

УДК 541.64:542.952:547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ЭМУЛЬСИЯХ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА НАТРИЯ

© 1994 г. В. Ф. Куренков, Е. В. Нуруллина, В. С. Минкин, В. А. Мягченков

Казанский государственный технологический университет

420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 29.09.93 г.

Полярографическим методом изучена радикальная сополимеризация акриламида с малеиновой кислотой в 50%-ных водных растворах ([акриламид] : [малеиновая кислота] = 7 : 3) в присутствии ацетата натрия, диспергированных в толуоле (вода : толуол = 1 : 4 по объему, эмульгатор - сорбита С-20, инициатор - персульфат калия) при 50°C в атмосфере гелия. Зафиксирован экстремальный характер зависимости начальных скоростей расхода акриламида, малеиновой кислоты и общей скорости сополимеризации, а также характеристической вязкости образующихся сополимеров от концентрации ацетата натрия. Состав макромолекул сополимера меняется с изменением концентрации ацетата натрия. Полученные данные объясняны комплексообразованием между ацетатом натрия и макромолекулами с концевыми амидными звеньями, а также изменением конформации макромолекул сополимера в зависимости от содержания ацетата натрия.

Известно [1, 2], что сополимеры акриламида с малеиновой кислотой являются более эффективными по сравнению с полиакриламидом флокулянтами при очистке природных и производственных сточных вод, а также при концентрировании и обезвоживании суспензий каолина. Для получения сополимеров акриламида с малеиновой кислотой перспективной и малоизученной является радикальная сополимеризация в эмульсиях [3, 4]. Этот метод синтеза позволяет использовать концентрированные растворы мономеров, проводить процесс в низковязких средах с легким отводом тепла полимеризации и получать легко концентрируемые латексы путем отгонки воды азеотропной дистилляцией [5, 6]. В целях эффективного управления процессом радикальной сополимеризации в эмульсиях, особого внимания заслуживает введение в систему малых концентраций комплексообразующих агентов [7], и в частности ацетата натрия. Ранее было показано, что добавки ацетата натрия существенно влияют на скорость процесса и молекулярную массу полимеров при полимеризации акриламида в эмульсиях [8 - 10]. Для более полной оценки путей управления процессом синтеза в настоящей работе изучено влияние ацетата натрия на кинетические закономерности радикальной сополимеризации акриламида с малеиновой кислотой в водно-толуольных эмульсиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали акриламид фирмы "Mitsubishi Chem. Ind. Ltd." с $T_{\text{пл}} = 84.5^{\circ}\text{C}$. Персульфат калия квалификации ч. дважды перекри-

сталлизовывали из воды и сушили в вакууме до постоянной массы. В качестве эмульгатора использовали сорбиталь С-20 в виде технического продукта (ГУ 6-14-1030-74). Ацетат натрия перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме до постоянной массы. Тетраметиламмоний бромистый использовали квалификации "для полярографии". Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Гелий применяли "высокой чистоты", водород-электролитический. Остальные реагенты имели квалификацию х. ч. и ч. д. а.

Сополимеризацию проводили в 50%-ных водных растворах мономеров в присутствии ацетата натрия и инициатора - персульфата калия (0.2% в воде), диспергированных механическим перемешиванием в толуольном растворе (вода : толуол = 1 : 4 по объему) эмульгатора сорбита С-20 (2% к толуолу) при 50°C в атмосфере гелия.

После сополимеризации сополимеры высаждали в ацетон, промывали этанолом и сушили в вакууме до постоянной массы. Состав сополимеров определяли по содержанию карбоксильных групп. О значениях молекулярных масс сополимеров \bar{M} судили по характеристической вязкости $[\eta]$. Значения $[\eta]$ определяли с помощью вискозиметра Уббелоде ($d = 0.56$ мм) в 0.5 M NaCl при 25°C.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на импульсном фурье-спектрометре WP-80 фирмы "Bruker-Physik AG". Для записи ЯМР-спектров использовали 30%-ные растворы акриламида и сополимера акриламида с малеиновой кислотой в D_2O .

Кинетические измерения выполняли полярографическим методом, обеспечивавшим возможность одновременного раздельного определения концентрации непрореагировавших мономеров в пробах реакционной смеси. Перед анализом пробу (0.1 см^3) разбавляли в $10 \text{ см}^3 0.05 \text{ M} (\text{CH}_3)_4\text{NBr}$. Стотратное разбавление пробы прекращало сополимеризацию и исключало осложняющее влияние на анализ присутствия сополимера. Перед полярографированием исследуемый раствор освобождали от растворенного кислорода продуванием водородом в течение 10 мин. Анализ проводили с использованием ртутного капающего и насыщенного каломельного электродов на полярографе LP-7 (Чехословакия). Характеристика катода $m = 1.08 \text{ мг/с}$, $t = 5.12 \text{ с}$ (при разомкнутой цепи в воде). Полярограмму малеиновой кислоты записывали в интервале потенциалов $-0.7 \dots -1.0 \text{ В}$, а акриламида $-1.3 \dots -2.0 \text{ В}$. Погрешность определения мономеров в их смесях и в присутствии сополимеров не превышала 2%. Высоту полярограмм относили к массам проб и посредством калибровочного графика находили искомую концентрацию мономеров. На основании кинетических кривых изменения концентрации акриламида и малеиновой кислоты при сополимеризации определяли начальные скорости расхода мономеров v_1 и v_2 соответственно, а также общую скорость сополимеризации $v = v_1 + v_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние добавок ацетата натрия на приведенные скорости расхода каждого мономера, общую скорость сополимеризации (т.е. скорости, отнесенные к их минимальным значениям при выбранных условиях сополимеризации) и значения $[\eta]$ образующихся сополимеров показано на рис. 1. С увеличением концентрации ацетата натрия скорости v_1 , v_2 , v и значения $[\eta]$ для малых концентраций ацетата натрия возрастают, проходят через максимум и затем уменьшаются. Задфиксированное на рис. 1 повышение v_1 (кривая 1) в интервале концентраций ацетата натрия от 0 до 0.5%, очевидно, обусловлено увеличением константы скорости присоединения акриламида к растущей цепи вследствие комплексообразова-

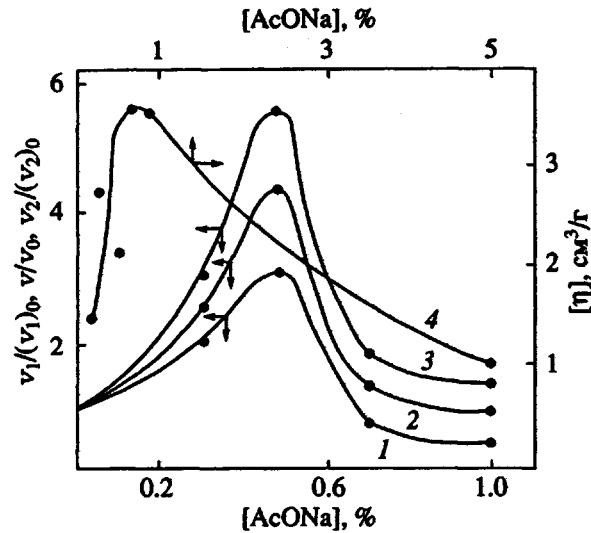
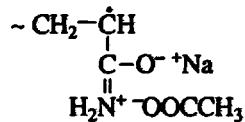


Рис. 1. Зависимости $v_1/(v_1)_0$ (1), v/v_0 (2), $v_2/(v_2)_0$ (3) при сополимеризации и значений $[\eta]$ образующихся сополимеров (4) от концентрации ацетата натрия. $(v_1)_0 = 1 \times 10^{-4}$, $(v_2)_0 = 0.83 \times 10^{-4}$, $v_0 = 1.83 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$.

ния ацетата натрия с макрорадикалом, имеющим на конце амидное звено



Эффект комплексообразования в исследуемой системе подтвержден данными ЯМР-спектроскопии. Спектр ПМР акриламида (рис. 2а) содержит характерные сигналы группы $-\text{CONH}_2$ ($\delta = 6.8 \dots 7.8 \text{ м. д.}$) и группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\delta = 5.7 \dots 6.2 \text{ м. д.}$). В присутствии ацетата натрия (рис. 2б) в спектре сохраняются те же группы сигналов, причем центры мультиплетов группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$ не смещаются (табл. 1). Однако происходит заметное изменение в функционировании электронной системы амидной группы: заторможенное асимметрическое вращение групп NH_2 переходит в практически симметрическое вращение, при этом вращение групп NH_2 или резко замедляется, или происходит в условиях торможения протонного обмена. Об этом свидетельствуют обобщенные

Таблица 1. Характеристика синглетов группы $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$

Исходные вещества	Центры синглета δ , м. д.		Ширина синглета δ , м. д.		Относительный вклад, %	
		⊥		⊥		⊥
Акриламид	6.97	7.59	0.246	0.357	45	55
Акриламид + + ацетат натрия	6.98	7.51	0.467	0.457	50	50

Примечание. || и ⊥ – соответственно синглет NH_2 -протонов в плоскости, параллельной и перпендикулярной плоскости группы $>\text{C}=\text{O}$.

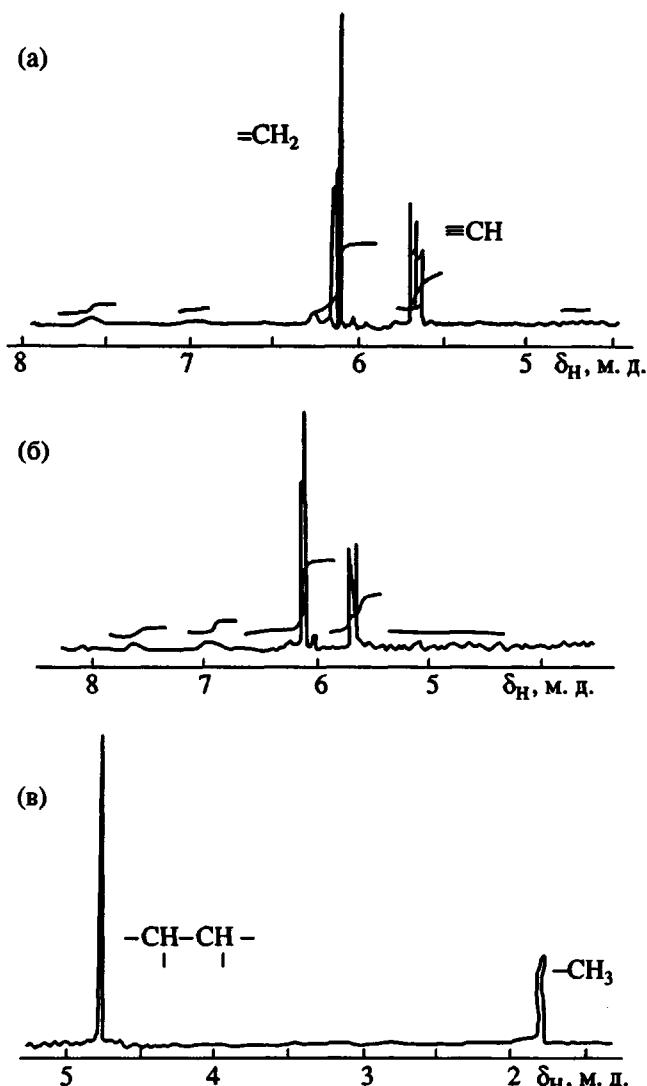


Рис. 2. ЯМР-спектры акриламида (а), акриламида с добавкой ацетата натрия (б), сополимера акриламида с малеиновой кислотой с добавкой ацетата натрия (в) в D₂O.

данные по изменению соотношения ширины сигналов амидной группы в параллельной и перпендикулярной плоскостях (табл. 1).

В спектре сополимера акриламида с малеиновой кислотой с добавкой ацетата натрия в D₂O (рис. 2в) наблюдаются сигналы групп —CH—CH— и группы CH₃ с отрицательным заместителем CH₃COONa. Сигналы группы NH₂ аналогичны спектру акриламида с добавкой ацетата натрия (рис. 2б). Расщепление сигналов от группы NH₂ подтверждает предполагаемый механизм комплексообразования. Наиболее отчетливо это видно из протонного спектра высокого разрешения для акриламида с добавкой ацетата натрия (рис. 3). Изменение конфигурации группы NH₂

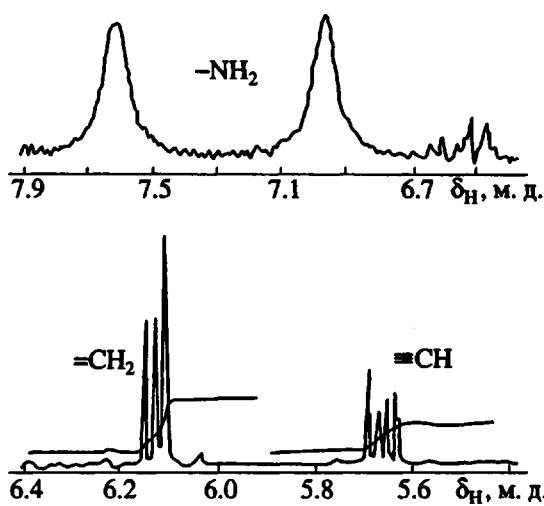


Рис. 3. Фрагменты ЯМР-спектра высокого разрешения акриламида с добавкой ацетата натрия в D₂O.

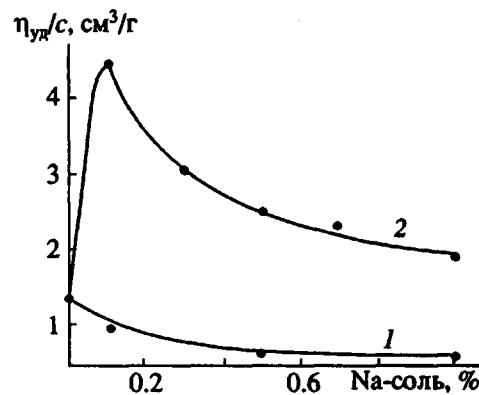


Рис. 4. Зависимость η_{уд}/c (при c = const) от концентрации ацетата натрия (2) и хлорида натрия (1) для сополимера акриламида с малеиновой кислотой. [η] = 1.25 дл/г, содержание звеньев малеиновой кислоты 35%.

относительно группы C=O и уменьшение подвижности этих групп в результате комплексообразования резко меняет скорость протонного обмена и подвижность протонов, что существенно изменяет ширину синглетов и значения сдвигов δ (табл. 1).

Вследствие комплексообразования по приведенной выше схеме положительный заряд атома азота смещает электронную плотность связи C=N к азоту и препятствует сопряжению неспаренного электрона у α-углеродного атома со связью C=N. Локализация неспаренного электрона у α-углеродного атома повышает реакционную способность макрорадикала в актах роста цепи, что приводит к увеличению k_p для акриламида.

Наблюдаемое на рис. 1 (кривая 3) увеличение v_2 с ростом концентрации ацетата натрия при концентрации ацетата натрия менее 0.5% также логично относить к повышению скорости присоединения малеиновой кислоты к растущей цепи вследствие ослабления электростатических эффектов отталкивания между группами $-\text{COO}^-$ макрорадикала с концевым звеном малеиновой кислоты и группами $-\text{COO}^-$ мономера в результате увеличения степени их экранирования ионами Na^+ .

Уменьшение значений v_1 , v_2 и v с увеличением концентрации ацетата натрия более 0.5% (рис. 1) является следствием уменьшения эффективных размеров макромолекулярных клубков сополимера $(\bar{r}^2)^{1/2}$ в результате повышения ионной силы раствора, создаваемой добавками ацетата натрия. Об уменьшении $(\bar{r}^2)^{1/2}$ косвенно судили по снижению значений $\eta_{\text{уд}}/c$ при условии $c = \text{const}$ (рис. 4), поскольку, согласно уравнению Флори, $(\eta_{\text{уд}}/c) \sim (\bar{r}^2)^{1/2}$ [11]. Уменьшение размеров макромолекулярных клубков сополимера с ростом концентрации ацетата натрия способствует уменьшению доступности макрорадикалов для молекул мономера в актах роста цепей, а это приводит к уменьшению значений k_p . Последнее подтверждено наличием симбатной зависимости между размерами клубков полиакриламида и значениями k_p при полимеризации акриламида в водно-органических средах [12]. Таким образом, характер изменения k_p с повышением концентрации акрилата натрия в интервале от 0 до 1% был причиной не только установленного на рис. 1 изменения v_1 , v_2 и v , но и характера изменения средней степени полимеризации сополимера как функции концентрации ацетата натрия, которое зафиксировали по изменению $[\eta]$.

В табл. 2 приведены данные об изменении состава сополимера акриламида с малеиновой кислотой в зависимости от содержания ацетата натрия. Как видно, состав сополимера зависит от концентрации комплексообразователя, однако эта зависимость выражена не столь резко, поскольку при изменении концентрации ацетата натрия характер изменения k_p для акриламида (k_{11}) соответствовал характеру изменения k_p для малеиновой кислоты (k_{22}). Экстремальное изменение содержания звеньев кислоты в сополимере могло быть следствием различия в значениях скоростей полимеризации компонентов, т.е. $v_2 > v_1$ при постоянной концентрации ацетата натрия (рис. 1).

В условиях эксперимента ацетат натрия выполняет двойственную функцию – комплексообразователя и ионной добавки. Представляло также интерес оценить влияние на сополимеризацию акриламида с малеиновой кислотой добавки, которая изменяла бы только ионную силу раствора. По аналогии с LiBr и LiCl , которые не влияли как комплексообразователи на полимериза-

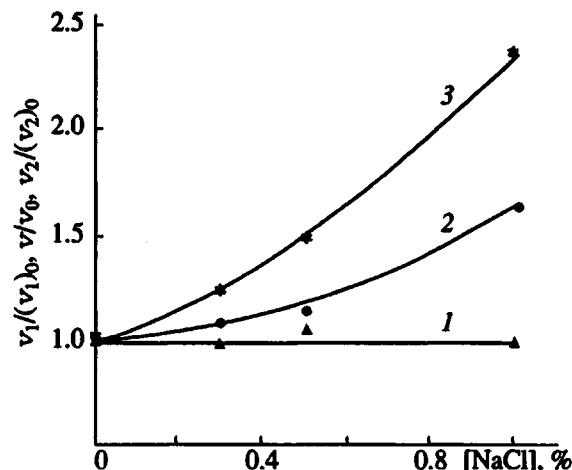


Рис. 5. Зависимость $v_1/(v_1)_0$ (1), v/v_0 (2) и $v_2/(v_2)_0$ (3) при сополимеризации от концентрации хлорида натрия. $(v_1)_0 = 1 \times 10^{-4}$, $(v_2)_0 = 0.83 \times 10^{-4}$, $v_0 = 1.83 \times 10^{-4}$ г/см³ с.

цию акриламида в водных растворах [13], в качестве солевой добавки в настоящей работе использовали NaCl . Влияние концентрации NaCl на v_1 , v_2 и v показано на рис. 5. Как видно, увеличение содержания NaCl не влияет на v_1 (кривая 1), а v_2 растет (кривая 3), вследствие чего v возрастает (кривая 2). При этом характер изменения v_2 от концентрации NaCl не является экстремальным (рис. 5, кривая 3), как в случае с ацетатом натрия (рис. 1, кривая 3). Очевидно, это следствие отсутствия для NaCl функции комплексообразующей добавки и меньшего влияния его по сравнению с ацетатом натрия на эффективные размеры макромолекулярных клубков и поэтому на значения v , что косвенно подтверждают данные рис. 4.

В заключение следует отметить, что, несмотря на осложненный характер сополимеризации акриламида с малеиновой кислотой в эмульсиях, обусловленный двойственной функцией ацетата натрия как комплексообразователя и электролита, а также гетерофазностью и неизоионностью

Таблица 2. Влияние ацетата натрия на характеристики сополимера акриламида с малеиновой кислотой (исходное массовое отношение [акриламид] : [малеиновая кислота] = 7 : 3)

[Ацетат натрия], % (в воде)	Содержание в сополимере, %		
	группы COOH	звеньев малеиновой кислоты	звеньев акриламида
0	4.7	12.2	87.8
0.5	6.2	16.0	84.0
0.7	3.8	9.8	90.2
1.0	3.4	8.8	91.2
5.0	3.6	9.3	90.7

процесса [14], добавки ацетата натрия позволяют эффективно управлять процессом сополимеризации в исследованной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куренков В.Ф., Нуруллина Е.В., Маркина Е.В., Мягченков В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 8. С. 54.
2. А. с. 402530 СССР // Б. И. 1973. № 42. С. 45.
3. Куренков В.Ф., Нуруллина Е.В., Мягченков В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 8. С. 77.
4. Куренков В.Ф., Нуруллина Е.В., Мягченков В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 9. С. 83.
5. Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. // Polym.-Plast. Technol. Eng. 1991. V. 30. № 4. P. 367.
6. Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992.
7. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
8. Boghina C.M., Marinescu N.N., Marinescu M.M., Mindora L., Cinci C., Oprescu C.G., Dimonie M.V. // Iupac Macro 83. Bucharest, 1983. № 1. S. 113.
9. Holtzscherer C., Durand J.-P., Candau F. // Colloid and Polym. Sci. 1987. V. 265. № 12. P. 1067.
10. Куренков В.Ф., Верижникова А.С., Мягченков В.А. // Физикохимия процессов синтеза и свойства полимеров. Горький, 1988. С. 35.
11. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.
12. Gromov V.E., Galperina N.I., Osmanov T.O., Khomikovskii P.M., Abkin A.D. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 6. P. 529.
13. Османов Т.О., Громов В.Ф., Хомиковский П.М., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1766.
14. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.

Emulsion Copolymerization of Acrylamide with Maleinic Acid in the Presence of Sodium Acetate

V. F. Kurenkov, E. V. Nurullina, V. S. Minkin, and V. A. Myagchenkov

Kazan Institute of Chemical Technology, ul. Karla Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

Abstract – Polarography was used to study free-radical copolymerization of acrylamide with maleinic acid ([acrylamide] : [maleinic acid] = 7 : 3) as 50% water solutions emulsified in toluene (water : toluene = 1 : 4, emulsifier – sorbital C-20, initiator – potassium persulphate) in the presence of sodium acetate; $T = 50^\circ\text{C}$, helium atmosphere. Extreme form of the dependencies of initial rates of copolymerization and consumption of acrylamide and maleinic acid and also of intrinsic viscosity of the copolymers formed on the concentration of sodium acetate were found out. The copolymer composition changes with the concentration of sodium acetate. The data obtained are explained both by the formation of a complex between sodium acetate and macromolecules with terminal amide units and by the change of conformations of the copolymer macromolecules depending on the content of sodium acetate.