

© 1990 г. З. Г. Асадов, А. Д. Агазаде, А. А. Касимов,
В. С. Алиев

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКСИПРОПИЛИРОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ЧАСТИЧНО НЕЙТРАЛИЗОВАННОЙ ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

Синтезированы водорастворимые полимерные ПАВ – оксипропильные производные полиакриловой кислоты, частично нейтрализованной гидроксидом натрия. Кинетическим методом изучено влияние ряда факторов (степени нейтрализации и ММ полиакриловой кислоты, температуры, природы реакционной среды) на закономерности реакции оксипропилирования. Наблюдаемые зависимости проинтерпретированы в рамках сформулированного механизма присоединения пропиленоксида к карбоксильным группам частично нейтрализованной гидроксидом натрия полиакриловой кислоты.

Ввиду постоянно расширяющегося применения водорастворимых полимерных ПАВ в самых различных областях народного хозяйства [1] заслуживает пристального внимания реакция оксипропилирования поликислот, в частности полиакриловой кислоты (ПАК) и ее производных, приводящая к полифункциональным полимерным продуктам с хорошей растворимостью в существенно различающихся по составу водах, в том числе в высокоминерализованных.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей реакции присоединения пропиленоксида (ПО) к частично нейтрализованной гидроксидом натрия ПАК кинетическим методом и формулирование на основании полученных данных вероятного механизма процесса. Эта реакция интересна тем, что позволяет ввести в состав конечного продукта неионогенные оксипропильные группы, придающие полимеру устойчивость к воздействию присутствующих в пластовых водах солей жесткости.

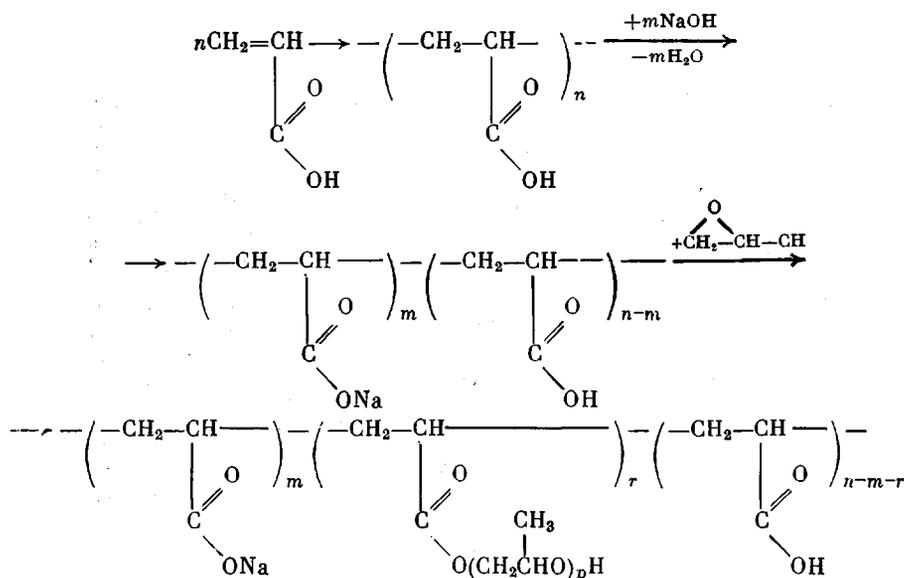
Акриловую кислоту (АК) квалификации ч. подвергали вакуумной перегонке. Отбирали фракцию с т. кип. 309–311 К/2666,44–2799,76 Па. ПО использовали в виде промышленного продукта с чистотой 99,974% производственного объединения «Оргсинтез» (Сумгаит). Гидроксид натрия применяли в виде реактивного продукта квалификации ч.д.а. фирмы «Chemapol» (Чехословакия). Этиловый спирт в качестве компонента реакционной среды использовали в виде ректифицированного продукта. Ацетон квалификации ч.д.а. фирмы «Arola» (ГДР) подвергали перегонке. Воду перед опытами очищали двукратной дистилляцией. Оксипропильные производные частично нейтрализованной ПАК синтезировали в герметичном стеклянном реакторе, снабженном мешалкой.

Кинетику реакции оксипропилирования исследовали гравиметрическим методом в атмосфере азота. Продукты реакции после высаждения в техническом этиловом спирте и многократной промывки осадителем высушивали до постоянного веса на ротационном испарителе марки ИР-1М2 в вакууме (1,33 Па).

Кислотное и гидроксильное числа полимерных продуктов определяли по известным методикам [2].

Характеристическую вязкость полимеров измеряли на вискозиметре Уббелоде [2].

Совокупность проведенных химических реакций схематически можно описать следующим образом:



Полимеризацию АК осуществляли к толуоле (инициатор — ДАК) при 338–343 К в атмосфере азота в течение 10–12 ч. ПАК выделяли удалением жидких компонентов на ротационном испарителе в вакууме.

Частичную нейтрализацию ПАК гидроксидом натрия проводили в водной среде при 293–298 К в течение 6–8 ч. По окончании нейтрализации в систему вводили ПО и проводили оксипропилирование (время реакции 6–8 ч).

В кинетических исследованиях реакции оксипропилирования в качестве исходной полимерной матрицы использовали ПАК с характеристической вязкостью 0,565 дл/г (диоксан, 303 К) и $M=4,4 \cdot 10^5$ (ММ вычисляли по уравнению [3] $[\eta]=8,5 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$). ПАК с такими показателями получали при концентрации АК 2,435 моль/л, ДАК—0,2 вес. % от АК и изопрропилового спирта (регулятора ММ) 0,108 моль/л.

На рис. 1 показана зависимость конечной конверсии ПО от степени нейтрализации ПАК щелочью. Мольное соотношение ПО : свободные акриловые звенья поддерживали равным единице. Полученные результаты свидетельствуют об экстремальной зависимости между названными величинами. Более глубокое превращение ПО наблюдается при 50%-ной нейтрализации ПАК. При степени нейтрализации, равной 75%, оксипропилирование не наблюдается.

Продукт оксипропилирования нейтрализованной на 25 мол. % гидроксидом натрия ПАК хорошо растворяется в пресной и морской воде. Для достижения хорошей растворимости и в жестких пластовых водах наиболее приемлемым вариантом оказалась предварительная нейтрализация ПАК на 50 мол. %. Поэтому при изучении влияния различных факторов на закономерности реакции оксипропилирования использовали ПАК, нейтрализованную NaOH на 50% (НПАК-50).

На рис. 2 приведена зависимость начальной скорости оксипропилирования НПАК-50 и конечной конверсии ПО в водной среде при различных температурах в интервале 278–303 К, которая обнаруживает экстремальный характер. Эстремумы этих зависимостей наблюдаются при 288 К.

Исследование влияния добавок сравнительно менее полярных растворителей (ацетона и этилового спирта) на кинетические закономерности оксипропилирования НПАК-50 при 288 К свидетельствует об обратной корреляции между объемной долей введенных добавок и скоростью реакции. По мере увеличения доли добавок присоединение ПО к полимерной матрице замедляется. При этом скорость реакции и конечная конверсия

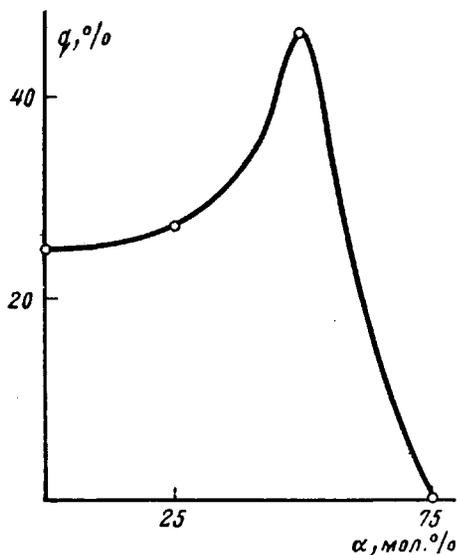


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость конечной конверсии q ПО при 288 К в водной среде от степени нейтрализации α ПАК гидроксидом натрия. Молярное соотношение ПО: свободные звенья АК=1:1

Рис. 2. Зависимость конечной конверсии ПО q_{∞} (1) и начальной скорости оксипропилирования НПАК-50 v_0 (2) в водной среде от температуры. Концентрация ПО и свободных звеньев АК $1,19 \cdot 10^{-1}$ моль/л

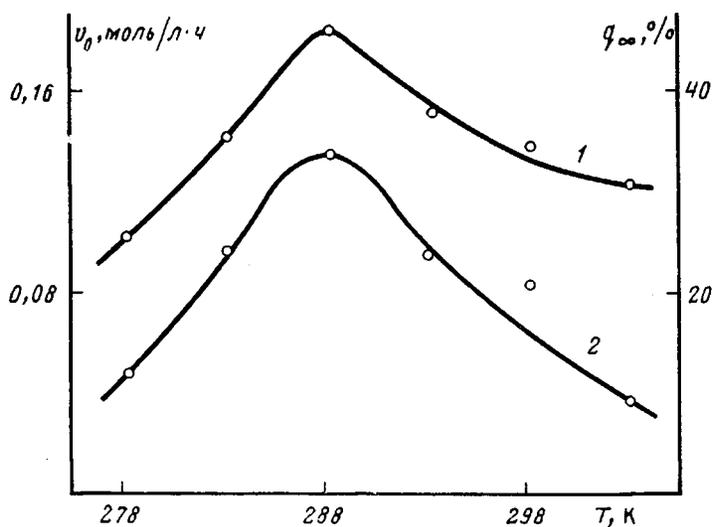


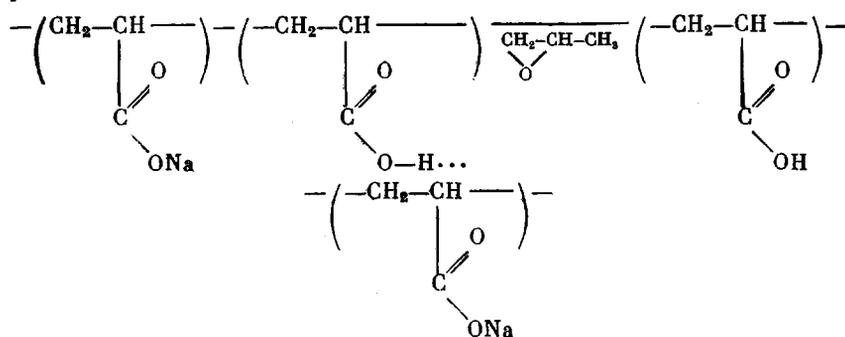
Рис. 2

ПО в случае ацетона выше, чем при введении этилового спирта, причем при объемной доле этилового спирта 30% оксипропилирование вообще не протекает.

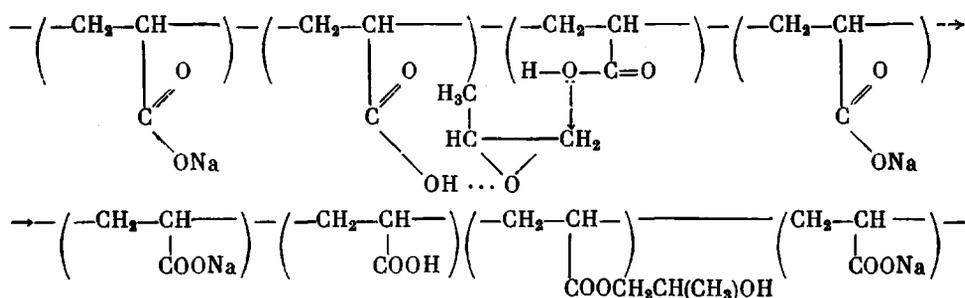
Исследование зависимости кинетического хода оксипропилирования от ММ исходной ПАК указывает на то, что из синтезированных нейтрализованных NaOH полиматриц с $M=2,8 \cdot 10^5$, $3,1 \cdot 10^5$, $4,4 \cdot 10^5$, $8,4 \cdot 10^5$, $1,11 \cdot 10^6$ и $1,35 \cdot 10^6$ наибольшая конечная конверсия ПО соответствует НПАК-50 с исходной $M=440\ 000$.

Для интерпретации полученных кинетических данных и зависимостей предлагается следующий вероятный механизм изучаемой реакции. Оксипропилирование карбоксильной группы НПАК-50 можно рассматривать как тримолекулярную реакцию. Появлению акриловых звеньев с одним оксипропильным звеном должно предшествовать образование комплекса

реагирующей COOH-группы с молекулой ПО за счет водородной связи [4, 5]



Образующаяся водородная связь способствует сильному ослаблению связи С—О гетероцикла ПО. Это обстоятельство во многом предопределяет дальнейший разрыв эпоксицикла. Непосредственно оксипропилирование происходит после нуклеофильной атаки CH_2 -углеродного атома ПО другой (одной из соседних) карбоксильной группой полимерной матрицы



В последующих этапах к гидроксильной группе образовавшегося оксипропильного фрагмента могут присоединиться новые молекулы ПО.

На вывод об определяющем влиянии карбоксильной группы, а не карбоксилат-аниона, на скорость присоединения ПО наталкивают следующие экспериментальные данные. При добавлении к растворенной в воде ПАК ПО (мольное соотношение ПАК : ПО = 1 : 1) и акрилата натрия (от 15 до 25 мол. % от ПАК) не наблюдается катализа реакции оксипропилирования. Конверсия ПО находится на уровне 26,1–26,5 %, как и в случае взаимодействия ПО с самой ПАК в водной среде без каких-либо добавок. При введении же в реакционную водную систему ПАК – ПО акрилата натрия в количестве 50 мол. % (от ПАК) предельная степень превращения ПО резко снижается и составляет лишь 7,8 %. Следовательно, наличие в полимерной цепи групп $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ создает лишь благоприятные пространственные условия (распрямление цепи из-за электростатического отталкивания между звеньями) для проникновения молекул ПО к реакционным центрам.

Предлагаемая схема согласуется с приведенным в работе [6] первым возможным путем катионного механизма раскрытия эпоксицикла. Кроме того, сделанный нами вывод о нуклеофильной атаке именно карбоксильной группой (а не карбоксилатной) CH_2 -углеродного атома ПО совпадает с результатами исследований Виртанена [7], описанными также в работе [8]. Необходимо указать, что и в работе [9] сделано заключение об отсутствии каталитического эффекта акрилатных солей в реакции присоединения ПО к карбоновой кислоте.

Обнаруженная зависимость конечной конверсии ПО от степени нейтрализации ПАК (рис. 1) находит хорошее объяснение в рамках представлений об изменении конформации ПАК как типичной поликислоты.

Исходная ПАК обладает, как известно, преимущественно глобулярной конформацией макромолекул [3, 10, 11], затрудняющей доступ молекулам ПО к карбоксильным группам. 25%-ная нейтрализация ПАК, приводящая к появлению ионизирующихся карбоксилатных групп, усиливает электростатическое отталкивание между мономерными звеньями. Условия, благоприятствующие более высоким скоростям оксипропилирования и конверсиям ПО, достигаются при мольном соотношении ПАК:NaOH=2:1. Недостижимость очень глубоких степеней превращения ПО можно связать с неравномерностью протекания нейтрализации вдоль цепи [12]. Взаимодействию со щелочью в основном подвергаются COOH-группы «внешней» сферы глобул. Карбоксильные группы «внутренней» части глобул остаются труднодоступными молекулам ПО. При 75%-ной нейтрализации ПАК оксипропилирование не имеет места по этой же причине.

При интерпретации экстремальной температурной зависимости кинетики оксипропилирования НПАК-50 необходимо иметь в виду сильное ослабление диссоциации карбоксилатных ($-\text{COONa}$) групп полиматрицы при понижении температуры [13], особенно в интервале, близком к 273 К. С повышением температуры от 278 до 288 К ионизация акрилатных звеньев усиливается в такой степени, что результирующее разворачивание макромолекулы перекрывает снижение прочности комплекса в результате разрыхления водородной связи. Дальнейшее повышение температуры слабо сказывается на степени диссоциации солевых фрагментов полиматрицы, но продолжает оказывать отрицательное воздействие на образование комплекса. В итоге выше 288 К наблюдается тенденция к уменьшению скорости оксипропилирования и конверсии ПО с повышением температуры.

Снижение скорости оксипропилирования при добавлении в водную среду ацетона обуславливается большей вероятностью координирования его электроотрицательного кислородного атома с водородным атомом карбоксильной группы, что уменьшает такие возможности у атома О в молекуле ПО.

Более резкое падение скорости оксипропилирования при добавках этилового спирта связано, по всей вероятности, с сильной конкуренцией со стороны гидроксильной группы спирта, образующей водородную связь как с COOH-группами полимера, так и с ПО. Кроме того, введение в систему ацетона и этилового спирта снижает диэлектрическую проницаемость среды, что приводит к меньшей степени разрыхления связи С—О гетероцикла, а следовательно, к замедлению реакции оксипропилирования.

На закономерности присоединения ПО к нейтральной ПАК с различными значениями ММ, кроме размеров исходной макромолекулы и особенностей конформационных изменений при нейтрализации, может влиять и изменение конформации самого продукта оксипропилирования по мере протекания реакции, так как с присоединением ПО к COOH-группам и появлением неионногенных оксипропильных фрагментов должны ослабевать силы отталкивания между мономерными звеньями (характеристическая вязкость должна снижаться). Согласно кинетическим измерениям, наиболее благоприятное суммарное влияние этих трех факторов на конечную конверсию ПО оказывается в случае ПАК с исходной $M=4,4 \cdot 10^5$.

Установлено, что в процессе оксипропилирования НПАК-50 при 288 К (концентрация реагентов — $1,19 \cdot 10^{-1}$ моль/л, ММ исходной ПАК $4,4 \cdot 10^5$) кислотное число снижается от значений 325—340 до 150—170 мг КОН/г. Гидроксильное число продукта оксипропилирования, характеризующее содержание образовавшихся OH-групп, достигает интервала 400—450 мг КОН/г. Характеристическая вязкость НПАК-50 по мере присоединения к ней ПО постепенно снижается от 4,5 дл/г (0,5 н. NaOH, 303 К) до 3,1—3,2 дл/г.

Поверхностное натяжение 0,5 вес.% водного раствора оксипропилированной НПАК-50 на границе с керосином при 298 К, определенное сталаг-

мометрическим методом, оказалось равным $22,9 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Учитывая поверхностное натяжение воды в этих условиях ($48 \cdot 10^{-3}$ Н/м), можно сделать вывод о поверхностной активности оксипропилированной НПАК-50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водорастворимые полимеры и их применение. Иркутск, 1987. 220 с.
2. Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984. С. 91, 100, 127.
3. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 39.
4. Лебедев Н. Н., Гуськов К. А. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 446.
5. Швец В. Ф., Лебедев Н. Н., Тюкова О. В. // Журн. орган. химии. 1974. Т. 7. № 9. С. 1851.
6. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973. С. 25.
7. Virtanen P. O. I. // Suomen Kemistilehti. 1965. V. 38. P. 231.
8. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982. С. 31.
9. Nemes J. W., Wolffe E. L., Lewis Sh. N. Пат. 3314983 США, 1967.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 114, 122.
11. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф. // Коллоид. журн. 1957. Т. 197. № 2. С. 133.
12. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., 1981. С. 598, 600.
13. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 1. М., 1973. С. 183.

Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамадалиева АН АзССР

Поступила в редакцию
02.04.90