

УДК 541.64:547.39

## ОСОБЕННОСТИ ИНВЕРСИОННОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ПРИСУТСТВИИ NaOH И ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> — Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

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

Изучены закономерности полимеризации и гидролиза акриламида в обратных водно-толуольных эмульсиях в присутствии NaOH при 25° с использованием инициирующей системы персульфат калия — метабисульфит натрия. Установлено, что скорость полимеризации изменяется симбатно с изменением концентрации мономера и персульфата калия и антибатно в отношении метабисульфита натрия. С увеличением отношения персульфат : метабисульфит скорость полимеризации и ММ со полимера акриламида с акрилатом натрия возрастают, а скорость гидролиза и содержание акрилата натрия в сополимере уменьшаются. Скорость гидролиза и содержание акрилата натрия в составе сополимера изменяются антибатно изменению концентрации акриламида. С увеличением концентрации NaOH скорость полимеризации и гидролиза, а также содержание акрилата натрия в сополимере возрастают, а ММ уменьшается.

В связи с большой практической значимостью анионных производных полиакриламида как эффективных флокулянтов, стабилизаторов, загустителей и структураторов для химической, целлюлозно-бумажной, нефте- и горнодобывающей промышленностей и сельского хозяйства [1] вполне понятен и оправдан интерес исследователей к разработке и внедрению новых перспективных методов их получения. Перспективным и сравнительно малоизученным методом является полимеризация акриламида в дисперсных системах в присутствии гидролизующих агентов [2]. Указанный вариант синтеза позволяет обеспечить изотермичность полимеризации, легко обезвоживать полимеры азеотропной дистилляцией водно-органических растворителей, а применение щелочных гидролизующих агентов, помимо основного эффекта, предотвращает межмолекулярную имидизацию [3, 4], приводящую к образованию нерастворимых полимеров при полимеризации в концентрированных растворах акриламида. Ранее были изучены некоторые особенности его полимеризации в дисперсных системах в присутствии щелочных гидролизующих агентов при использовании в качестве инициатора персульфата калия [2, 4]. В настоящей работе проведено одновременное изучение кинетики полимеризации акриламида и гидролиза в обратных водно-толуольных эмульсиях в присутствии NaOH с использованием окислительно-восстановительной инициирующей системы персульфат калия — метабисульфит натрия.

При определении оптимальных условий проведения процесса руководствовались ранее выполненными исследованиями [2, 5]. Полимеризацию осуществляли в концентрированных водных растворах акриламида (АА) ( $[AA]=3,6$  моль/л в водной фазе) с добавкой NaOH, водная фаза была диспергирована механическим перемешиванием в толуоле (вода : толуол = 1 : 4 по объему), содержащем неиногенный эмульгатор ОП-10 (3 вес.% к толуолу). К реакционной смеси добавляли последовательно водные растворы Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, принимая за начало полимеризации момент ввода последнего. Синтез проводили при 25° в атмосфере гелия. Характеристика исходных соединений, методика полимеризации и методы анализа аналогичны описанным в работе [2]. Ход процесса контролировали полярографическим методом, определяя концентрации акриламида в пробах реакционной смеси (фон — 0,05 м. (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NI, рабочая область потенциалов от -1,2 до -2,0 В), относительная ошибка определения мономера в полимерах не превышала 2% [6]. Реакцию гидролиза контролировали потенциометрическим методом; степень гидролиза полимера

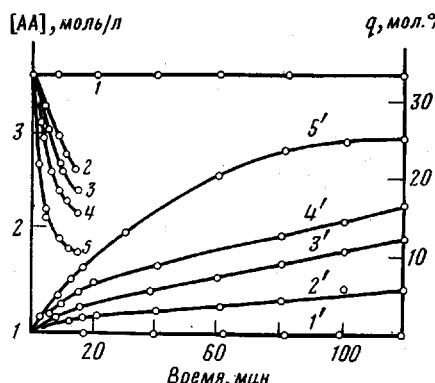


Рис. 1

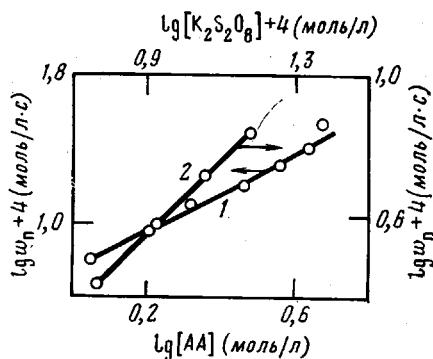


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые расхода акриламида (1–5) и изменения степени гидролиза (1'–5') в процессе полимеризации при  $[NaOH]=0$  (1, 1'); 1,03 (2, 2'); 1,66 (3, 3'); 2,27 (4, 4') и 3,12 моль/л (5, 5'). Мольное отношение  $[K_2S_2O_8] : [Na_2S_2O_5] = 0,35$ ;  $[K_2S_2O_8] : [AA] = 6,57 \cdot 10^{-4}$ ;  $[Na_2S_2O_5] = 0$  (1, 1').  $q$  – содержание звеньев акрилата натрия. Здесь и на рис. 2–4 концентрации для AA и NaOH указаны по отношению к водной фазе

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера (1) и инициатора (2). 1 –  $[K_2S_2O_8] : [Na_2S_2O_5] = 1 : 1$ ;  $[K_2S_2O_8] : [AA] = 6,57 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $[Na_2S_2O_5] : [AA] = 3,27 \cdot 10^{-4}$ ;  $[AA] = 3,6$  моль/л. Здесь и на рис. 3 и 4  $[NaOH] = 2,55$  моль/л

(мол. % прогидролизованных амидных групп) находили по методике [7], при этом относительная ошибка определения степени гидролиза не превышала 1,5%. ММ продуктов гидролиза – сополимеров акриламида с акрилатом натрия – вычисляли по уравнению Марка – Куна – Хаувинка  $[\eta] = KM^a$ , в котором константы « $K$ » и « $a$ » являлись переменными, и их значения в зависимости от состава сополимеров определяли из работы [8].

На рис. 1 показано влияние  $NaOH$  на кинетику полимеризации и гидролиза. Видно, что в отсутствие  $NaOH$  и инициаторов полимеризация не наблюдалась (кривая 1). При наличии инициаторов и с увеличением концентрации  $NaOH$  начальная скорость реакции  $w$  возрастает (кривые 2–5). Поскольку процесс в обратных эмульсиях осуществляется в своеобразных микрореакторах, которыми являются частицы водной фазы, диспергированные в толуоле, то при интерпретации экспериментальных данных уместно в первом приближении сопоставить их с данными о полимеризации акриламида в водных растворах. Зафиксированное на рис. 1 увеличение  $w$  с повышением концентрации щелочи не может быть связано с изменением реакционной способности акриламида, так как  $w$  для него в щелочных водных растворах не зависит от pH [9]. Изменение  $w$  более логично связывать со вторичным эффектом – с влиянием акрилата натрия, образующегося в экспериментальных условиях в результате щелочного гидролиза акриламида. Это предположение косвенно подтверждают данные, согласно которым  $w$  для акрилата натрия возрастает в щелочных водных растворах при увеличении концентрации  $NaOH$  [10]. Дополнительным фактором, способным приводить к повышению  $w$  в обратных эмульсиях с ростом концентрации  $NaOH$ , может являться увеличение скорости распада  $K_2S_2O_8$  под действием *tris*-(2-карбамоилэтил)амина [11], который образуется при взаимодействии акриламида с аммиаком – продуктом щелочного гидролиза акриламида и полимера [3]. Поскольку *tris*-(2-карбамоилэтил)амин является помимо этого и агентом передачи цепи при полимеризации акриламида [3], то накопление его в реакционной системе с ростом концентрации  $NaOH$  способствует уменьшению значений  $\bar{M}_n$  (таблица).

По данным рис. 1, в отсутствие  $NaOH$  гидролиз не наблюдался (кривая 1'), а при введении  $NaOH$  и при увеличении ее концентрации (кривые 2'–5') начальная скорость гидролиза  $v$  и содержание ионогенных звеньев в выделенных сополимерах акриламида с акрилатом натрия возрастают (таблица).

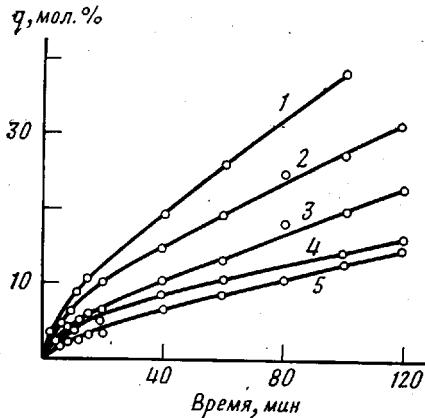


Рис. 3

Рис. 3. Изменение степени гидролиза в процессе полимеризации при  $[AA]=1,12$  (1);  $2,07$  (2);  $2,89$  (3);  $3,60$  (4) и  $4,23$  моль/л (5). Мольное отношение  $[K_2S_2O_8] : [Na_2S_2O_5] = 1 : 1$ ;  $[K_2S_2O_8] : [H_2O] = 36,4 \cdot 10^{-4}$

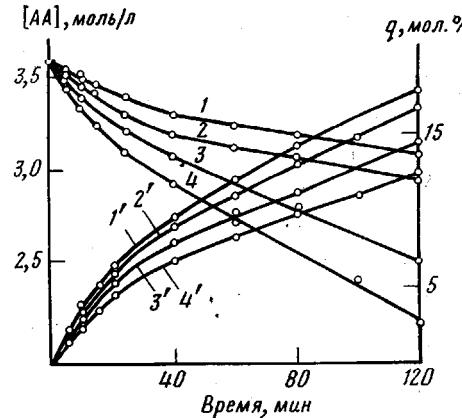
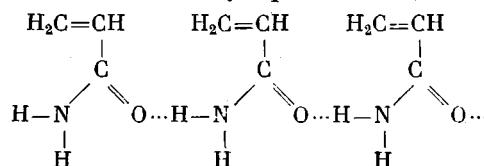


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые расхода акриламида (1-4) и изменения степени гидролиза ( $1'-4'$ ) в процессе полимеризации при мольном отношении  $[K_2S_2O_8] : [Na_2S_2O_5] = 0,5$  (1);  $0,75$  (2);  $1,0$  (3, 1');  $1,25$  (4);  $1,5$  (2');  $2,0$  (3');  $2,5$  (4').  $[Na_2S_2O_5] : [AA] = 3,27 \cdot 10^{-4}$

В соответствии с общими закономерностями радикальных процессов, увеличение концентрации акриламида в пределах  $0,9$ – $5,4$  моль/л (в водной фазе) приводило к повышению  $w$  и степени конверсии, порядок реакции по мономеру равен 1,1 (рис. 2, кривая 1). Однако влияние концентрации акриламида на процесс гидролиза необычно. Согласно данным рис. 3,  $v$  и предельная степень гидролиза уменьшаются с ростом исходной концентрации акриламида. Это может быть обусловлено его ассоциацией. Как известно [12], акриламид в концентрированных водных растворах образует различные ассоциаты, причем с увеличением его концентрации возрастает содержание многомолекулярных ассоциатов типа



Благодаря этому уменьшается возможность гидролиза амидных групп, блокированных Н-связями, и это должно способствовать уменьшению  $v$  и предельной степени гидролиза.

Поведение инициирующей системы  $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$  при полимеризации акриламида в водных растворах в отсутствие  $NaOH$  исследовалось в работе [13], а в настоящем сообщении рассмотрены лишь некоторые особенности влияния указанной системы на совместную полимеризацию и гидролиз акриламида. Как видно из рис. 4 и таблицы, увеличение отношения  $[K_2S_2O_8] : [Na_2S_2O_5]$  по мере повышения концентрации  $K_2S_2O_8$  приводило к росту  $w$  и  $\bar{M}_n$ , что согласуется с данными работы [4]. По аналогии с ними это может быть отнесено к уменьшению эффективности инициирования за счет окислительно-восстановительной реакции  $K_2S_2O_8$  с  $Na_2S_2O_5$  и трис-(2-карбамоилэтил)амином. Оказалось также, что увеличение суммарной концентрации инициирующей системы вследствие увеличения в реакционной системе активных радикалов приводило к повышению  $w$ . В интервале концентраций  $K_2S_2O_8$   $(1,5-2,3) \cdot 10^{-3}$  моль/л порядок реакции по инициатору равен 1,0 (рис. 2, кривая 2) и свидетельствует о значительном вкладе мономолекулярного обрыва в общий баланс реакций обрыва цепей. Это являлось следствием осложнения полимеризации диффузионными ограничениями в результате увеличения выхода по-

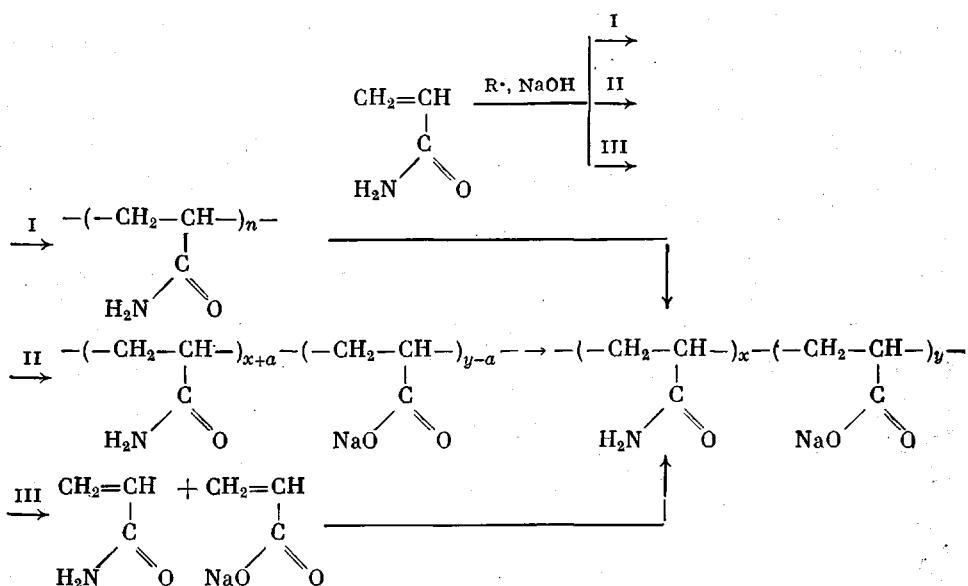
лимера и степени гетерофазности системы с повышением содержания  $K_2S_2O_8$ . Отметим также, что увеличение концентрации  $Na_2S_2O_5$  в пределах  $(1,35-4,66) \cdot 10^{-3}$  моль/л при  $[K_2S_2O_8]=\text{const}$  приводило к снижению  $w$ . Аналогичное влияние  $Na_2S_2O_5$  на  $w$  для ряда акриловых мономеров показано в работе [14] и объясняется ингибирующим влиянием ионов  $S_2O_5^{2-}$ . Дополнительный вклад в уменьшение  $w$  могли также вносить ионы  $HSO_3^-$ , которые образуются в водных растворах при  $[Na_2S_2O_5] \leq 10^{-3}$  моль/л при  $\leq 20^\circ$  [15] по реакции



Уменьшение  $w$  с увеличением концентрации бисульфита экспериментально подтверждено для акриламида [16] и других мономеров [14] при полимеризации их в водных растворах.

На рис. 4 (кривые I'-4') показано влияние концентрации  $K_2S_2O_8$  на щелочной гидролиз в условиях полимеризации акриламида. По мере увеличения содержания  $K_2S_2O_8$  повышение  $w$  (кривые I-4) приводит к увеличению содержания полимера в системе, и это вызывает уменьшение  $v$  и содержания звеньев акрилата натрия в сополимере (таблица), так как предельная степень щелочного гидролиза для высокомолекулярных амидов меньше, чем для низкомолекулярных амидов [17].

Полимеризация акриламида в водно-толуольных эмульсиях при  $25^\circ$  в присутствии гидролизующего агента  $NaOH$  и окислительно-восстановительной системы  $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$  позволяет получать высокомолекулярные сополимеры акриламида с акрилатом натрия с регулируемым химическим составом и молекулярной массой макромолекул. При этом упрощенная схема их получения может быть представлена в следующем виде:



На схеме из трех маршрутов доминирующим является маршрут II, допускающий одновременную полимеризацию и гидролиз звеньев полимера. Параллельное протекание реакции по трем маршрутам осложняет интерпретацию экспериментальных данных. Дополнительное усложнение может вносить образование в реакционной системе ионогенного мономера, поскольку сополимеризация с его участием является неизоионным процессом и в то же время мультикомпонентным [18, 19]. Поэтому при интерпретации экспериментальных данных в обратных эмульсиях целесооб-

**Зависимость молекулярной массы и состава сополимеров акриламида с акрилатом натрия от концентрации NaOH и мольного отношения  $[K_2S_2O_8] : [Na_2S_2O_5]$  ( $[AA]=3,6$  моль/л; вода : толуол = 1 : 4 по объему; время полимеризации 2 ч; 25°)**

[NaOH], моль/л	$[K_2S_2O_8] : [Na_2S_2O_5]$	Состав сополимера, мол. %		$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$
		звенья акриламида	звенья акрилата натрия	
$[K_2S_2O_8] : [AA] = 6,57 \cdot 10^{-4}$				
0	0,35	100,0	0	23,6
0,18	0,35	98,0	2,0	10,4
0,36	0,35	92,0	8,0	6,8
1,34	0,35	72,0	28,0	2,8
1,56	0,35	66,4	33,6	2,3
2,56	0,35	63,0	37,0	1,4
$[Na_2S_2O_5] : [AA] = 3,27 \cdot 10^{-4}$				
2,56	0,75	55,3	44,7	0,1
2,56	1,25	57,2	42,8	0,2
2,56	1,50	63,7	36,3	1,6
2,56	2,00	64,9	35,1	2,2

разно в дальнейшем моделировать влияние различных факторов на полимеризацию и гидролиз в водных растворах и получать информацию о статистических характеристиках образующихся сополимеров (сведения о ММ, ММР, химическом составе и неоднородности их по составу).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979, с. 144.
2. Куренков В. Ф., Верижникова А. С., Мягченков В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 535.
3. Громов В. Ф., Шейнкер А. П., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 365.
4. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Афоньшин Г. Н., Бражкина С. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 774.
5. Куренков В. Ф., Осипова Т. М., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 647.
6. Куренков В. Ф., Ахмедъянова Р. А., Северинов А. В., Мягченков В. А. В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань: КХТИ, 1977, вып. 7, с. 46.
7. Куренков В. Ф., Байбурдов Т. А., Ступенькова Л. Л. В кн.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань: КХТИ, 1983, с. 50.
8. Klein J., Conrad K. D. Makromolek. Chem., 1978, B, 179, № 6, S. 1635.
9. Blauer G. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, № 4, p. 606.
10. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 224.
11. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Петрова Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1511.
12. Chapiro A., Perek-Spritzer L. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 11, p. 59.
13. Rodriguez F., Givey R. D. J. Polymer Sci., 1961, v. 55, № 162, p. 713.
14. Paul T. K., Sathpathy U., Konar R. S. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 5, p. 1501.
15. Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced Inorgan. Chem. 2-nd. N. Y.: Wiley Eastern Reprint, 1972, p. 545.
16. Pohl K., Rodriguez F. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 26, № 2, p. 611.
17. Nagase K., Sakaguchi K. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 7, p. 2475.
18. Myagchenkov V. A., Kurenkov V. F., Frenkel S. Ya. Acta Polymerica, 1982, B, 33, № 6, S. 388.
19. Куренков В. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1982, с. 46.
- Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
20.VI.1984