПАН с целью получения продукта, применяемого для шлихтования хлопчатобумажной пряжи, и на основе изучения ИК-спектров продуктов омыления приведены соотношения функциональных групп в боковых цепях полученного иономера.

Здесь мы приводим основные результаты исследования некоторых кинетических закономерностей реакции щелочного гидролиза ПАН, осуществляемой с целью получения препарата, используемого для интенсификации процессов нефтеотдачи из оводненных пластов.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В результате гидролиза ПАН превращается в сложный сополимер, содержащий, в общем случае, нитрильные, амидные и карбоксильные группы.

В первом приближении можно полагать, что процесс идет по схеме  $\text{ПАН} \rightarrow \text{ПАА} \rightarrow \text{ПАНа}$  (ПАНа — поликарбонат натрия), причем есте-

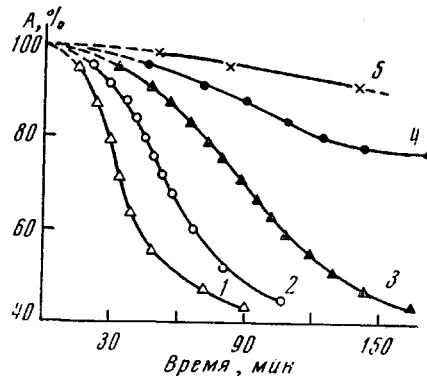


Рис. 1. Зависимость степени гидролиза ПАН ( $A$ ) от времени при температурах:  
1 — 97, 2 — 90, 3 — 85, 4 — 80, 5 — 70°.  
 $c_{\text{ПАН}} = 0,192$ ,  $c_{\text{NaOH}} = 0,576$  гмоль/л

ственno, что превращение амидных групп в карбоксильные идет и до того, как все нитрильные группы будут гидратированы. Вид кинетических кри-  
вых гидролиза ПАН (рис. 1) (скорость образования карбоксильных групп, измеряли по скорости выделения  $\text{NH}_3$ ) типичен для подобных реакций. По-  
этому для количественного описания кинетики процесса гидролиза ПАН в целом мы изучили в настоящей работе завершающую стадию — гидро-  
лиз ПАА в  $\text{PANa}$ . В качестве модели был исследован ПАА с характери-  
стической вязкостью  $[\eta] = 0,75$ , полученный полимеризацией кристалли-  
ческого акриламида в растворе.

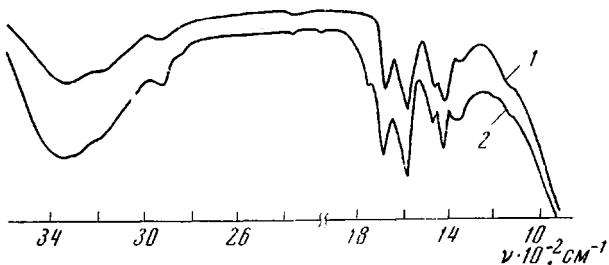


Рис. 2. ИК-спектры продуктов гидролиза ПАА (1) и ПАН (2)

В результате гидролиза ПАА получаются продукты, идентичные по составу продуктам гидролиза ПАН, что видно из сравнения их ИК-спектров (рис. 2). Полосы поглощения  $1570$  и  $1680 \text{ см}^{-1}$  соответствуют карбо-  
ксильным (к.г.) и амидным (а.г.) группам.

Опыты проводили в статической системе по методике, аналогичной описанной ранее [8] применительно к гидролизу нитрилов.

По данным [9], реакция щелочного гидролиза ПАА имеет первый порядок по концентрации амидных групп и по концентрации щелочи; однако скорость реакции снижается с увеличением степени гидролиза, что объясняется [9, 10] возрастанием отрицательного заряда цепи полимера.

Результаты наших опытов в целом соответствуют данным работ [9, 10], за исключением того, что первый порядок реакции по концентрации  $\text{NaOH}$  наблюдается лишь при небольших концентрациях последней. В интервале концентраций  $\text{NaOH} 0,2\text{--}0,75 \text{ н.}$  скорость реакции возрастает нелинейно с ростом  $c_{\text{NaOH}}$ , а при  $c_{\text{NaOH}} > 0,75 \text{ н.}$  практически остается неизменной. Мы изучали кинетику гидролиза ПАА при  $96^\circ$  и начальных мольных соотношениях  $\text{NaOH} : \text{ПАА}$  от  $0,5 : 1$  до  $6 : 1$  (рис. 3).

Очевидно, при описании кинетики гидролиза необходимо учитывать не концентрацию гидроксильных ионов  $\{\text{OH}\}$ , зависящую от коэффициента активности  $f$  и ионной силы  $\mu$  раствора.

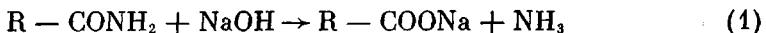
На  $\text{NaOH}$ , а эффективную концентрацию гидроксильных ионов  $\{\text{OH}\}$ , зависящую от коэффициента активности  $f$  и ионной силы  $\mu$  раствора.

Однако попытка использовать обычные расчетные методы [11] для определения коэффициента активности не привела к удовлетворительным результатам. По-видимому, на коэффициент активности  $\text{NaOH}$  влияет рас-

творенный полиэлектролит (иономер), в то время как степень его влияния в общем неизвестна.

Поэтому для описания кинетики процесса мы решили использовать формальную аппроксимирующую функцию зависимости  $\{\text{OH}\} = \varphi(c_{\text{NaOH}})$ .

Поскольку в соответствии со стехиометрическим уравнением процесса



при гидролизе одной амидной группы расходуется одна молекула  $\text{NaOH}$ , кинетика процесса с учетом торможения реакции по мере накопления

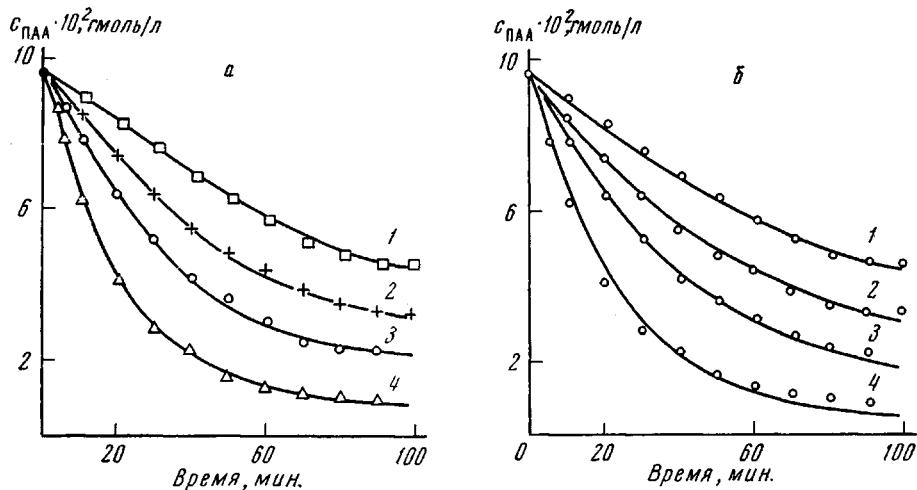


Рис. 4. Кинетика щелочного гидролиза ПАА при 60 (1), 72 (2), 84 (3), 96° (4) ( $c_{\text{ПАА}} = 0,096$ ;  $c_{\text{NaOH}} = 0,288$  гмоль/л;  $a$  — экспериментальные данные,  $b$  — теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (2)

продуктов гидролиза описывается уравнениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_{\text{a.r}}}{d\tau} &= - \frac{K_1 \cdot c_{\text{a.r}} \cdot \varphi(c_{\text{NaOH}})}{1 + K_2 c_{\text{k.r}}} \\ \frac{dc_{\text{k.r}}}{d\tau} &= \frac{K_1 c_{\text{a.r}} \cdot \varphi(c_{\text{NaOH}})}{1 + K_2 c_{\text{k.r}}} \\ \frac{dc_{\text{NaOH}}}{d\tau} &= - \frac{K_1 c_{\text{a.r}} \cdot \varphi(c_{\text{NaOH}})}{1 + K_2 c_{\text{k.r}}} \end{aligned} \right| \quad (2)$$

При  $\tau = 0$ ;  $c_{\text{a.r}} = (c_{\text{a.r}})_0$ ;  $c_{\text{k.r}} = 0$ ;  $c_{\text{NaOH}} = (c_{\text{NaOH}})_0$ .

После ряда проб был выбран следующий вид аппроксимирующей функции

$$\varphi(c_{\text{NaOH}}) = c_{\text{NaOH}}/1 + c_{\text{NaOH}}^2 \quad (3)$$

Для подбора величин констант скорости реакции ( $K_1$ ) и значения коэффициента  $K_2$ , входящих в систему (2), были использованы экспериментальные данные по кинетике гидролиза ПАА, полученные снятием изотерм реакции при различных температурах и постоянном начальном мольном соотношении  $\text{NaOH} : \text{ПАА} = 3 : 1$  (рис. 4, а).

Подбор  $K_1$  и  $K_2$  проводился на ЭЦВМ «Наира» по стандартной методике.

Найденные значения  $K_1$  при различных температурах хорошо описываются уравнением Аррениуса (рис. 5). Величина же  $K_2$  практически не зависит от температуры, сохраняя в интервале 60—100° значение 0,106—

0,101. Величина энергии активации процесса гидролиза ПАА, по нашим данным, составляет 11,7 ккал/моль.

На рис. 4, б экспериментальные данные о кинетике гидролиза ПАА со-поставлены с расчетными, полученными при интегрировании уравнений (2), описывающих процесс в реакторе идеального вытеснения.

Оценка адекватности кинетической модели была осуществлена путем сравнения расчетных данных с экспериментальными, полученными при различных концентрациях щелочи (результаты этих экспериментов не использовались при подборе констант). Было обнаружено, что результаты эксперимента хорошо согласуются с данными, полученными при расчетах (рис. 6).

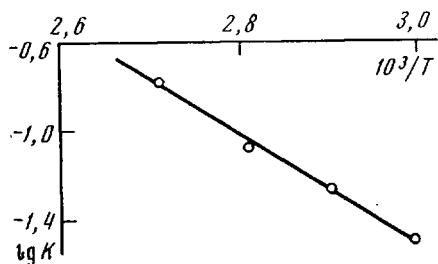


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость константы скорости гидролиза ПАА от температуры

Рис. 6. Сравнительные кинетические кривые гидролиза ПАА ( $c_{\text{ПАА}} = 0,192 \text{ гмоль/л}, 96^\circ$ ) при различных концентрациях щелочи: 1 — 0,096; 2 — 0,492; 3 — 0,384; 4 — 0,77; 0,96 и 1,15 г-экв/л. Кривые — расчет по уравнению (2); точки — экспериментальные данные

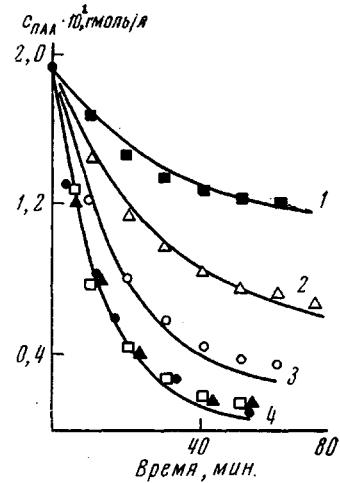


Рис. 6

## Выводы

Экспериментально исследована кинетика конечной стадии процесса щелочного гидролиза полиакрилонитрила — гидролиз полиакриламида (ПАА) в растворах NaOH.

Изучено влияние на процесс температуры и концентраций NaOH и ПАА.

Показано, что скорость реакции пропорциональна концентрации ПАА (амидных групп) и связана с концентрацией щелочи сложной зависимостью. Вероятно, скорость реакции определяется эффективной концентрацией гидроксильных ионов. Составлена кинетическая модель процесса, удовлетворительно описывающая результаты экспериментов. Зависимость константы скорости реакции от температуры соответствует уравнению Аррениуса. Энергия активации реакции в интервале 60—100° близка к 12 ккал/моль.

Научно-исследовательский технологический  
институт по получению и переработке  
низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию  
23 VI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rubber and Plast Age, 46, 263, 1965.
2. К. С. Ахмедов, Э. А. Арипов, Г. М. Вирская, Ф. Л. Глекель и др., Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами, Ташкент, 1969.
3. E. I. Burcik, Prod. Monthly, 29, 14, 1965.
4. E. I. Burcik, K. W. Walron d, Prod. Monthly, 32, 12, 1968.
5. Paunt Manufakt., 39, 60, 1969.

6. Э. А. Арипов, М. А. Саруханов, С. А. Зайнутдинов, К. С. Ахмедов, Узб. химич. ж., 1965, № 2, 52.
  7. Ф. И. Садов, И. В. Михайлов, Изв. ВУЗов, Технолог. текстильн. пром-сти, 1965, № 4, 91.
  8. В. А. Линецкий, Б. Р. Серебряков, Химич. пром-сть, 1965, № 7, 18.
  9. K. Nagase, K. Sakaguchi, J. Polymer Sci., A3, 2475, 1965.
  10. Сб. Химические реакции полимеров, под ред. Феттеса, т. I, изд-во «Мир», 1967, стр. 16.
  11. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964, стр. 55.
- 

## STUDY OF THE KINETICS OF ALKALINE HYDROLYSIS OF POLYACRYLONITRILE

*M. F. Mamedov, B. R. Serebryakov, A. A. Bunityat-zade,  
T. B. Dadashev*

### Summary

The kinetics of the final stage of alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile (PAN) — hydrolysis of polyacrylamide (PAA) in NaOH solution have been studied experimentally. The effect of the temperature and NaOH and PAA concentrations on the process has been investigated. The reaction rate varies in proportion to PAA concentration and is related to alkali concentration in a complex manner. It is probably determined by the effective hydroxyl ions concentration. A kinetic model of the process has been developed, which describes satisfactorily the experimental results. The dependence of the reaction rate constant on temperature obeys the Arrhenius equation. The activation energy of the reaction in the temperature range  $60 \div 100^\circ$  is close to 12 kCal/mole.

---