

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 9

УДК 541.64 : 542.952

В. Ф. Куренков, М. Н. Трифонова, Т. А. Байбурдов,
В. А. Мягченков

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДНО-ЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ ЭМУЛЬСИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Изучена кинетика радикальной полимеризации акриламида в эмульсиях, полученных при диспергировании водных растворов мономера в циклогексановом растворе эмульгатора — сорбиталя С-20. Эффективная энергия активации полимеризации 87,7 кДж/моль. В условиях полимеризации протекает щелочной гидролиз полимера. С уменьшением концентрации акриламида и при увеличении концентрации $K_2S_2O_8$ и температуры скорость и степень гидролиза возрастают. Средневязкостная ММ полимера растет с увеличением продолжительности полимеризации до ввода щелочи и с уменьшением концентрации $K_2S_2O_8$ и суммарной концентрации компонентов редокс-системы.

Частично гидролизованный полиакриламид (ГПАА) успешно применяют в качестве флокулянта, загустителя, структурообразователя и агента, уменьшающего гидравлическое сопротивление [1]. При этом для различных технических целей эффективны образцы ГПАА с различными характеристиками, прежде всего это относится к значениям ММ и степени гидролиза полимера. Для получения ГПАА с определенными характеристиками наиболее перспективной представляется полимеризация акриламида в эмульсиях в присутствии гидролизующего агента [2–7]. Метод сочетает возможность полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах при условии облегченного теплоотвода с осуществлением процесса в низковязких средах [8–11]. Полимеризация может протекать с большими скоростями и с образованием высокомолекулярного и легко растворимого в воде полимера. Добавки щелочных агентов позволяют исключить при синтезе применение в качестве сомономеров солей акриловой кислоты и способствует предотвращению сшивания полимера в концентрированных системах.

При полимеризации акриламида в эмульсиях особую актуальность приобретает выбор органического растворителя, поскольку природа его и эмульгатора, а также соотношение водной и органической фаз может оказать влияние даже на тип образующейся эмульсии (прямая и обратная) и на механизм процесса. К тому же природа органического растворителя существенно сказывается на кинетике полимеризации и статистических характеристиках образующихся полимеров [12, 13]. Ранее были изучены некоторые закономерности полимеризации акриламида в эмульсиях в присутствии щелочных добавок при использовании в качестве органической фазы ароматического растворителя — толуола [2–7]. Однако, несомненно, практическое значение имеют также алифатические растворители, применение которых при полимеризации акриламида в эмульсиях мало изучено [14, 15]. В настоящем сообщении приведены данные о кинетических закономерностях полимеризации акриламида в водно-циклогексановых эмульсиях в присутствии гидроксида натрия и инициирующей системы $K_2S_2O_8 - K_2S_2O_5$.

Характеристики основных использованных в работе веществ и методов анализа аналогичны описанным в работе [5]. Эмульгатором (Э) служил сорбиталя С-20 (смесь полизиленгликоловых эфировmono- и дистеаратов гидросорббитов) в виде технического продукта ТУ 6-14-1030-74 без дополнительной очистки. Циклогексан использовали свежеперегнанный.

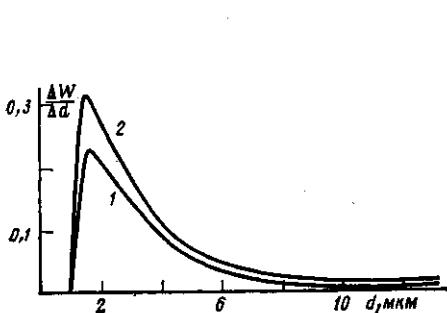


Рис. 1

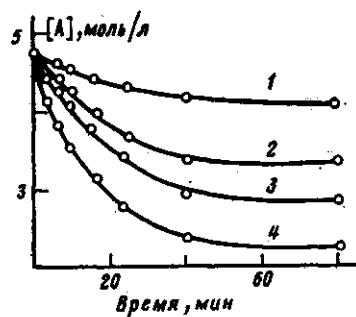


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц эмульсии по размерам (A — акриламид). $[A]=4,99$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=5,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[K_2S_2O_5]=2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\Theta]=2$ (1) и 3 вес.% (2); 50° ; 2 ч

Рис. 2. Кинетические кривые расхода акриламида при полимеризации при 40° (1), 45° (2), 50° (3) и 60° (4). $[K_2S_2O_8]=3,17 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[K_2S_2O_5]=0,19 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Здесь и во всей работе концентрации компонентов реакционной смеси (кроме эмульгатора) отнесены к воде

Реактором для полимеризации служил многогорлый стеклянный сосуд, снабженный рубашкой для терmostатирования, магнитной мешалкой, термометром, обратным холодильником, устройством для продувки инертного газа. Ввод в реактор исходных растворов и отбор проб реакционной смеси для анализа проводили с помощью шприца через самозатягивающуюся резиновую прокладку, использованную для герметизации реактора. В терmostатируемый реактор последовательно вводили 1%-ный циклогексановый раствор эмульгатора, водные растворы акриламида (40%) и NaOH, диспергировали при эффективном перемешивании (вода : циклогексан = 1 : 4 по объему) и продували гелием «высокой чистоты» в течение 30 мин. Затем вводили водные растворы $K_2S_2O_5$ и $K_2S_2O_8$, принимая момент ввода последнего за начало реакции. Полимеризацию осуществляли при непрерывном перемешивании в атмосфере гелия при 50° в течение 2 ч. В ходе полимеризации периодически отбирали пробы для определения остаточной пенасыщенности реакционной смеси полярографическим и бромид-броматным методом [16] (опыты при переменной концентрации мономера) и степени гидролиза полимера потенциометрическим методом [17].

Отобранные для полярографического анализа пробы разбавляли бидистиллированной водой ~ 100 раз для остановки полимеризации и исключения осложняющего влияния полимера на анализ акриламида. Полярографическое определение акриламида проводили на фоне 0,05 моль/л $(C_2H_5)_4NBr$ (после предварительного удаления из раствора кислорода продуванием в течение 10 мин электрическим водородом) в интервале потенциалов $-1,6$ до $-2,2$ В [18].

Потенциометрические измерения проводили на pH-метре-милливольтметре pH-121 с применением стеклянного (ЭСЛ-63-07) и хлорсеребряного (ЭВЛ-1М3) электродов. Степень гидролиза (содержание звеньев акрилата натрия в макромолекулах полимера в мол.%) определяли по методике, описанной в работе [17].

Тип и стабильность эмульсии оценивали по методике, содержащейся в работе [19]. Размер частиц эмульсии определяли на основании измерений оптической плотности микроэмульсии, полученной при разбавлении в воде отобранных проб эмульсии [20] на фотоэлектрокалориметре ФЭК-56, а также с помощью микроскопа-анализатора «Docuval» (ГДР), снабженного телекамерой КТП-39 и телевизионным приемником «Рассвет-307-1».

После полимеризации и расслоения эмульсии циклогексановую фракцию отделяли декантацией, а полимер из водной фазы высаждали в ацетон и промывали от щелочи этиловым спиртом, а затем сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. M_n рассчитывали на основании вискозиметрических измерений в растворе 0,5 м. NaCl при 25° по формуле $[\eta]=KM_n^{\alpha}$. Значения констант K и α брали из работы [21] с учетом зависимости их от степени гидролиза полимера.

Специально спланированными опытами была охарактеризована эмульсия, образующаяся при полимеризации акриламида в водно-циклогексановой системе. Агрегативную устойчивость эмульсии оценивали по скорости ее расслоения и времени жизни капель водной фазы в циклогексановой фазе. На основании этих опытов было показано, что добавки сорбитала С-20 стабилизируют эмульсию, и этот эффект усиливался при дополнительном введении акриламида. Пробы эмульсии, отобранные на различных стадиях полимеризации, оставались стабильными в течение 2,5 ч и после прекращения перемешивания. Прямой тип эмульсии в исследуемой водно-циклогексановой системе подтвержден слиянием капли эмульсии с водой

Таблица 1

Параметры полимеризации акриламида в водно-циклогексановых

(1 : 4) эмульсиях

([A]=5,63, [NaOH]=0,49, $[K_2S_2O_8]=1,23 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 50°)

Время ввода щелочи, мин	Содержание звеньев акрилата натрия в ГПАА, мол. %	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	Выход, %
15	3,2	1,30	0,25	—
30	2,9	3,40	0,91	98
40	4,6	7,15	2,10	98

Таблица 2

Параметры полимеризации акриламида в водно-циклогексановых эмульсиях

([A]=5,63, [NaOH]=0 (образцы 1-3) и 2,68 моль/л (образцы 4-7);

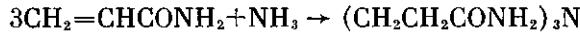
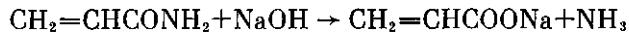
50° С; вода : циклогексан=1 : 4 (образцы 4-7) и 1 : 8 (образцы 1-3)

Образец, №	$[K_2S_2O_8] \cdot 10^4$, моль/л	$[K_2S_2O_8] \cdot 10^4$, моль/л	Содержание звеньев акрилата натрия в ГПАА, мол. %	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	Выход, %
1	6,8	4,2	0	7,3	4,34	92
2	9,6	4,2	0	6,2	3,00	88
3	13,1	4,2	0	5,8	2,73	90
4	0,8	0,5	7,45	10,9	3,24	98
5	4,4	2,7	7,45	8,7	1,90	98
6	7,4	4,5	16,05	7,5	1,69	98
7	14,8	9,0	8,58	1,6	0,28	96

и окрашиванием непрерывной водной фазы водорастворимым красителем — метиленовым синим. Этот тип эмульсии сохранялся также в ходе полимеризации. Таким образом, процесс полимеризации акриламида не осложнялся обратимостью фаз.

Средний размер частиц эмульсии, определенный на основании измерений оптической плотности, не менялся с изменением степени конверсии при полимеризации. По данным оптической микроскопии установлено, что в условиях эксперимента эмульсия характеризовалась довольно широким униомодальным распределением частиц по размерам. Об этом свидетельствуют данные рис. 1, количественная информация о полидисперсности частиц по размерам получена статистической обработкой данных по размерам большого числа частиц эмульсии 500. При варьировании концентрации эмульгатора в интервале 0,5–5% (к циклогексану) средний размер частиц изменялся в пределах 3,5–5,5 мкм. Мало менялся и характер распределения частиц по размерам. Это свидетельствовало об отсутствии коалесценции частиц и об одинаковой интенсивности диспергирования фаз в опытах, что способствовало созданию идентичных условий проведения процесса полимеризации.

Как было показано в работах [7, 22, 23], при полимеризации акриламида добавление щелочных агентов уменьшало значения \bar{M}_n полимера. Этот эффект был отнесен к влиянию реакции передачи цепи на *трист-(2-карбамоилэтил)амин*, образующийся в условиях полимеризации по схеме



Исходя из этого было проверено влияние на \bar{M}_n ввода щелочи на различных стадиях полимеризации. Из данных табл. 1 видно, что чем позже осуществлялся ввод NaOH при полимеризации, тем меньше проявлялось ее влияние на \bar{M}_n полимера. Поэтому для получения высокомолекулярного полимера в последующих опытах щелочь вводили через 1,5 ч после начала полимеризации и в концентрациях, обеспечивающих образование частично гидролизованного полимера.

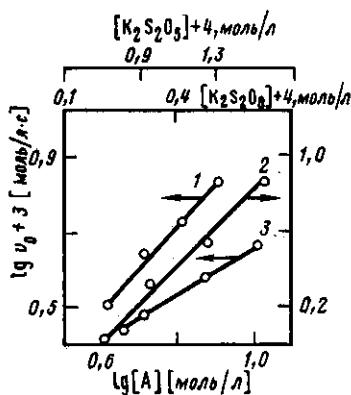


Рис. 3

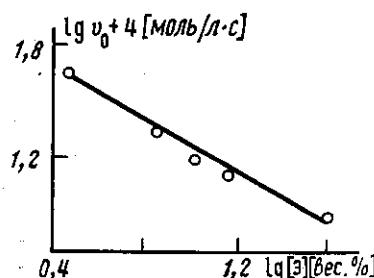


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации акриламида от концентрации мономера (1), $K_2S_2O_8$ (2) и $K_2S_2O_5$ (3). 1: $[K_2S_2O_8]=0,49 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[K_2S_2O_5]=0,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2: $[A]=5,63$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=14,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3: $[A]=5,63$ моль/л; $[K_2S_2O_5]=0,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации акриламида от концентрации эмульгатора — сорбиталя С=20, $[A]=4,99$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=4,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[K_2S_2O_5]=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

На рис. 2 приведены в качестве примера типичные кинетические кривые расхода акриламида при полимеризации, полученные с помощью полярографического метода. В работе подтверждена хорошая корреляция данных определения ненасыщенности реакционной смеси полярографическим и бромид-броматным методами. На основании кинетических кривых, подобных приведенным на рис. 2, определяли начальную скорость полимеризации v_0 . Обобщенные зависимости v_0 от концентрации акриламида и индивидуальных компонентов инициирующей системы в водной фазе приведены на рис. 3. Видно, что с увеличением концентрации акриламида v_0 возрастает. Найденный графически из рис. 3 порядок реакции по акриламиду равен 1,1.

Влияние концентрации инициатора на исследуемый процесс оценивалось в интервале $(1,3-3,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Согласно приведенным на рис. 3 данным, с увеличением концентрации $K_2S_2O_8$, v_0 и выход полимера увеличивается, а \bar{M}_n уменьшается (табл. 2). Порядок реакции по $K_2S_2O_8$, найденный по данным рис. 2, равен 0,6 и свидетельствует о частичном протекании наряду с бимолекулярным мономолекулярного обрыва кинетических цепей.

Влияние концентрации $K_2S_2O_5$ на полимеризацию оценивалось в интервале $(0,54-3,6) \cdot 10^{-3}$ моль/л. По данным рис. 3, v_0 возрастает с увеличением концентрации $K_2S_2O_5$, что объясняется повышенным влиянием концентрации ион-радикалов SO_4^{2-} вследствие активации распада инициатора под действием метабисульфита калия. Порядок реакции полимеризации по $K_2S_2O_5$ (рис. 3) равен 1,0.

На рис. 4 показано влияние концентрации эмульгатора в интервале концентраций 0,5–4% (к циклогексану) на v_0 . Уменьшение v_0 с увеличением концентрации эмульгатора хорошо согласуется с характером влияния других эмульгаторов на v_0 , установленным при полимеризации акриламида в водно-гептановых эмульсиях [14, 15]. Определенный из рис. 3 порядок скорости полимеризации в водно-циклогексановых эмульсиях по концентрации эмульгатора равен $-0,55$, что близко по величине к порядку по этому же эмульгатору, найденному нами в водно-гептановых эмульсиях ($-0,66$).

На основании экспериментальных данных получено эмпирическое уравнение общей скорости полимеризации акриламида в водно-циклогексановых эмульсиях в отсутствие гидролизующего агента

$$-d[A]/dt = k_p [A]^{1,1} [K_2S_2O_8]^{0,6} [K_2S_2O_5]^{1,0} [\mathcal{E}]^{-0,55}$$

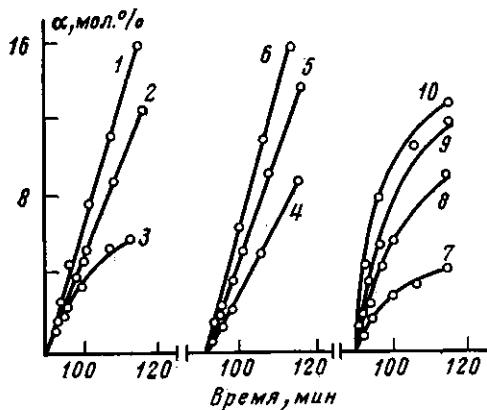


Рис. 5. Кинетические кривые изменения содержания звеньев акрилата натрия в сополимере α при различных концентрациях акриламида (1–3), $K_2S_2O_8$ (4–6) и температурах (7–10). $[NaOH]=2,68$ моль/л (1–10); $[A]=3,52$ (1); 4,22 (2, 7–10); 5,63 (3–6) моль/л; $[K_2S_2O_8] \cdot 10^4=1,97$ (4), 3,17 (7–10), 3,69 (5); 4,9 моль/л (6); $[K_2S_2O_5] \cdot 10^3=0,19$ (7–10) и 0,3 (1–6) моль/л; $T=40$ (7), 45 (8), 50 (9, 1–6) и 60° (10)

Порядки реакции по мономеру и инициатору в приведенном уравнении близки по величине к соответствующим порядкам реакции полимеризации акриламида в водных растворах [13], что косвенно указывает на протекание процесса в водной фазе. Однако кинетика полимеризации акриламида в водно-циклогексановых эмульсиях является более сложной, чем в водных растворах, и это обусловлено влиянием на процесс величины поверхности раздела фаз, характера эмульгатора, а также изменений локальных концентраций отдельных компонентов системы вблизи границы раздела фаз. Существенные осложнения синтеза должны быть связаны и с массообменными процессами между фазами.

Влияние температуры на полимеризацию оценивали в интервале температур 40–60°. Повышение температуры приводило к увеличению v_0 и выхода полимера (рис. 2). На основании линейной зависимости v_0 от температуры в координатах уравнения Аррениуса была определена эффективная энергия активации полимеризации акриламида, равная 87,7 кДж/моль, которая хорошо согласуется с литературными данными [14, 15].

Рассмотрим влияние различных факторов на процесс гидролиза, осуществляемого в условиях полимеризации акриламида в эмульсиях при вводе NaOH после 1,5 ч от начала полимеризации. На рис. 5 приведены кинетические кривые изменения химического состава сополимера, полученные с помощью потенциометрического метода. Видно, что с увеличением исходной концентрации акриламида при полимеризации скорость гидролиза и содержание звеньев акрилата натрия в сополимере уменьшаются (кривые 1–3). Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [4, 6]. Очевидно полученные результаты – следствие уменьшения в концентрированных системах возможности гидролиза амидных групп макромолекул, связанных между собой Н-связями.

Из рис. 5 также видно, что с увеличением концентрации инициатора скорость гидролиза и содержание звеньев акрилата натрия в сополимере возрастают (кривые 4–6). Это следствие увеличения выхода полимера, поскольку скорость гидролиза ПАА выше скорости гидролиза непредельных амидов, в частности, акриламида [24, 25].

Влияние температуры на щелочной гидролиз в условиях полимеризации акриламида показано на рис. 5 (кривые 7–10). Видно, что увеличение температуры способствует реакции гидролиза, приводя к увеличению ее скорости и содержания звеньев акрилата натрия в сополимере.

В заключение следует особо отметить, что полимеризация в концентрированных водных растворах акриламида, диспергированных в циклогексане в присутствии эмульгатора сорбиталя С-20 и водорастворимой инициирующей редокс-системы $K_2S_2O_8-K_2S_2O_5$ при 50°, осуществляется в прямых эмульсиях без обратимости фаз. Полимеризация в основном протекает в водной фазе, и кинетика процесса имеет много общего с полимеризацией в водных растворах, но является более сложной вследствие двухфазности системы. Для изученной системы последнее обстоятельство особенно существенно, поскольку размеры частиц эмульсии очень небольшие, что ав-

томатически ведет к повышению роли межфазных поверхностных слоев в процессах полимеризации и гидролиза. Осуществление полимеризации в присутствии NaOH позволяет получать высокомолекулярный частично гидролизованный ПАА с регулируемой \bar{M}_n и степенью гидролиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л., 1979. С. 144.
2. Куренков В. Ф., Верижникова А. С., Мягченков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 535.
3. Kurenkov V. F., Verizhnikova A. S., Myagchenkov V. A. // Europ. Polymer J. 1984. V. 20. № 4. P. 357.
4. Куренков В. Ф., Верижникова А. С., Мягченков В. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 5. С. 1173.
5. Куренков В. Ф., Верижникова А. С., Мягченков В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 488.
6. Куренков В. Ф., Трифонова М. Н., Ваганова А. К., Мягченков В. А. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 10. С. 105.
7. Kurenkov V. F., Trifonova M. N., Myagchenkov V. A. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 9. P. 685.
8. Dimonie M. V., Boghina G. M., Marinescu N. N., Cincu C. J., Oprescu Q. G. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. № 7. P. 639.
9. Vanderhoff J. W., Distefano F. V., ElAasser M. S., O'Leary R., Scaffer O. M., Vissioli D. G. // J. Dispers. Sci. Technol. 1984. V. 5. № 3/4. P. 323.
10. Graillat C., Pichot C., Guyot A., ElAasser M. S. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. № 3. P. 427.
11. Громов В. Ф., Телешов Э. Н. // Пласт. массы. 1984. № 10. С. 9.
12. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1943.
13. Kurenkov V. F., Myagchenkov V. A. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 12. P. 1229.
14. Baade W., Reichert K.-H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1986. В. 7. № 5. S. 235.
15. Громов В. Ф., Османов Т. О., Глазкова И. В., Грицкова И. А., Телешов Э. Н. // Водорастворимые полимеры и их применение. Иркутск, 1987. С. 11.
16. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. // Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 60.
17. Куренков В. Ф., Байбурдов Т. А., Ступелькова Л. Л. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1985. С. 41.
18. Куренков В. Ф., Кукушкина И. А., Гершман С. Д., Мягченков В. А. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 1. С. 160.
19. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/Под ред. Фролова Ю. Г., Гродского А. С., М., 1986. С. 171.
20. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ /Под ред. Неймана Р. Э. М., 1972. С. 46.
21. Klein J., Conrad K.-D. // Makromolek. Chem. 1978. В. 179. № 6. S. 1635.
22. Громов В. Ф., Шейнкер А. П., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 365.
23. Шапиро Л. В., Луховицкий В. И., Поликарпов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 650.
24. Moens J., Smets J. // J. Polymer Sci. 1957. V. 23. № 4. P. 931.
25. Nagase K., Sakaguchi K. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 7. P. 2475.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова
Саратовский филиал Научно-исследовательского
института химии и технологии полимеров
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
26.02.88

V. F. Kurenkov, M. N. Trifonova, T. A. Baihursov, V. A. Myagchenkov
POLYMERIZATION OF ACRYL AMIDE IN WATER-CYCLOHEXANE
EMULSIONS IN THE PRESENCE OF SODIUM HYDROXIDE

Summary

Kinetics of radical polymerization of acryl amide in emulsions obtained by dispersion of aqueous solutions of the monomer in the cyclohexane solution of the sorbital S-20 emulsifier has been studied. The effective activation energy of polymerization is equal to 87.7 kJ/mol. Polymerization is shown to be accompanied by alkaline hydrolysis. The rate and degree of hydrolysis are increased with decrease of concentration of acryl amide and increase of concentration of $K_2S_2O_8$ and temperature. Viscosity-average MM of the polymer is enhanced with increase of duration of polymerization before the alkaline introducing and with clecrease of concentration of $K_2S_2O_8$ and total concentration of components in the redox system.