

УДК 541.64:542.952

ИНВЕРСИОННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ¹

© 1999 г. В. Ф. Куренков, А. Г. Сафин, Е. Э. Черняева, Е. А. Янушкевич

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 18.03.98 г.
Принята в печать 12.10.98 г.

Дилатометрическим методом изучены кинетические закономерности полимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в обратных водно-гептановых эмульсиях в присутствии эмульгатора сорбитана С и водорастворимой инициирующей системы пероксосульфат калия–бисульфит натрия при pH 9 и 60°C. Установлена близость кинетики исследуемого процесса и кинетики полимеризации в растворе. Отмечено, что начальная скорость полимеризации и ММ полимеров симбатно и экстремально изменяются (максимум при концентрации эмульгатора 4% в гептане) с ростом концентрации эмульгатора, повышаются с увеличением концентрации мономера и температуры, а также антибатно изменяются с ростом концентрации инициатора.

В последние годы все большее внимание привлекают водорастворимые полимеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (Н-АМС) и ее солей, которые обладают комплексом таких важных свойств, как загущающая, флокулирующая и диспергирующая способность, солестойкость и термостойкость, что обеспечивает эффективное применение полимеров при бурении скважин, нефтедобыче и очистке природных и промышленных сточных вод [1, 2]. В связи с этим большое значение приобретает разработка методов направленного синтеза указанных полимеров. Одним из таких перспективных и малоизученных методов является радикальная полимеризация водорастворимых мономеров в обратных эмульсиях [3, 4]. При этом возможно получение высокомолекулярных полимеров с большими скоростями, легкое удаление выделяющегося при полимеризации тепла, проведение реакции в маловязких средах (вязкий водный раствор мономерно-полимерной смеси является внутренней фазой), использование концентрированных растворов мономеров и получение латексов, которые легко концентрируются путем азеотропной дистillationи и хорошо растворяются в воде. В связи с этим в настоящей работе изучены основные закономер-

ности инверсионной эмульсионной полимеризации натриевой соли Н-АМС (Na-АМС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика основных используемых веществ аналогична описанным в работе [5]. Н-АМС применяли с $T_{пл} = 185^{\circ}\text{C}$ после перекристаллизации из уксусной кислоты. Сорбитан С (сорбитанмоностеарат-о-ксилол общего формулы $C_{24}H_{46}O_6C_8H_{10}$) использовали фирмы "Atlas Power Co." с $T_{пл} = 25^{\circ}\text{C}$. Гептан применяли нормальный "эталонный" (ГОСТ 25828-83), гелий – "высокой чистоты".

Полимеризацию проводили в концентрированных водных растворах Na-АМС (10–30%), диспергированных механическим перемешиванием в гептановом растворе (вода : гептан = 1 : 4 по объему) эмульгатора обратных эмульсий сорбитана С с гидрофильно-лиофильным балансом, равным 4.7 в атмосфере гелия при pH 9 и 60°C. Органическим растворителем служил гептан, образующий азеотропную смесь с водой и не растворяющий мономер и полимер. Полимеризацию инициировали водорастворимой редокс-системой пероксосульфат калия (ПСК)-бисульфит натрия (БН). Во всех случаях концентрации Na-АМС, ПСК и БН указаны в воде, а эмульгатора – в гептане. Для эффективного инициирования системой ПСК-БН, которое проявляется в щелочной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда исследований в области фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации (грант 97-0-9.4-59).

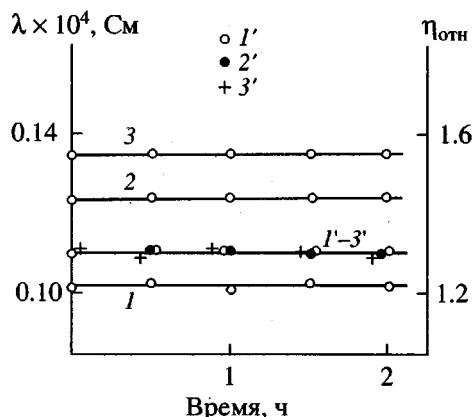


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ (1-3) и электрической проводимости λ (1'-3') реакционной смеси от времени при полимеризации Na-АМС для различных концентраций эмульгатора. $[\mathcal{E}] = 2 (1, 1'), 4 (2, 2'), 6\% (3, 3')$. $[\text{Na-AMC}] = 0.723 \text{ моль/л}$.

среде [6], полимеризацию проводили при pH 9 (установлен добавлением NaOH) с использованием малых концентраций БН (5.2×10^{-3} моль/л) и при постоянном мольном отношении ПСК : БН = 1.4 : 1. Это обеспечивало также неизменность скорости инициирования при варьировании концентрации ионогенного мономера, так как скорость распада ПСК в щелочных средах не зависит от ионной силы раствора [7]. Поддержание pH 9 предотвращало также гидролиз Na-АМС [2].

Для полимеризации использовали стеклянный реактор, снабженный рубашкой для терmostатирования, обратным холодильником, электромеханической мешалкой, термометром и приспособлением для продувки инертного газа и отбора проб для анализа.

Кинетические измерения выполняли в дилатометрах объемом 30 см^3 , снабженных магнитными мешалками (скорость вращения 450–500 об/мин). Для проведения полимеризации в стеклянном стакане растворяли в воде H-АМС и нейтрализовали ее при перемешивании и охлаждении 20%-ным раствором NaOH до pH 9 (контролировали pH-милливольтметром pH-121). Приготовленный раствор помещали в герметичный сосуд с самозатягивающейся каучуковой пробкой и барботировали через раствор гелий в течение 15 мин. Затем к раствору мономера добавляли водные растворы БН и ПСК и загружали полученный раствор с помощью шприца в дилатометр и термостатировали при 60°C . Конверсию рассчитывали по формуле

$$x = [\Delta V/(VK)] \times 100\%,$$

где V и ΔV – соответственно начальный объем реакционного раствора в дилатометре и его изменение во времени, K – фактор контракции при температуре полимеризации.

Вязкость реакционной смеси измеряли в вискозиметре ВПЖ-3 ($d_k = 0.56 \text{ мм}$), а электрическую проводимость – на тераомметре Е6-13А с использованием платиновых электродов, которые погружали в реакционный сосуд.

Размер частиц эмульсии определяли методом светорассеяния [8] с помощью прибора "Specol-10" (Германия). Возможность применения этого метода для проб эмульсий (0.2 см^3), разбавляемых водой (в 50 см^3), обусловлена их оптической непрозрачностью и стабильностью.

Полимеры очищали переосаждением из водных растворов в ацетон и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Выход полимера определяли гравиметрическим методом, а его молекулярную массу M_η – вискозиметрическим методом, используя соотношение $[\eta] = 1.95 \times 10^{-5} M_\eta^{0.83}$ ($[\eta]$ – в дл/г) [9]. Значения $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Уббелоде с $d_k = 0.56 \text{ мм}$ в 0.5 моль/л растворе NaCl при 25°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально был оценен тип эмульсии при полимеризации Na-АМС для различных концентраций эмульгатора сорбитана С. На рис. 1 приведены кривые изменения относительной вязкости $\eta_{\text{отн}}$ (кривые 1-3) и электрической проводимости λ (кривые 1'-3') реакционной смеси в ходе полимеризации. Видно, что значения $\eta_{\text{отн}}$ увеличиваются с ростом концентрации эмульгатора и не изменяются в ходе полимеризации. Последнее обстоятельство свидетельствует о протекании полимеризации в обратной эмульсии ("вода в масле"), когда вязкий водный раствор мономерно-полимерной смеси является внутренней фазой. Приведенные на рис. 1 значения λ реакционной смеси близки значениям λ для гептана ($2 \times 10^{-12} \text{ См}$), что также подтверждает обратный тип эмульсии в исследуемой системе, когда непрерывной фазой является гептановый раствор эмульгатора. Согласно данным рис. 1, значения λ во всех случаях не менялись в процессе полимеризации, что указывает на неизменность типа эмульсии с увеличением конверсии. Обратный тип исходной эмульсии и образующегося латекса был также зафиксирован слиянием капель эмульсии (латекса) с гептаном и отсутствием слияния их с водой [10].

Как известно [11], при эмульсионной полимеризации скорость процесса и ММ полимера зависят от

числа частиц эмульсии N , а N определяется концентрацией эмульгатора (\mathcal{E}) и инициатора (\mathcal{I})

$$N \sim [\mathcal{E}][\mathcal{I}]$$

Поэтому для суждения об особенностях эмульсионной полимеризации в исследуемой системе проводили дисперсионный анализ частиц эмульсии методом светорассеяния [8]. Результаты измерений размера частиц приведены в табл. 1. Согласно представленным данным, средний размер частиц, полученных при различных концентрациях эмульгатора и инициатора, колебался в узком интервале 128–208 нм. В ходе полимеризации средний размер частиц несколько уменьшался и находился в пределах 128–171 нм. Сравнительно небольшое различие в средних размерах частиц исходной эмульсии и латекса свидетельствуют о протекании полимеризации Na-AMC в присутствии водорастворимой инициирующей системы ПСК-БН в одной фазе – в истинном водном растворе мономера. Протеканием полимеризации в гептановой фазе можно пренебречь ввиду очень низкой растворимости Na-AMC в гептане (<0.1% при температуре кипения гептана 98°C [2]), а также небольшой его коллоидной растворимости, которая характерна для полярных мономеров [11].

На основании полученной информации о размере частиц рассчитывали число частиц N по формуле

$$N = V_b / (\pi/6)d^3,$$

где V_b – объем водной фазы, d – средний диаметр частиц.

Для выяснения характера зависимости N от концентрации эмульгатора и инициатора ПСКстроили билогарифмические зависимости

$$\lg N = f(\lg [\mathcal{E}]) \quad \text{и} \quad \lg N = f(\lg [\mathcal{I}])$$

Согласно данным рис. 2, значения N симбатно возрастают с увеличением концентрации эмульгатора (прямая 1) и инициатора (прямая 2). Линейность представленных на рис. 2 зависимостей позволила определить порядки изменения N от концентрации эмульгатора и инициатора. В результате было получено соотношение

$$N \sim [\mathcal{E}]^{0.7}[\mathcal{I}]^{0.5}$$

Следует отметить, что при полимеризации другого ионогенного мономера – натриевой соли *n*-стиролсульфокислоты в обратных эмульсиях отмечен более высокий порядок зависимости N от концентрации эмульгатора [12], однако приме-

Таблица 1. Размер частиц при инверсионной эмульсионной полимеризации Na-AMC. $[\text{Na-AMC}] = 0.723 \text{ моль/л}$

[\mathcal{E}], % в гептане	[ПСК], % в воде	Время, ч	Конверсия, %	Размер частиц d , нм
2	0.20	0	0	208
		2	67	128
3	0.20	0	0	203
		2	–	164
5	0.20	0	0	172
		2	–	151
6	0.20	0	0	168
		2	33	150
7	0.20	0	0	159
		2	52	146
8	0.20	0	0	155
		2	–	153
2	0.27	0	0	185
		2	–	178
2	0.34	0	0	171
		2	93	175
2	0.40	0	0	170
		2	–	170

нение при этом маслорастворимого инициатора обусловливало более сложное протекание эмульсионной полимеризации [4] по сравнению с использованием водорастворимых инициаторов.

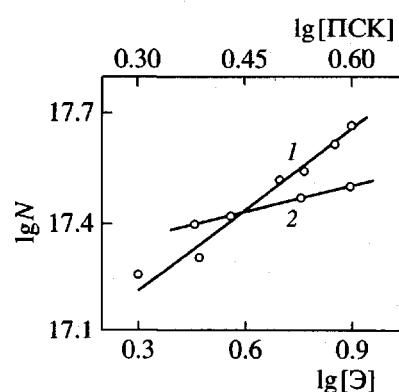


Рис. 2. Зависимость числа частиц эмульсии N от концентрации эмульгатора (1) и инициатора ПСК (2). $[\text{Na-AMC}] = 0.723 \text{ моль/л}, T = 50^\circ\text{C}$.

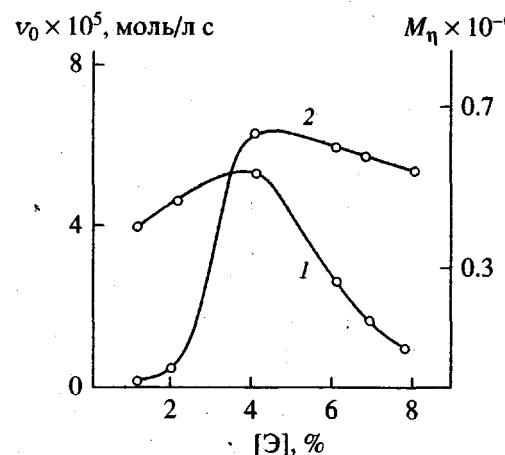


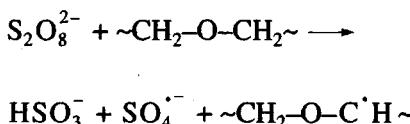
Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации Na-АМС v_0 (1) и M_n (2) от концентрации эмульгатора. $[Na\text{-AMC}] = 0.965$ моль/л, $[E] = 4\%$.

Оценку влияния эмульгатора на скорость полимеризации Na-АМС и ММ образующихся полимеров проводили в интервале концентрации эмульгатора 1–8% при сохранении постоянными остальных условий эксперимента. Кинетическая информация о процессе была получена по данным дилатометрии. Начальные участки кинетических кривых полимеризации во всех случаях являлись линейными и по тангенсу угла их наклона определяли начальную скорость полимеризации v_0 при малых конверсиях ($x < 3\%$). Значения v_0 в зависимости от концентрации эмульгатора приведены на рис. 3. Видно, что зависимость $v_0 = f([E])$ является экстремальной (кривая 1) и хорошо согласуется с литературными данными для инверсионной эмульсионной полимеризации других водорастворимых мономеров в присутствии маслорастворимых инициаторов [4], но в отличие от них на рис. 3 отмечено симбатное изменение M_n (кривая 2) с изменением v_0 (кривая 1). Подобная зави-

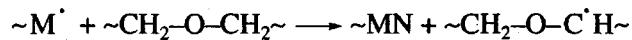
Таблица 2. Параметры инверсионной эмульсионной полимеризации Na-АМС при различных концентрациях инициатора ПСК

[ПСК]		$v_0 \times 10^4$, моль/л с	Выход, %	$[\eta]$, см ³ /г	$M_n \times 10^{-5}$
%	моль/л				
0.29	0.0086	0.62	51	121	5.0
0.32	0.0117	0.77	63	52	2.0
0.40	0.0148	0.87	74	43	1.0
0.46	0.0172	1.09	84	11	0.3

симость наблюдается также при сополимеризации Na-АМС с акриламидом в условиях, идентичных настоящей работе [13]. Увеличение v_0 с ростом концентрации эмульгатора (восходящая ветвь кривой 1), очевидно, связано с усилением взаимодействий инициатора ПСК с молекулами эмульгатора по схеме



Зафиксированное на рис. 3 одновременное с v_0 увеличение M_n с повышением концентрации эмульгатора (восходящая ветвь кривой 2) является характерным для эмульсионной полимеризации. В нашем случае это могло быть следствием уменьшения числа активных центров полимеризации по причине рекомбинации радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, и радикалов, образовавшихся в результате передачи цепи на молекулы эмульгатора. Согласно данным рис. 3, при дальнейшем повышении концентрации эмульгатора наблюдалось уменьшением v_0 и M_n (нисходящие ветви кривых 1 и 2). Очевидно, это следствие увеличения адсорбционной насыщенности эмульсионных слоев на границе раздела фаз, что могло усиливать влияние реакций передачи цепи на молекулы эмульгатора по схеме



На основании данных рис. 3 была определена оптимальная величина $[E] = 4\%$, при которой достигаются в условиях эксперимента наибольшие значения v_0 и M_n .

Влияние концентрации инициатора на полимеризацию Na-АМС оценивали в интервале $[ПСК] = 0.23\text{--}0.46\%$ при неизменных остальных условиях эксперимента. Из табл. 2 следует, что с увеличением концентрации инициатора значения v_0 и выхода полимера возрастают, а M_n уменьшается. Эти данные отвечают общим закономерностям радикальной полимеризации.

Изучение влияния концентрации мономера на полимеризацию проводили в интервале $[Na\text{-AMC}] = 10\text{--}30\%$ при фиксированных остальных условиях. Как видно из рис. 4, с ростом концентрации мономера происходит увеличение v_0 (прямая 1). Значения M_n полимеров при этом изменяются симбатно (рис. 5, кривая 1) изменению v_0 (рис. 4, прямая 1), что согласуется с общими закономерностями радикальной полимеризации.

Для установления уравнения общей скорости полимеризации Na-АМС в обратных эмульсиях определяли порядки реакции по мономеру и инициатору по данным рис. 4. В результате было получено эмпирическое уравнение общей скорости полимеризации в исследуемой системе, которое имеет вид

$$-d[M]/dt = k_p[M]^{2.93}[\text{ПСК}]^{0.54},$$

где k_p – константа скорости полимеризации. В приведенном уравнении порядки реакций по мономеру и инициатору хорошо согласуются с найденными при полимеризации Na-АМС [14] и К-АМС [5] в концентрированных водных растворах. Повышенная по сравнению с классическими системами величина порядка по мономеру, как показано в работе [5], обусловлена влиянием вязкости реакционной смеси при полимеризации в концентрированных водных растворах. Это было подтверждено опытами по полимеризации К-АМС в малоконцентрированных водных растворах с добавлением полимера [5].

Изучение кинетики полимеризации Na-АМС в обратных эмульсиях при 40–60°C было проведено в условиях постоянства концентраций всех компонентов реакционной смеси. Была установлена линейная зависимость $\lg v_0$ от $1/T$, которая соответствует эффективной энергии активации общей скорости полимеризации 46.7 кДж/моль. Эта величина хорошо согласуется с данными полимеризации Na-АМС в водных растворах (40.9 кДж/моль) [14]. Измерения M_n показали, что с ростом температуры она изменяется симбатно изменению v_0 (рис. 5, кривая 2). Наблюдаемое повышение M_n с увеличением температуры, очевидно, может быть связано с изменением реакционной способности ионогенного мономера. С ростом температуры понижалась степень ионизации ионогенных групп мономера и макрорадикала. Поэтому происходило уменьшение электростатических отталкиваний заряженных групп в цепях макромолекул, что сокращало их линейные размеры. Экспериментально это было подтверждено в работе [5] по изменению с температурой приведенной вязкости растворов поли-К-АМС. По этой же причине с ростом температуры понижалось электростатическое отталкивание в актах роста цепей, что способствовало наблюдаемому увеличению v_0 и M_n с повышением температуры.

Совокупность приведенных данных позволяет отметить, что инверсионная эмульсионная полимеризация Na-АМС в присутствии водорастворимой инициирующей системы ПСК-БН в кинетическом отношении подобна полимеризации в рас-

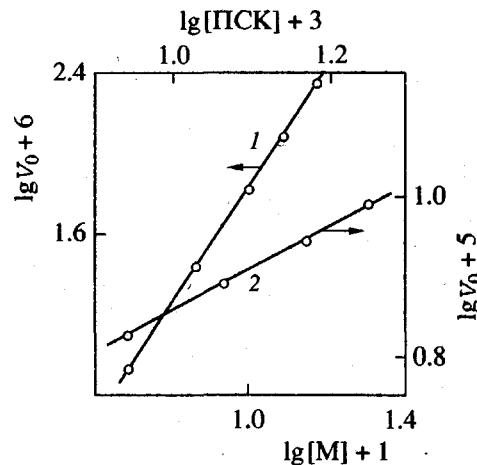


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации Na-АМС v_0 от концентрации мономера (1) и инициатора ПСК (2). $[\mathcal{E}] = 2\%$. 1 – [ПСК] = 1.48×10^{-3} моль/л, 2 – [Na-АМС] = 0.965 моль/л.

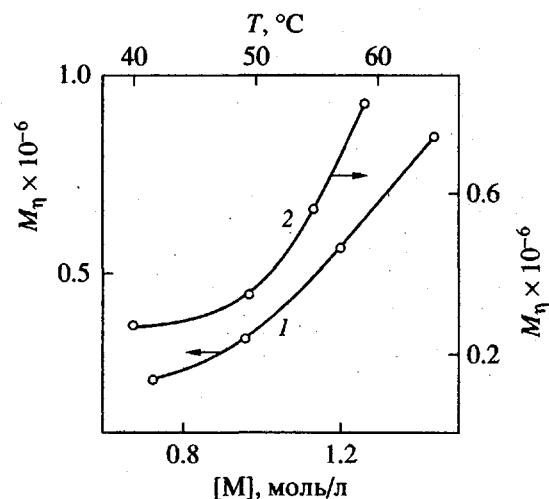


Рис. 5. Зависимость M_n от концентрации Na-АМС (1) и температуры (2) при $[\mathcal{E}] = 2\%$ и [ПСК] = 1.48×10^{-3} моль/л. 1 – температура полимеризации 60°C, 2 – [Na-АМС] = 1.206 моль/л.

твре, но осложняется влиянием на процесс эмульгатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лисовцев В.В., Ростокин Г.А., Куликова А.Е. // Химическая промышленность. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М.: НИИТЭХим, 1984. С. 1.
- 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid Monomer. Wickliffe, Ohio, U.S.A.: The Lubrisol Corporation, 1994. Р. 1.
- Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992.

4. Сошилина К.О., Громов В.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1228.
5. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1749.
6. Холоднова Л.В., Павлюченко В.Н., Алексеева З.М., Андреева А.И. // Каталитические и инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1984. С. 9.
7. Kolthoff T.M., Miller I.K. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 3055.
8. Слоним И.Я. // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. № 1. С. 98.
9. Fisher L.W., Socher A.R., Tan J.S. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 949.
10. Фролов Ю.Г., Горский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. С. 11.
11. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976.
12. Vanderhoff J.W., Bradford E.B., Tarkowski H.L., Shaffer J.B., Wiley R.M. // Adv. Chem. Ser. 1962. V. 32. P. 32.
13. Шипова Л.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: Казанский гос. технол. ун-т, 1998.
14. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 12. С. 2030.

Inversion Emulsion Polymerization of Sodium 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonate

V. F. Kurenkov, A. G. Safin, E. E. Chernyaeva, and E. A. Yanushkevich

*Kazan State Technological University,
ul. Karla Marksа 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia*

Abstract—The kinetic laws of polymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate carried out at pH 9 and 60°C in the inverse water-heptane emulsions in the presence of emulsifier (sorbitan C) and water-soluble initiating system (potassium persulfate–sodium bisulfite) were studied by dilatometry. It was shown that the kinetics of the process under study is similar to the kinetics of solution polymerization. It was demonstrated that the initial rate of polymerization and the molecular mass of the polymer change in a cymbate manner with an increase in the emulsifier concentration. The kinetic curves show maxima when the emulsifier concentration in heptane achieves 4%. The said parameters increase with the increasing monomer concentration and temperature, while an increase in the initiator concentration causes these parameters to change in opposite directions.