

УДК 541.64:547.398.1

**АДИАБАТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ИНИЦИИРОВАННАЯ
СИСТЕМОЙ $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$**

Куренков В. Ф., Байбурдов Т. А., Ступенькова Л. Л.

По изменению температуры реакционной массы изучена кинетика адиабатической полимеризации акриламида в водных растворах, инициированная системой $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$ и установлено уравнение начальной скорости процесса: $-(d[AA]/dt) = k_n[AA]^{1.37}[K_2S_2O_8]^{0.53}[Na_2S_2O_5]^{0.44}$, эффективная энергия активации равна 28,3 кДж/моль. Показано увеличение \bar{M}_n с повышением концентрации акриламида и с уменьшением концентрации компонентов инициирующей системы.

Высокомолекулярный полиакриламид (ПАА) обладает комплексом ценных свойств и находит широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. С целью получения высокомолекулярного ПАА целесообразно проводить полимеризацию в концентрированных растворах акриламида (АА), однако ограничением по применению этого метода является сильное увеличение вязкости системы с глубиной превращения и образование при $[AA] \geq 10-15\%$ нерастворимого в воде полимера вследствие межмолекулярных взаимодействий [2]. Отмеченные осложнения можно в существенной мере устраниć при проведении полимеризации АА в адиабатическом режиме. При этом повышение температуры в ходе полимеризации увеличивает гибкость макромолекул, что предотвращает межмолекулярные взаимодействия и увеличение вязкости. Особенности адиабатической полимеризации АА исследованы в недостаточной степени [3-5], поэтому в настоящей работе были изучены кинетические закономерности адиабатической полимеризации в концентрированных водных растворах АА в присутствии инициирующей системы $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$.

В работе использовали перекристаллизованный АА фирмы «Mitsubishi Chem. Ind. Ltd.», который имел следующие характеристики: $T_{\text{пл}}=84,5^\circ$, содержание двойных связей 99,0%, меди и железа (по данным атомно-абсорбционной спектрометрии) не более $0,2 \cdot 10^{-4}\%$. Персульфат калия (ч.д.а.) перекристаллизовывали из воды. Метабисульфит натрия использовали квалификации ч.д.а. Для всех опытов брали бидистиллизированную воду, освобожденную от растворенного кислорода и углекислого газа длительным кипячением. Гелий применяли высокой чистоты.

Полимеризацию проводили в специальном сосуде Дьюара емкостью 150 см³, снабженном мешалкой и устройством для продувки инертного газа. Изменение температуры в реакционной системе фиксировали по показаниям потенциометра КСП-4; датчиком служила хромель-копелевая термопара. В условиях опыта обеспечивалась точность контроля температуры $\pm 0,2^\circ$. Приготовленные водные растворы АА, $K_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_5$ освобождали от кислорода, продувая гелием в течение 30 мин, и последовательно вводили в реакционный сосуд. За начало полимеризации брали момент ввода раствора $Na_2S_2O_5$. Начальная температура в опытах составляла 30°. Во всех опытах использовали одинаковый объем реакционного раствора (150 см³). После полимеризации в течение 2 ч полученный продукт разбавляли водой и высаждали в изопропиловый спирт, промывали этиловым спиртом и сушили до постоянного веса.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббеледе с диаметром капилляра 0,54 мм при 25°. Поправку на кинетическую энергию при расчете чисел вязкости не вводили, поскольку время истечения растворителя (0,5 м. NaCl) составляло 104 с. Молекулярную массу полимера рассчитывали по уравнению [6] $[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} \cdot \bar{M}_n^{0,77}$.

Количественное описание полимеризации, осуществляющейся в адиабатическом режиме, основано на следующих предположениях [4, 7]: 1) мономер и полимер имеют равную теплоемкость; 2) испарение воды из реакционного сосуда исключается; 3) в результате реакции все тепло идет только на разогревание реакционного раствора. В связи с этим изменение температуры dT/dt в ходе полимеризации определяется уравнением [4, 7]

$$dT/dt = (\Delta H_p/C_p) (d[M]/dt), \quad (1)$$

где ΔH_p – теплота полимеризации, C_p – теплоемкость системы, $[M]$ – концентрация мономера.

Совместным решением уравнения (1), уравнения скорости полимеризации и уравнения Аррениуса получаем выражение для скорости изменения температуры при полимеризации АА под действием системы $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$

$$\frac{dT}{dt} = k_{\pi}' [AA]^{\alpha} [K_2S_2O_8]^{\beta} [Na_2S_2O_5]^{\gamma} \exp(-E_{\text{сум}}/RT) \quad (2)$$

Здесь $k_{\pi}' = A_p \left(\frac{2A_{\pi}}{A_0} \right)^{1/2}$ и $E_{\text{сум}} = E_p + 1/2E_{\pi} - 1/2E_0$; A_p , A_{π} , A_0 и E_p ,

E_{π} , E_0 – соответственно предэкспоненциальные множители и энергии активации роста, инициирования и обрыва цепи. Таким образом, согласно уравнению (2), по данным кинетических кривых изменения температуры реакционной массы можно определить параметры полимеризации АА. По тангенсу угла наклона касательных к кинетическим кривым ($T_{\infty} - T_t = -f(t)$, где T_{∞} и T_t – соответственно предельная и текущая температура реакционной массы (рис. 1), определяли начальную скорость реакции dT/dt и строили в двойных логарифмических координатах зависимость dT/dt от концентрации мономера и компонентов инициирующей системы (рис. 2). По данным рис. 2 были определены показатели степени α (в интервале $[AA] = 0,85 - 4,93$ моль/л), β (в интервале $[K_2S_2O_8] = (1,0 - 22,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л) и γ (в интервале $[Na_2S_2O_5] = (2 - 44) \cdot 10^{-5}$ моль/л) в уравнении (2).

В результате было получено эмпирическое уравнение начальной скорости адиабатической полимеризации АА

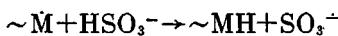
$$-(d[AA]/dt) = k_{\pi} [AA]^{1,37} [K_2S_2O_8]^{0,53} [Na_2S_2O_5]^{0,44}$$

Близкие значения порядков реакции по компонентам инициирующей системы и повышенный по сравнению с классическими системами порядок реакции по мономеру были зафиксированы также при адиабатической полимеризации разбавленных растворов АА инициированной системой $K_2S_2O_8 - NaHSO_3$ [3]. Значение порядка реакции по инициатору свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей.

Влияние концентрации компонентов реакционной системы на молекулярную массу \bar{M}_n показано на рис. 3. В соответствии с общими закономерностями радикальной полимеризации повышение концентрации мономера увеличивало \bar{M}_n (кривая 1), а увеличение концентрации $K_2S_2O_8$ уменьшало \bar{M}_n (кривая 2). Уменьшение \bar{M}_n с увеличением концентрации $Na_2S_2O_5$ (кривая 3) обусловлено увеличением в реакционной системе концентрации передатчика цепи HSO_3^- . В условиях эксперимента $[Na_2S_2O_5] \leq 4,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а, как известно [8], при $[Na_2S_2O_5] \leq 10^{-3}$ моль/л в водных растворах при $\leq 20^\circ$ количественно протекает реакция



По аналогии с данными по полимеризации АА в присутствии различных окислительно-восстановительных систем [3, 9] ионы HSO_3^- могут участвовать в реакциях передачи цепи с макрорадикалами $\sim M$



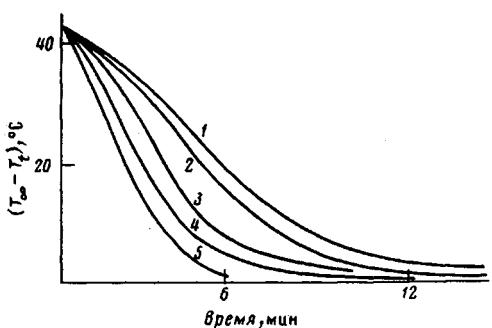


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые изменения температуры реакционной массы при полимеризации АА. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] \cdot 10^5 = 1,095$ (1); $2,195$ (2); $4,368$ (3); $21,95$ (4) и $43,68$ моль/л (5). $[\text{AA}] = 2,817$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4,444 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $T_0 = 30^{\circ}$

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации АА от концентрации АА (1), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (3) при $T_0 = 30^{\circ}$. Здесь и на рис. 3: 1 – $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4,444 \cdot 10^{-5}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 1,105 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 4,384 \cdot 10^{-5}$, $[\text{AA}] = 2,817$ моль/л; 3 – $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4,444 \cdot 10^{-5}$, $[\text{AA}] = 2,817$ моль/л

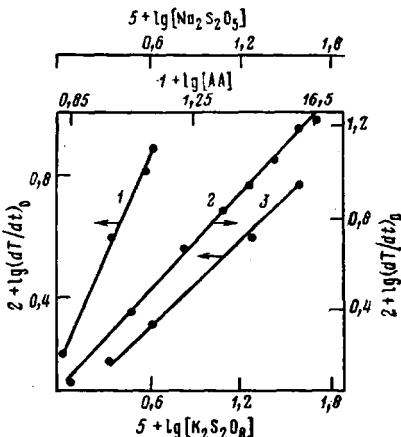


Рис. 2

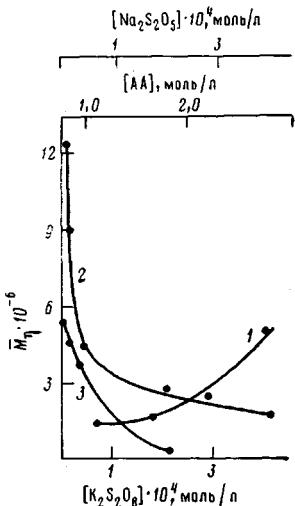


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость \bar{M}_n от концентрации АА (1), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (3) при $T_0 = 30^{\circ}$

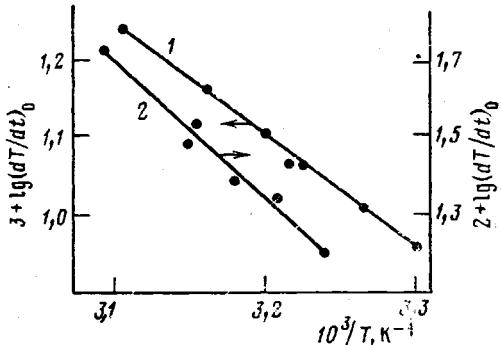


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации АА от абсолютной температуры при инициировании системой $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (1) и одним $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2). 1 – $[\text{AA}] = 2,817$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4,444 \cdot 10^{-5}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5] = 1,105 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $[\text{AA}] = 2,817$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1,481 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Константа скорости передачи цепи была определена по зависимости

$$1/\bar{P} = f([\text{HSO}_3^-]/[\text{M}]),$$

где \bar{P} – среднечисленная степень полимеризации. Константа скорости передачи цепи оказалась равной 0,135.

Для определения эффективной суммарной энергии активации адиабатической полимеризации АА анализировали экспериментальные данные в координатах уравнения Аррениуса (рис. 4). Для сравнения на рис. 4 приведены данные при инициировании процесса системой $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (прямая 1) и одним $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (прямая 2). В интервале температур

30–49° для $K_2S_2O_8$ — $Na_2S_2O_5$, $E_{\text{сум}}=28,3$ кДж/моль, а для $K_2S_2O_8$ в интервале 35–50° $E_{\text{сум}}=71,0$ кДж/моль. Как и следовало ожидать, полимеризация АА, инициированной окислительно-восстановительной системой, соответствует меньшее значение энергии активации по сравнению с процессом, инициированным одним $K_2S_2O_8$.

На основании приведенных экспериментальных данных можно заключить, что адиабатическая полимеризация в концентрированных водных растворах АА (6–35 вес.%) позволяет получать водорастворимые высокомолекулярные полимеры с $\bar{M}_n=(0,3–12) \cdot 10^6$ и с высокой степенью конверсии (в условиях эксперимента степень конверсии составляла >90%). При этом регулирование значений \bar{M}_n может быть реализовано за счет изменения концентрации мономера и компонентов инициирующей системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979, с. 144.
2. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, N. Y.—L: Intersci. Publ., 1962, p. 326.
3. Pohl K., Rodriguez F. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 26, № 2, p. 611.
4. Kay T. A., Rodriguez F. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 2, p. 633.
5. Thompson R. A. M. Makromolek. Chem., 1983, B. 184, № 9, S. 1885.
6. Klein J., Conrad K.-D. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, № 1, S. 227.
7. Топоян А. О., Ениколоян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1847.
8. Cotton F. A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. 2-nd. N. Y.: Wiley Eastern Reprint, 1972, p. 545.
9. Cvetkovska M., Grcev T., Petrov G. Makromolek. Chem., 1984, B. 185, № 3, S. 429.

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

Поступила в редакцию
8.VII.1985

Саратовский филиал
Научно-исследовательского института
химии и технологий полимеров
им. В. А. Каргина

ADIABATIC POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS INITIATED WITH $K_2S_2O_8$ — $Na_2S_2O_5$ SYSTEM

Kurenkov V. F., Baiburdov T. A., Stupen'kova L. L.

Summary

Kinetics of adiabatic polymerization of acrylamide (AA) in aqueous solutions initiated with the $K_2S_2O_8$ — $Na_2S_2O_5$ system has been studied following the change of temperature of the reactive bulk. For the initial rate the following equation is valid: $-d[AA]/dt=k[AA]^{1.37}[K_2S_2O_8]^{0.53}[Na_2S_2O_5]^{0.44}$. The effective activation energy is equal to 28.3 kJ/mol. \bar{M}_n is shown to be increased with enhancing of AA concentration and decreasing of the concentration of components of the initiating system.