

УДК 541.64:547.398.1

**ИНВЕРСИОННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
АКРИЛАМИДА В ПРИСУТСТВИИ NaOH**

Куренков В.Ф., Верижникова А.С., Мягченков В.А.

Исследованы закономерности совместной полимеризации и гидролиза акриламида в обратных эмульсиях в присутствии NaOH. Установлено, что скорости полимеризации и гидролиза возрастают с увеличением концентрации NaOH, мономера и температуры, а ММ сополимеров несколько уменьшается с увеличением концентрации NaOH.

В настоящее время водорастворимые полимеры на основе акриламида и его производных широко применяются в различных областях техники и технологии [1, 2]. При этом в ряде случаев наилучшими свойствами обладает частично гидролизованный полиакриламид (ПАА), применение которого улучшает фильтрационные и реологические свойства буровых растворов, повышает эффективность вторичной добычи нефти, способствует удержанию наполнителя в бумажной массе, ослабляет гидравлическое сопротивление жидкостей, повышает флокулирующий эффект и т. п. [1, 2]. Частично гидролизованный ПАА может быть получен сополимеризацией акриламида с непредельными кислотами или их солями, а также путем проведения направленных реакций по амидным группам, в частности гидролиза ПАА. При этом по сравнению с сополимеризацией гидролиз ПАА является более предпочтительным, так как позволяет исключить применение непредельных кислот и их солей. Как известно [3–9], гидролиз ПАА может осуществляться в кислых и щелочных средах. Гидролиз амидных групп при pH 4 протекает медленно и не используется в препаративных целях, а гидролиз в более кислой среде обычно приводит к образованию нерастворимых в воде полимеров вследствие внутри- и межмолекулярной имидизации [10]. В щелочных средах имидные группировки легко распадаются [11] и для получения водорастворимых полимеров более целесообразным является щелочной гидролиз ПАА. Особый интерес представляет получение частично гидролизованного ПАА на стадии полимеризации акриламида в щелочной среде. В патентной литературе имеются сведения о принципиальной возможности и способах осуществления синтеза полимера, однако особенности и закономерности таких процессов не исследованы, в первую очередь это относится к инверсионной эмульсионной полимеризации акриламида. Важным преимуществом указанного способа синтеза является возможность полимеризации в концентрированных растворах, облегченный температурный контроль процесса и получение высокомолекулярных водорастворимых полимеров, которые легко обезвоживать азеотропной дистилляцией. Ранее нами были изучены закономерности инверсионной эмульсионной полимеризации акриламида в водно-толуольных растворах [12, 13] и сообщалось о некоторых особенностях таких процессов [14–16]. В настоящей работе исследованы закономерности инверсионной эмульсионной полимеризации акриламида в присутствии гидролизующего агента NaOH.

Акриламид фирмы «Mitsubishi Chem. Ind. Ltd.» дважды перекристаллизовывали из бензола и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, очищенный продукт имел т. пл. 84,5°. Персульфат калия марки ч. дважды перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме до постоянной массы. Содержание основного вещества, определенное окислительно-восстановительным методом, составляло

98,7%. В работе использовали эмульгатор ОП-10 (технический продукт ГОСТ 8433-67, смесь моно- и диалкилфенолов со степенью оксигенирования 10%) и эмульгатор сорбиталь С-20 (технический продукт ТУ 6-14-1030-74- смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и дистеаратов гидросорбита). Толуол марки ч.д.а., этиловый спирт марки ч. и ацетон марки ч.д.а. сушили прокаленным CaCl_2 и перегоняли при 110, 78,3 и 56,2° соответственно. Воду дважды дистиллировали (второй раз – из щелочного раствора KMnO_4). Использовали гелий высокой чистоты, остальные реагенты – марки х.ч. и ч.д.а.

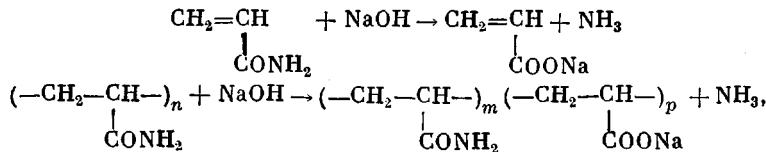
Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе, снабженном рубашкой для терmostатирования (постоянную температуру поддерживали термостатом У-3 с точностью $\pm 0,02^\circ$), магнитной мешалкой, обратным холодильником, термометром и устройством для продувки инертного газа и отбора проб. Герметизацию реактора обеспечивали самозатягивающейся резиновой прокладкой, прокалывая которую с помощью шприца вводили приготовленные растворы и отбирали пробы для анализа. В термостатируемый реактор загружали мономер или его водный раствор, прибавляли воду и толуольный раствор эмульгатора, перемешивали и пропускали гелий в течение 20 мин. Затем вводили водный раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и NaOH . Момент ввода $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ принимали за начало полимеризации. Полимеризацию осуществляли при интенсивном перемешивании в атмосфере гелия. До начала и в ходе процесса через определенные промежутки времени отбирали пробы (по 0,1 см³) для контроля остаточной ненасыщенности реакционной смеси полярографическим методом [17] и пробы (по 0,5 см³) для контроля степени гидролиза потенциометрическим методом.

Полярографические измерения проводили на полярографе LP-60 при 20° в электролитической ячейке с ртутным капающим и насыщенным каломельным электродами. Характеристика ртутного электрода: $m=1,93$ мг/с, $t=3,9$ с при разомкнутой цепи в воде и $H=0,75$ м. Содержание акриламида в пробах реакционной смеси определяли по методике [17]. В качестве фона использовали $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ для полярографии.

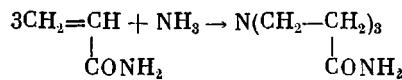
Потенциометрические измерения проводили на потенциометре pH-672 со стеклянным (ЭСЛ-43-07) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3) электродами при 20°. Степень гидролиза (мол.-% прогидролизованных амидных групп) определяли аналогично работе [9].

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Оствальда при 25° в 0,5 M NaCl . Величину средневязкостной ММ сополимеров акриламида с натриевой солью акриловой кислоты (Na-AK) рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка $[\eta]=K \cdot \bar{M}^\alpha$. При этом значения констант K и α в зависимости от состава сополимера определяли по данным работы [18].

Предварительно проведенными опытами была проверена возможность получения частично гидролизованных полимеров при полимеризации акриламида в водных растворах NaOH . В соответствии с результатами работ [19, 20], подтвержденными данными элементного анализа, потенциометрии, ИК- и УФ-спектроскопии, продуктами гидролиза ПАА под действием NaOH являются сополимеры акриламида с Na-AK. Из таблицы видно, что с увеличением концентрации NaOH содержание ионогенных звеньев в выделенном сополимере возрастает, а ММ сополимера уменьшается. Это по аналогии с данными [11, 15] обусловлено протеканием реакции передачи цепи на β,β',β'' -нитрил-триг-пропионамид. Последний может образовываться при взаимодействии акриламида с аммиаком, выделяющимся при щелочном гидролизе мономера и ПАА по схеме



где $n = m + p$.



Данные таблицы свидетельствуют о возможности получения с высокими выходами высокомолекулярных частично гидролизованных полимеров при одновременном осуществлении полимеризации и гидролиза.

Далее были проведены опыты при совместном развитии полимеризации и гидролиза в концентрированных обратных эмульсиях вода – толуол. При выборе оптимальных условий полимеризации использовали данные ранее выполненных исследований [12]. Инверсионную эмульсионную полимеризацию в отсутствие и в присутствии NaOH проводили в водно-толуольных средах с объемным соотношением компонентов 1:4 и 1:8 в

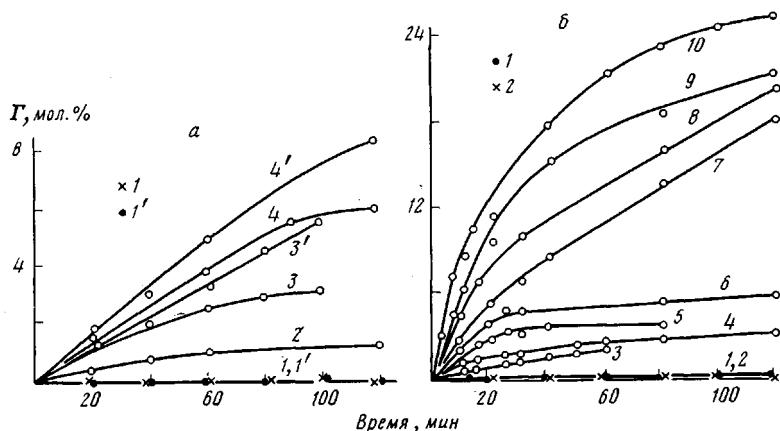


Рис. 1. Кинетические кривые изменения степени гидролиза Г в процессе полимеризации акриламида в присутствии NaOH при 50 (а) и 40° (б). а: NaOH 0 (1); 0,01 (1'); 0,02 (2); 0,1 (3, 3'); 0,2 моль/л (4, 4'); соотношение вода : толуол = 1 : 4; [M] = 1,126 моль/л; [C=20] = 3% от веса толуола; $[K_2S_2O_8] = 0$ (1-4), 0,1% от веса M (1', 3', 4'); б: [NaOH] = 0 (1, 2); 0,028 (3); 0,083 (4); 0,11 (5); 0,22 (6); 0,333 (7); 0,443 (8); 0,555 (9) и 0,853 моль/л (10); соотношение вода : толуол = 1 : 8; [M] = 0,626 моль/л; $[K_2S_2O_8] = 0$ (2), 0,1% от веса M (1, 3-10); [ОП-10] = 2% от веса толуола

атмосфере гелия при 40° (инициатор — персульфат калия). В качестве эмульгатора применяли ОП-10 и в отдельных опытах — С-20 ($[NaOH] = 0-0,2$ моль/л). Полярографический анализ проводили на фоне 0,05 М $(CH_3)_2NI$ в области потенциалов от $-1,6$ до $-2,2$ В [17]. Ранее [17] было показано, что присутствие 30-кратного избытка ПАА, а также 1% $K_2S_2O_8$ не влияло на анализ акриламида, что позволяло проводить его без предварительного разделения мономерной и полимерной частей. Результаты статистической обработки данных показали, что относительная ошибка определения содержания акриламида в присутствии полимеров не превышала 2% [17].

На рис. 1, а представлены данные по полимеризации акриламида в воднотолуольной среде в отсутствие и в присутствии $K_2S_2O_8$ и NaOH. Видно, что в отсутствие гидролизующего агента и инициатора (кривая 1), а также в случае малых добавок NaOH (кривая 1') гидролиз акриламида не наблюдался. В этих условиях не происходит также и полимеризация акриламида. При больших концентрациях NaOH гидролиз протекал как в отсутствие (кривые 2-4), так и в присутствии $K_2S_2O_8$ (кривые 3', 4'). При этом степень гидролиза возрастала с увеличением концентрации NaOH (кривые 2-4), а также при введении инициатора (ср. кривые 3, 4 с 3', 4'). Последнее, очевидно, связано с вкладом в общую скорость гидролиза амидных звеньев макромолекул, образующихся при полимеризации. Это подтверждается лит. данными [4, 7], согласно которым скорость щелочного гидролиза ПАА выше, чем низкомолекулярных амидов и объясняется ахимерным действием гидролизу ближайших соседних амидных групп в макромолекуле [6, 21, 22].

Результаты полимеризации акриламида в водных растворах в присутствии NaOH ($[M]_0 = 0,704$ моль/л, $(NH_4)_2S_2O_8 = 0,1$ вес.% от M, время полимеризации 5 ч, 50°)

$[NaOH]$, моль/л	Sодержание прогидролизованных амидных групп в сополимере	Sодержание амидных групп в сополимере	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-6}$	Выход полимера, %
	мол.%	мол.%			
0	1,6	98,4	17,0	9,70	94
0,0025	7,6	92,4	8,5	2,54	80
0,005	16,8	83,2	4,5	0,83	76
0,025	27,4	72,6	1,5	0,18	72
0,05	41,4	58,6	0,5	0,04	—

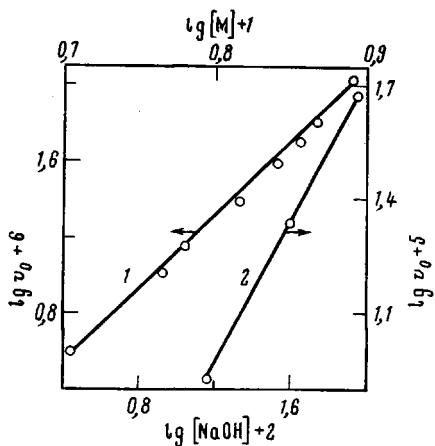


Рис. 2

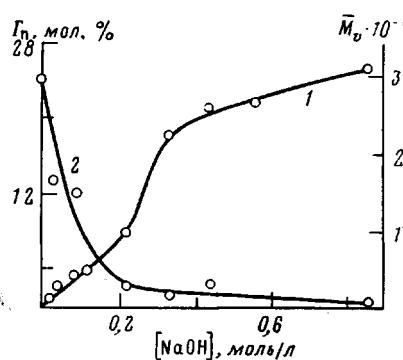


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости начальной скорости гидролиза в процессе полимеризации при 40° от $[NaOH]$ (1) и $[M]$ (2). 1 — $[M]=0,626$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=0,1\%$ от веса M ; 2 — $[NaOH]=0,853$, $[K_2S_2O_8]=3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Соотношение вода : толуол = 1 : 8; [ОП-10] = 2% от веса толуола

Рис. 3. Зависимости предельной степени гидролиза при полимеризации акриламида в течение 2 ч при 40° (1) и молекулярной массы сополимеров (2) от концентрации $NaOH$. Соотношение вода : толуол = 1 : 8; $[M]=0,626$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=0,1\%$ от веса M ; ОП-10 = 2% от веса толуола

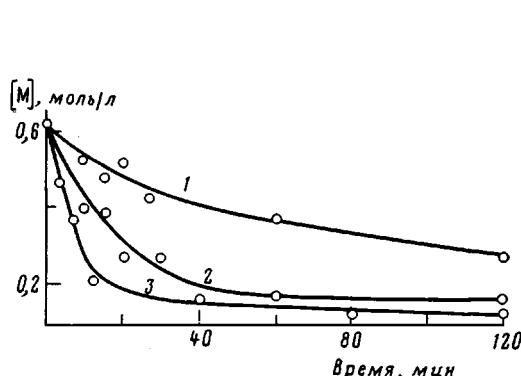


Рис. 4

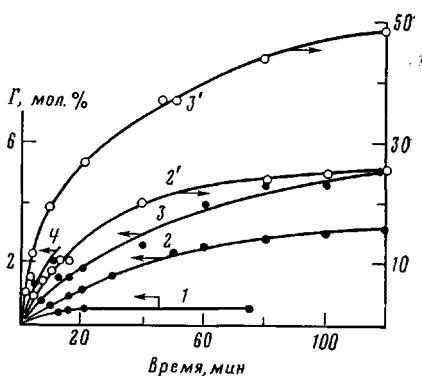


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые расхода мономера в процессе полимеризации в присутствии $NaOH$ при 40° . $[NaOH]=0,22$ (1); $0,33$ (2) и $0,44$ моль/л (3). Соотношение вода : толуол = 1 : 8; $[M]=0,626$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=0,1\%$ от веса M ; [ОП-10] = 2% от веса толуола

Рис. 5. Кинетические кривые изменения степени гидролиза в процессе полимеризации акриламида при 40° в присутствии $NaOH$. $[M]=0,549$ (1); $0,626$ (2, 2'); $0,781$ (3, 3') и $0,948$ моль/л (4). Соотношение вода : толуол = 1 : 8; [ОП-10] = 2% от веса толуола; $[NaOH]=0,083$ моль/л. $[K_2S_2O_8]=0,1$ (1—4), $0,17$ (2'), $0,13\%$ от веса M (3')

Из кинетических кривых гидролиза при различных концентрациях $NaOH$ (рис. 1, б) следует, что степень гидролиза возрастает при полимеризации, а скорость его при этом понижается. Последнее обстоятельство может быть связано как с уменьшением концентрации амидных групп, так и с увеличением электростатических эффектов отталкивания между катализирующими гидролиз группами OH^- и накапливающимися в результате гидролиза группами COO^- в цепи макромолекулы. Из данных рис. 1, б видно, что начальная скорость гидролиза возрастает с увеличением концентрации $NaOH$. Для определения порядка реакции гидролиза по щелочи строили зависимость начальной скорости его от концентрации $NaOH$ (рис. 2, кривая 1). По данным рис. 2 порядок реакции гидролиза по щелочи близок к единице. Следует отметить, что с увеличением концентрации $NaOH$ предельная степень гидролиза возрастает, а ММ выделенных сопо-

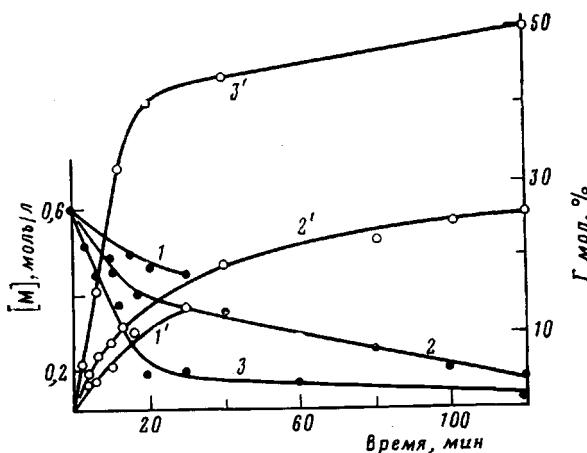


Рис. 6

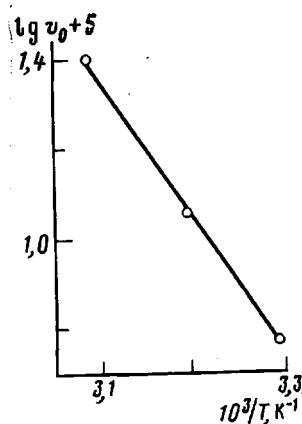


Рис. 7

Рис. 6. Кинетические кривые расходования мономера (1–3) и изменения степени гидролиза (1'–3') в процессе полимеризации в присутствии NaOH при 30 (1, 1'), 40 (2, 2') и 50° (3, 3'). Соотношение вода : толуол = 1 : 8; $[M] = 0,626$ моль/л; $[K_2S_2O_8] = 0,1\%$ от веса M, [ОП-10] = 2% от веса толуола, $[NaOH] = 0,853$ моль/л

Рис. 7. Зависимость начальной скорости гидролиза от абсолютной температуры. Условия те же, что и для рис. 6

лимеров несколько уменьшается (рис. 3) вследствие увеличения вклада реакций передачи цепи на β,β',β'' -нитрил-трист-пропионамид [11, 15]. Таким образом, данные рис. 3 свидетельствуют о принципиальной возможности получения высокомолекулярных частично гидролизованных полимеров при полимеризации акриламида в обратных эмульсиях в присутствии щелочей.

Полученные с помощью полярографического метода отдельные кинетические кривые расхода мономера при полимеризации в водно-толуольных средах при варьировании концентрации NaOH приведены на рис. 4. Видно, что в концентрированных растворах NaOH начальная скорость полимеризации увеличивается с ростом концентрации NaOH. Полученные данные могут быть связаны с увеличением скорости распада персульфата [15], а также с частичным влиянием на общую скорость полимеризации образующейся при гидролизе соли Na-AK, так как скорость полимеризации последней в щелочной среде возрастает с увеличением концентрации NaOH [23].

На рис. 5 приведены кинетические кривые гидролиза при различных концентрациях мономера и инициатора в исходной смеси. С повышением их концентрации начальная скорость и предельная степень гидролиза возрастают; порядок реакции гидролиза по акриламиду близок единице (рис. 2, кривая 2). Таким образом, результаты кинетических измерений показали, что щелочный гидролиз при полимеризации акриламида в водно-толуольной среде является реакцией второго порядка (первого порядка по амиду и первого порядка по щелочи). Эти факты свидетельствуют о том, что закономерности щелочного гидролиза в водно-толуольных средах и в водных растворах аналогичны [4, 7].

В соответствии с закономерностями радикальной полимеризации акриламида в водно-толуольных средах [12] увеличение концентрации мономера в исходной смеси способствует возрастанию начальной скорости полимеризации в присутствии NaOH.

Для выяснения влияния температуры на процесс совместной полимеризации и гидролиза в водно-толуольных средах проводили исследования при 30, 40 и 50°. Результаты кинетических измерений представлены на рис. 6 и 7. Из рис. 6 видно, что с ростом температуры скорость полимеризации (кривые 1–3), скорость и предельная степень гидролиза (кривые 1'–3') возрастают. Величина суммарной энергии активации E щелочного гидролиза при полимеризации акриламида, определенная по данным

рис. 7, равна 57,5 кДж/моль, что находится в хорошем соответствии с результатами щелочного гидролиза ПАА в водных растворах ($E=$ =56,6 кДж/моль) [4, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. MacWilliams D. C. In: Functional Monomer / Eds Vacum R. H., Nyquist E. B. N. Y.: Marcel Dekker, 1973, v. 1, Ch. 1, p. 197.
2. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979, с. 144.
3. Pinner S. H. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 4, p. 379.
4. Moens J., Smets G. J. Polymer Sci., 1957, v. 23, № 104, p. 931.
5. Фун Синь-то, Те-Шу-коу. Химия и технология полимеров, 1959, № 9, с. 80.
6. Smets G., Hesbain A. M. J. Polymer Sci., 1959, v. 40, № 136, p. 217.
7. Nagase K., Sakaguchi K. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 7, p. 2475.
8. Higuchi M., Senju R. Polymer J., 1972, v. 3, № 3, p. 370.
9. Gunari A. A., Gundiah S. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 1, S. 1.
10. Minsk L. M., Kotlarchik C., Meyer G. N., Kenyon W. O. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 1, p. 133.
11. Громов В. Ф., Шейнкер А. П., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 365.
12. Куренков В. Ф., Осипова Т. М., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 647.
13. Куренков В. Ф., Верижникова А. С., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1982, т. 25, № 2, с. 221.
14. Dimonie M. V., Boghina C. M., Marinescu N. M., Marinescu M. M., Cincu C. I., Oprescu C. G. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 7, p. 639.
15. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Афоньшин Г. Н., Бражкина С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 774.
16. Leong Y., Riess G., Candau F. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1981, v. 78, № 3, p. 279.
17. Куренков В. Ф., Ахмедъянова Р. А., Северинов А. В., Мягченков В. А. В кн.: Хим. и технол. элементоорган. соед. и полимеров. Казань: Казанская хим.-технол. ин-т, 1977, вып. 6, с. 46.
18. Klein J., Conrad K.-D. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 6, S. 1635.
19. Klein J., Heitzmann R. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 8, S. 1895.
20. Muller G., Laine J. P., Fenyo J. C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 3, p. 659.
21. Bender M. L. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 5, p. 1258.
22. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 256.
23. Кабанов В. А., Топчиеев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 224.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27.VI.1982

INVERSED EMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN THE PRESENCE OF NaON

Kurenkov V. F., Verizhnikova A. S., Myagchenkov V. A.

Summary

The modes of concurrently running polymerization and hydrolysis in inverted emulsions in the presence of NaOH were investigated. The rates of polymerization and hydrolysis were shown to increase with the increase of NaOH and monomer concentrations and the rise of temperature. The MM of the copolymers produced was somewhat reduced with the increase in NaOH concentration.