

УДК 541(64 + 127):542.952.547.398.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ВОДНОЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

© 1993 г. К. О. Кобякова, В. Ф. Гримов, Э. Н. Телешов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 09.03.92 г.

Изучено влияние концентраций мономера, инициатора и эмульгатора на скорость полимеризации акриламида в обратных эмульсиях. Установлено, что порядок реакции по мономеру и инициатору (динитрил азоизомасляной кислоты) составляет 1.28 и 0.92 соответственно. Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора (Спан-60) имеет экстремальный характер. Предложена схема процесса полимеризации в обратных эмульсиях.

Водорастворимые полимеры акриламида и его производных широко применяются в различных отраслях промышленности в качестве флокулянтов для очистки сточных вод, загустителей воды в процессах нефтедобычи и для понижения гидравлического сопротивления при движении тел в жидких средах. Поскольку формой применения полимеров акриламида являются их водные растворы, для увеличения скорости растворения целесообразно использовать полимер в мелкодисперсном состоянии. Одним из методов получения полиакриламида (ПАА) в таком состоянии является эмульсионная полимеризация акриламида.

В отличие от хорошо изученной эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров в прямых эмульсиях, полимеризация водорастворимых мономеров, протекающая в обратных эмульсиях, изучена мало. Исследованию кинетических закономерностей обратноэмulsionционной полимеризации водорастворимых мономеров, главным образом акриламида, посвящено несколько работ [1 - 6]. Однако эта проблема изучена далеко не полностью и существуют значительные расхождения в публикуемых результатах и их интерпретации. Цель настоящей работы – изучение влияния различных факторов на скорость полимеризации акриламида в обратных эмульсиях и на ММ образующегося полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве стабилизатора эмульсий использовали сорбитанмоностеарат (Спан-60, производства фирмы "Serva", ФРГ; ГЛБ = 4.7). Эмульгатор очищали от примесей, ухудшающих стабильность мономерных эмульсий, экстрагированием дистиллированной водой и диэтиловым эфиром.

Дисперсионной средой мономерных эмульсий служил циклогексан, который, как было показано в работе [6], позволяет создать наиболее устойчивые эмульсии при использовании сорбитанмоностеарата.

Циклогексан дважды перегоняли, акриламид ("Mitsubishi Chemical Ltd") очищали двойной возгонкой в вакууме, ДАК переосаждали из метанола.

Мономерные эмульсии получали диспергированием водных растворов акриламида в масляной фазе, содержащей эмульгатор – стабилизатор обратных эмульсий. Время диспергирования эмульсий составляло 10 мин. Инициатор вводили в масляную фазу до стадии приготовления эмульсии. Эмульсии освобождали от кислорода путем многократного продувания их аргоном, чередующегося с откачиванием газовой смеси. Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом. Дилатометры заполняли эмульсией в вакууме и затем помещали в терmostат, где поддерживалась постоянная температура с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Коэффициенты контракции при превращении акриламида в ПАА, использованные при расчете скорости реакции при различных температурах, взяты и частично рассчитаны из работы [7]. Скорость полимеризации определяли как тангенс угла наклона участка постоянной скорости кинетических кривых.

Размеры частиц полимерных дисперсий изменили электронно-микроскопическим методом. Для этого латекс разбавляли циклогексаном до концентрации дисперской фазы 1 - 3 об. %, затем каплю образца помещали на медную сетку, покрытую угольной пленкой, избыток жидкости снимали кусочком фильтровальной бумаги. Сетку с нанесенным образцом высушивали на воздухе, помещали на держатель и исследовали методом

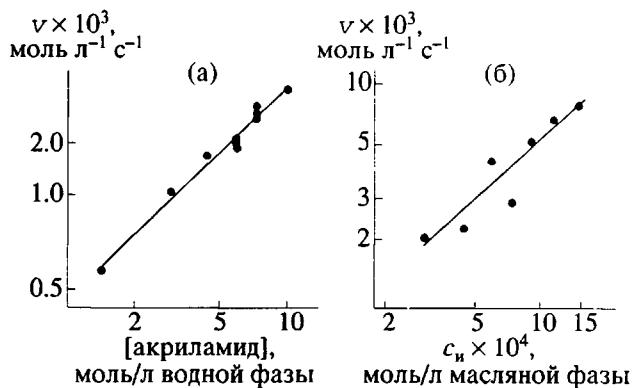


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера (а) и инициатора (б). а : $T=60^\circ\text{C}$, [Спан-60] = 0.1 моль/л масляной фазы, [ДАК] = 3×10^{-4} моль/л масляной фазы. б: условия те же, [акриламид] = 50 мас. % в водной фазе.

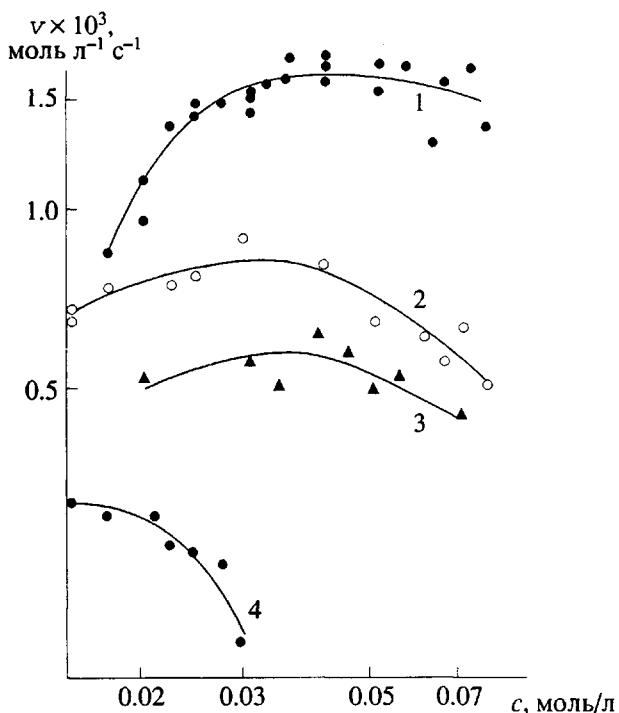


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора при различных температурах. [Акриламид] = 50 мас. % в водной фазе, масло : вода = 2.5 : 1; [ДАК] = 3×10^{-4} моль/л масляной фазы.

$I = 60$ (1), 55 (2), 50 (3), и 45°C (4).

просвечивающей электронной микроскопии. Латексные полиакриламидные частицы достаточно прочны и не разрушаются при операциях приготовления образца. При интерпретации данных учитывалось изменение объема за счет испарения воды из частиц.

С целью выделения полимера латекс выливали в большой избыток этанола, отфильтровывали, промывали этанолом для удаления остатков эмульгатора и сушили в вакууме до постоянной массы. Вязкость растворов полимеров определяли в 1 н. растворе нитрата натрия в вискозиметре Убелоде при 30°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния концентраций компонентов эмульсионной системы на кинетику процесса показало, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в степени 1.28 (рис. 1). Ранее уже наблюдалась порядки по мономеру, превышающие единицу [2, 4, 8]. Было показано, что при полимеризации эмульсий водных растворов мономеров, инициированных маслорастворимыми инициаторами, повышенный порядок по мономеру связан с увеличенной растворимостью инициатора в водной фазе в присутствии мономера [4]. Порядок реакции по инициатору составляет 0.92 (рис. 1), что близко к порядкам, наблюдавшимся в других работах по эмульсионной полимеризации акриламида [3].

Характеристическая вязкость полимеров возрастает с уменьшением концентрации инициатора и увеличением содержания мономера в эмульсии и достигает в ряде случаев 20 - 25 дL/g и выше.

Скорость эмульсионной полимеризации в значительной степени определяется содержанием эмульгатора и его природой. Имеющиеся в литературе данные по зависимости скорости полимеризации водорастворимых мономеров в обратных эмульсиях от концентрации эмульгатора сильно различаются между собой. Как видно из табл. 1, порядок по эмульгатору изменяется от -0.58 до 1.0. Как правило, зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора определяли в довольно ограниченном интервале содержания эмульгатора. В настоящей работе зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора исследовали в широком интервале концентраций эмульгатора для варьируемых условий процесса, таких как температура, содержание мономера в водной фазе эмульсий, соотношение фаз эмульсий.

На рис. 2 представлены зависимости скорости полимеризации акриламида от концентрации эмульгатора при различных температурах. В исследованном интервале концентраций эмульгатора полученные в билогарифмических координатах зависимости имеют нелинейный характер, что не позволяет определить порядок скорости полимеризации по эмульгатору. По мере увеличения концентрации эмульгатора сначала наблюдается участок возрастания скорости, угол наклона которого увеличивается с повышением температуры, затем следует участок примерного постоянства скорости и далее происходит снижение ско-

Таблица 1. Литературные данные по зависимости скорости полимеризации водорастворимых мономеров в обратных эмульсиях от концентрации эмульгатора

Условия полимеризации	Эмульгатор	Наблюдаемый порядок	Литература
$T = 50 - 70^\circ\text{C}$ масло – <i>o</i> -ксилол инициатор – перекись бензоила	Сорбитан – моностеарат (0.065 - 0.22 моль/л масляной фазы)	0 - 0.89	[1]
$T = 47^\circ\text{C}$ масло – гептан инициатор – ДАК	Сорбитан – моноолеат (0.08 - 0.22 моль/л масляной фазы)	-0.2	[3]
$T = 47^\circ\text{C}$ масло – толуол инициатор – азодиметилвалеронитрил	Сорбитан – моноолеат (0.083 - 0.26 моль/л масляной фазы)	0.45	[6]
$T = 45^\circ\text{C}$ масло – толуол инициатор – ДАК	Аэрозоль ОТ (0.25 - 0.87 моль/л масляной фазы)	-0.55	[5]
$T = 60^\circ\text{C}$ масло – <i>o</i> -ксилол инициатор – перекись бензоила	Тетроник 1102 (5 - 25 мас.% к масляной фазе)	1.0	[2]
$T = 66^\circ\text{C}$ масло – гептан инициатор – ДАК	Сорбитан – моностеарат (0.02 - 0.12 моль/л масляной фазы)	-0.58	[4]

ности полимеризации, наиболее резко выраженное для низких температур реакции. Продолжительность и угол наклона участка увеличения скорости реакции растет с повышением температуры, тангенсы углов наклона составляют 1.7; 0.4 и 0.1 при 60, 55 и 50° соответственно. При 45°C положительная ветвь кривой вообще не наблюдается. Углы наклона отрицательных ветвей кривых имеют общую тенденцию к увеличению по мере снижения температуры.

Форма зависимостей скорости полимеризации от концентрации эмульгатора определяется также содержанием мономера в водной фазе эмульсии и соотношением фаз эмульсии. Чем ниже концентрация акриламида в водной фазе, тем более пологими являются положительные ветви кривых (рис. 3): тангенс угла наклона изменяется от 1.7 до 1.0 и 0.5 при изменении концентрации акриламида в водной фазе эмульсии от 50 до 33 и 17% соответственно (температура 60°C, соотношение фаз масло : вода = 2.5 : 1). Снижение содержания дисперсной фазы приводит к уменьшению угла наклона положительной ветви кривой и к увеличению угла наклона отрицательной ветви (рис. 4, кривые 1, 2).

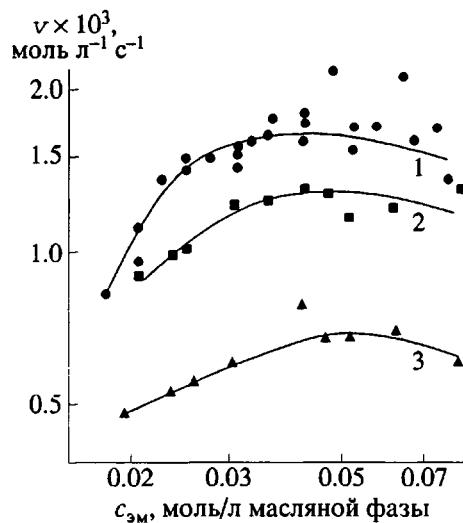


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора при содержании акриламида в водной фазе 50(1), 33(2) и 17 мас. % (3). $T=60^\circ\text{C}$, масло : вода = 2.5 : 1, [ДАК] = 3×10^{-4} моль/л масляной фазы.

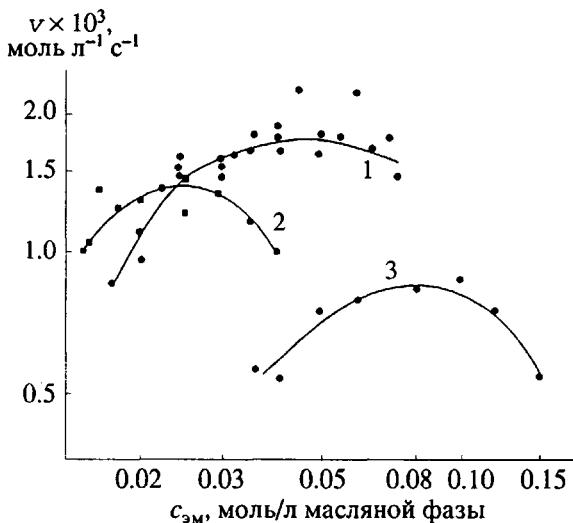


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора. $T=60^\circ\text{C}$, [акриламид] = 50 мас. % в водной фазе, [ДАК] = 3×10^{-4} моль/л масляной фазы. Масло : вода = 2.5 : 1 (1, 3) и 12 : 1 (2); дисперсионная среда циклогексан (1, 2) и толуол (3).

Такая сложная зависимость наблюдаемой скорости полимеризации от концентрации эмульгатора не может быть объяснена наличием в нем ингибирующих примесей. Опыты по полимеризации акриламида в водном растворе в присутствии диспергированного эмульгатора либо экстракта его примесей показали, что ни эмульгатор, ни примеси не влияют на скорость процесса и ММ полимера.

Наблюдаемые зависимости невозможно также объяснить протеканием реакции полимеризации в

мицеллах эмульгатора, аналогично классической схеме Харкинса [9] для полимеризации в прямых эмульсиях, поскольку, согласно этой схеме, порядки по эмульгатору положительны, постоянны в широком интервале концентраций эмульгатора и не зависят от температуры и соотношения фаз эмульсии.

Полученные нами зависимости, по-видимому, следует объяснять протеканием полимеризации в водно-мономерных каплях, аналогично схеме, предложенной в работах [2, 10]. Ранее для эмульсий водных растворов акриламида в циклогексане, стабилизованных Спан-60, при изучении дисперсионного состава исходных эмульсий и полимерных дисперсий на различных степенях конверсии, нами было установлено, что полимеризация протекает в каплях мономерной фазы [11].

Следует полагать, что невозможность протекания полимеризации в мицеллах эмульгатора является принципиальной и связана с особенностями агрегации молекул ПАВ в неводных средах. Согласно многочисленным литературным данным, агрегаты дифильных молекул в неводных средах представляют собой планарные образования, внутри которых полярные группы молекул упакованы за счет специфических диполь-дипольных взаимодействий с числами агрегации не более 20 [12, 13]. Хотя солюбилизация некоторых количеств воды, а следовательно, и водного раствора мономера в таких образованиях возможна [13], протекание в них полимеризации, как это имеет место в сферических мицеллах Гартли в прямых эмульсионных системах, по-видимому, не происходит из-за малого размера агрегатов ПАВ и невозможности вследствие этого солюбилизации в них значительных количеств мономера.

При полимеризации в каплях дисперсной фазы роль эмульгатора сводится к стабилизации возникающих капель. Эмульгатор, адсорбируясь на поверхности капель, предотвращает их коалесценцию и тем самым увеличивает степень дисперсности эмульсии при перемешивании. В отсутствие коалесценции дробление капель продолжается до достижения ими некоторого критического размера d_{kp} , когда при заданном гидродинамическом режиме перемешивания капли с размером, меньшим чем d_{kp} , ведут себя как не способные к дроблению жесткие сферы [14]. В случае, если эмульгатор не способен полностью подавить коалесценцию капель, его роль сводится к сдвигу равновесия между процессами диспергирования и коалесценции капель эмульсии в сторону образования большего количества капель за счет уменьшения числа их коалесценций [15]. В обоих случаях дробление капель под действием вводимого стабилизатора продолжается до образования предельного числа частиц N_{\max} , которому соответствует возникновение межфазной поверхности S_{\max} . Величина межфазной поверхности, стабилизи-

руемой эмульгатором, формально определяется соотношением

$$S = \frac{n_{\text{адс}}}{\Gamma_{\max}}, \quad (1)$$

где $n_{\text{адс}}$ – число молей эмульгатора, адсорбированных на поверхности дисперсной фазы; Γ_{\max} – величина максимальной адсорбции эмульгатора.

Число капель дисперсной фазы объемом V , имеющих поверхность S , определяется как

$$N = S^3/V^2 = \left(\frac{n_{\text{адс}}}{\Gamma_{\max}} \right)^3 \frac{1}{V^2}. \quad (2)$$

Максимальное число капель дисперсной фазы, создаваемое при введении эмульгатора

$$N_{\max} = S_{\max}^3/V^2 = \left(\frac{n_{\max}}{\Gamma_{\max}} \right)^3 \frac{1}{V^2}. \quad (3)$$

Здесь n_{\max} – предельное количество эмульгатора, способного адсорбироваться на межфазной поверхности площадью S_{\max} в условиях мономолекулярной адсорбции. Связь между величиной $n_{\text{адс}}$ и объемной концентрацией эмульгатора можно выразить уравнением, аналогичным уравнению мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

$$n_{\text{адс}} = n_{\max} \left(\frac{c}{c + A} \right), \quad (4)$$

A – удельная капиллярная постоянная эмульгатора

$$A = \frac{\Gamma_{\max} RT}{-\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}}$$

$-\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}$ – поверхностная активность эмульгатора.

Комбинируя соотношение (4) с уравнениями (3) и (2), получим выражение, связывающее число капель эмульсии с объемной концентрацией эмульгатора

$$N = N_{\max} \left(\frac{c}{c + A} \right)^3. \quad (5)$$

Зависимость числа частиц дисперсной фазы N от концентрации эмульгатора, рассчитанная по уравнению (5) для разных пределов диспергирования N_{\max} и величин капиллярной постоянной эмульгатора, представлена на рис. 5. С увеличением концентрации эмульгатора число частиц сначала возрастает, а затем достигает предельного значения. Повышение величин N_{\max} и A приводит к более сильной зависимости числа частиц от концентрации эмульгатора, а следовательно, к

более резко выраженному влиянию концентрации эмульгатора на скорость полимеризации. Увеличение предела диспергирования N_{\max} происходит при уменьшении межфазного натяжения (вследствие увеличения температуры, повышения содержания мономера в дисперсной фазе эмульсии, использования дисперсионных сред, имеющих низкие межфазные натяжения на границе с водой), увеличении интенсивности перемешивания и объема дисперсной фазы. Из уравнения (4) следует, что максимальный порядок числа частиц по концентрации эмульгатора не превышает трех. Однако при выводе этого уравнения не учитывалась способность эмульгатора снижать межфазное натяжение при адсорбции, что может приводить к появлению порядка, превышающего три, как это наблюдалось в работе [1].

Форма экспериментальной зависимости числа частиц полимерной дисперсии от концентрации эмульгатора, в логарифмических координатах

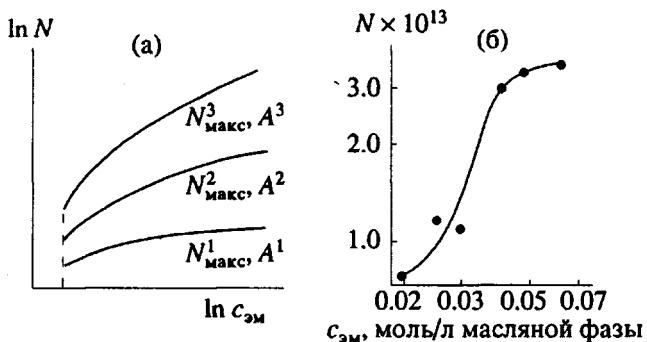


Рис. 5. Теоретические кривые (расчет по уравнению (5) для разных значений капиллярной постоянной A и разных пределов диспергирования N_{\max}) (а) и найденная зависимость числа частиц от концентрации эмульгатора в непрерывной фазе (N – число частиц в 1 мл дисперсии) (б). Условия проведения полимеризации: $T = 60^\circ\text{C}$; масло : вода = 2.5 : 1; [акриламид] = 50 мас. % в водной фазе; [ДАК] = 3×10^{-4} моль/л масляной фазы.

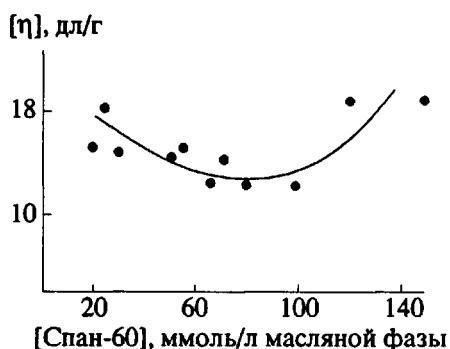


Рис. 6. Зависимость вязкости образцов ПАА от концентрации эмульгатора в масляной фазе. Условия проведения полимеризации: $T = 60^\circ\text{C}$; масло : вода = 2.5 : 1; [акриламид] = 50 мас. % в водной фазе; [ДАК] = 3×10^{-4} моль/л масляной фазы.

приведенная на рис. 5, близка к теоретической. Имеется участок возрастания числа частиц, величина тангенса угла наклона которого равна 2.7. Далее, с увеличением концентрации эмульгатора число частиц практически не изменяется. Отличие формы экспериментальной кривой от теоретической зависимости в области малых концентраций может быть связано с протеканием коагуляции частиц.

Снижение скорости полимеризации, происходящее при высоких концентрациях эмульгатора в системе, скорее всего объясняется тем, что после достижения предельной величины поверхности дисперсной фазы вновь вводимый эмульгатор может расходоваться как на образование полимолекулярных слоев на поверхности капель эмульсии, так и на агрегацию молекул эмульгатора в объеме непрерывной фазы. Поскольку образование полимолекулярных слоев ведет к уменьшению проницаемости поверхности капель эмульсии, а образовавшиеся агрегаты молекул эмульгатора способны поглощать преимущественно маслорасторимые молекулы инициатора и генерируемые им радикалы, оба эти процесса должны приводить к уменьшению количества радикалов, попадающих внутрь мономерных капель и, как следствие, к снижению скорости процесса при дальнейшем увеличении концентрации эмульгатора.

Как следует из рис. 2 и 4, при снижении температуры и уменьшении объема дисперсной фазы эмульсии снижение скорости реакции с увеличением концентрации эмульгатора происходит уже при небольших концентрациях эмульгатора и выражено более резко. Вероятно, это является следствием образования более плотных адсорбционных слоев на поверхности капель эмульсии при снижении температуры и содержании дисперсной фазы.

Подтверждением приведенных выше соображений является также установленное нами увеличение характеристической вязкости при концентрациях эмульгатора свыше 0.12 моль/л (рис. 6). Действительно, образование плотных адсорбционных слоев эмульгатора на поверхности частиц препятствует попаданию в них инициирующих радикалов, что приводит к уменьшению скорости инициирования, сопровождающему понижением скорости полимеризации и увеличением ММ полимера.

Полученные результаты являются основой для предсказания влияния условий полимеризации и концентрации эмульгатора на скорость полимеризации. Положительные порядки по эмульгатору должны наблюдаться при проведении полимеризации в системах, где эффективность диспергирования достаточно велика, т.е. при высоких температурах процесса, использовании в качестве дисперсионной среды ароматических растворителей обладающих низким межфазным натяжением на границе с водой, а также при исполь-

зовании небольших концентраций эмульгатора. Отрицательные порядки должны реализовываться при низких температурах реакции, алифатических дисперсионных средах, а также при использовании высоких концентраций эмульгирующих веществ. Кроме того, при объяснении получаемых порядков следует учитывать поверхностную активность мономера на границе органической и водной фаз, а также способность эмульгатора снижать межфазное натяжение при адсорбции на поверхности мономерной фазы. Результаты табл. 1 полностью согласуются с этими соображениями.

Для дальнейшего подтверждения указанных предположений была изучена полимеризация акриламида в эмульсиях с ароматической дисперсионной средой (рис. 4, кривая 3). Видно, что замена алифатической дисперсионной среды эмульсии (циклогексана) на ароматическую (толуол) приводит при прочих равных условиях к смещению максимума зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в область больших концентраций эмульгатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *VanderHoff J.W., Bradford E.B., Tarkowski H.L.* // Polymerization and Polycondensation Processes. Adv. Chem. Ser. 1962. N. 32.
2. *VanderHoff J.W., DiStefano F.V., El-Aasser M.S., OLeary R., Shaffer O.M., Vissoly D.L.* // J. Dispersion Sci. and Technol. 1984. V. 5. N. 34. P. 323.
3. *Baade W., Reichert K.H.* // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. N. 5. P. 505.
4. Громов В.Ф., Османов Т.О., Глазкова И.В., Грицкова И.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1164.
5. *Candau F., Leong Y.S., Fitch R.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. N. 1. P.193.
6. *Baade W., Reichert K.H.* // Macromol. Chem., Rapid Commun., 1986. V. 7. P. 235.
7. Османов Т.О., Громов В.Ф., Хомиковский П.М., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 263.
8. *Vaskova V., Juranicova V., Barton J.* // Makromol. Chem..1991. В. 192. S. P.1339.
9. *Harkins W.D.* The Physical Chemistry of Surface Films. New York: Reinhold. 1952. Ch. 5.
10. *Graillat C., Pichot C., Guyot A., El. Aasser M.S.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. N. 3. P. 427.
11. Кобякова К.О., Громов В.Ф., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 5. № 1.
12. *Kertes A.S., Gutmann H.* // Surface and Colloid Sci. Ed by Matijevic E. N.Y., 1976. V. 8. Ch. 3.
13. *Ruckenstein E., Nagarajan R.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 13491.
14. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.:Физматгиз, 1959. С.457.
15. Шерман Ф. Эмульсии / Под ред. Абрамзона А.А. Л.:Химия, 1979. С. 23.

Formation of Polymer Particles in the Process of Polymerization of Acrylamide in Water-Cyclohexane Emulsions

K. O. Kobyakova, V. F. Gromov, and E. N. Teleshov

Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The disperse composition of acrylamide water solution emulsions in cyclohexane stabilized with sorbitan monostearate is studied along with the composition of polymer dispersions at different stages of conversion. The sizes of drops in the starting monomer emulsions vary from 50 to several micrometers. An analysis of electron micrographs and size distribution curves of the initial emulsions and polymer dispersions suggests that the polymerization begins in drops of the water-monomer phase whose sizes do not exceed 1000. As the polymerization proceeds, large drops undergo fragmentation. As a result, the polymer dispersions contain drops with particles no larger than 2000 - 3000.