

УДК 541.64:547.39

© 1991 г. Л. Л. Ступенькова, Т. А. Байбурдов, В. Ф. Громов,
Э. Н. Телешов

ИНВЕРСИОННАЯ СУСПЕНЗИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА

Методом термометрии исследовано влияние концентрации акриламида, инициатора — персульфата калия, эмульгатора — оксиэтилированного ангидросорбитстеарата и соотношения фаз вода — толуол на кинетические закономерности инверсионной суспензионной полимеризации акриламида. Установлено, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера, инициатора и эмульгатора в степени 1,28, 0,45 и —0,44 соответственно. Эффективная энергия активации в интервале температур 35–55° составляет 47 кДж/моль, относительная константа скорости передачи цепи через молекулы эмульгатора составляет $7 \cdot 10^{-4}$.

Хорошо известно, что высокомолекулярные водорастворимые полимеры акриламида обладают важными эксплуатационными свойствами и могут применяться в различных отраслях народного хозяйства. Один из наиболее удобных способов синтеза таких полимеров — полимеризация в гетерогенных системах, в частности эмульсионная и суспензионная полимеризация.

При проведении реакции в гетерогенных системах, состоящих из водного раствора акриламида и органического растворителя, не смешивающегося с водой, в зависимости от природы эмульгатора, а также некоторых других факторов может протекать либо эмульсионная полимеризация в обратных эмульсиях, когда водный раствор акриламида диспергирован в непрерывной органической фазе, либо инверсионная суспензионная полимеризация. В последнем случае исходная обратная эмульсия водного раствора акриламида в органическом растворителе уже на ранних стадиях реакции обращается в прямую эмульсию, в которой продолжается процесс полимеризации. По мере увеличения выхода полимера вязкость такой системы возрастает, но при достижении определенной конверсии реакционная смесь претерпевает новое обращение: вязкая система разбивается на мелкие частицы набухшего в воде полимера (содержащие непрореагировавший мономер), и выделяется органическая фаза.

Таким образом, в ходе процесса исходная обратная эмульсия в результате двукратного обращения превращается в суспензионную систему, в которой непрерывной фазой является органический растворитель. Такая ситуация реализуется, в частности, при полимеризации водного раствора акриламида, диспергированного в уайт-спирите в присутствии в качестве эмульгатора оксиэтилированных понилфенола или стеариновой кислоты [1].

Ранее нами были изучены некоторые аспекты полимеризации акриламида в водном растворе, диспергированном в толуоле в присутствии оксиэтилированного ангидросорбитстеарата (Сорбиталь С-20), также протекающей по суспензионному инверсионному механизму [2]. Основное внимание было уделено выяснению влияния соотношения фаз вода : масло (В : М) и температуры на тип исходной эмульсии и образующейся полимерной системы. С помощью кондуктометрических и вискозиметрических измерений установлено, что при весовом соотношении фаз В:М $\geq 0,2$ при комнатной температуре исходная эмульсия 50%-ного водного раствора акриламида в толуоле (при содержании эмульгатора 1 вес.% к

органической фазе) является прямой и лишь при $V:M < 0,2$ в этих условиях образуется обратная эмульсия. При постоянном соотношении фаз повышение температуры способствует переходу обратной эмульсии в прямую. Так, при $V:M = 0,2$ переход обратной эмульсии в прямую наблюдается уже при 24° , а при $V:M = 0,15$ обращение фаз происходит при 32° , в системе с $V:M = 0,14$ — при температуре $\sim 40^\circ$, а в системе с соотношением фаз $V:M = 0,13$ обратная эмульсия существует вплоть до 80° .

Адиабатическая полимеризация акриламида, начинающаяся при температуре $35-45^\circ$ в прямых эмульсиях (при $V:M \geq 0,2$), при достижении приблизительно 30–40%-ной конверсии (температура реакционной смеси при этом достигает $56-58^\circ$) сопровождается обращением фаз и переходом эмульсионной системы в суспензионную. Другая ситуация наблюдается при соотношении фаз в реакционной системе $V:M = 0,11$. В этом случае полимеризация начинается в обратной эмульсии, тип которой не изменяется и в ходе процесса. В результате полимеризации в этой системе образуется латекс.

В литературе имеется достаточное количество работ, в которых изучены кинетические характеристики процесса эмульсионной полимеризации акриламида, протекающего в обратных эмульсиях [3–6]. В то же время данные о кинетике его суспензионной полимеризации можно найти в основном лишь в патентах. В связи с этим в данной работе исследовано влияние различных параметров процесса на кинетические особенности адиабатической полимеризации акриламида в водном растворе, диспергированном в толуоле в присутствии Сорбитала С-20.

Использовали перекристаллизованный акриламид со следующими характеристиками: $T_{пл} = 84,5^\circ$, содержание двойных связей 99,0%, меди и железа (по данным атомно-адсорбционной спектрометрии) не более $0,2 \cdot 10^{-4}\%$. Применяли толуол квалификации х.ч. Персульфат калия, метабисульфит натрия использовали квалификации ч.д.а. Сорбиталь С-20 применяли без дополнительной очистки. Применяли бидистиллированную воду, освобожденную от растворенных кислорода и углекислого газа длительным кипячением. Использовали азот с чистотой 99,995%.

Полимеризацию проводили в специальном сосуде Дьюара емкостью 150 см³, снабженном мешалкой, барботером для продувки азотом. Изменение температуры в реакционной системе фиксировали по показаниям потенциометра КСП-4, датчиком служила хромель-копелевая термopapa. Водные растворы акриламида, $K_2S_2O_8$ и $Na_2S_2O_3$ освобождали от кислорода, продувая азотом в течение 30 мин.

Перед началом полимеризации раствор эмульгатора в толуоле нагревали на водяной бане до требуемой температуры и переносили в сосуд Дьюара. После продувки азотом в течение 30 мин при перемешивании вводили раствор акриламида, предварительно нагретый до необходимой температуры. Полученную эмульсию продували азотом 30 мин и затем вводили растворы персульфата и метабисульфита. Начальная температура в опытах составляла 40° . После полимеризации в течение 2 ч полученную суспензию полимера отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом и сушили до постоянного веса.

Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0,54 мм при 25° . ММ полимера рассчитывали по уравнению $[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,77}$.

В работе изучена зависимость общей скорости полимеризации акриламида в адиабатических условиях и ММ образующихся полимеров от концентрации мономера, инициатора и эмульгатора, а также от соотношения фаз $V:M$. О скорости полимеризации судили по изменению температуры реакционной смеси в ходе процесса. Известно, что для адиабатической полимеризации в системе с постоянной теплоемкостью наблюдается линейная связь между увеличением температуры реакционной смеси и количеством запolyмеризовавшегося мономера [7–9]. Таким образом, если полагать, что теплоемкость акриламида практически не отличается от теплоемкости полиакриламида (а в первом приближении это действительно так), то кинетическая кривая изменения температуры реакционной смеси эквивалентна кинетической кривой изменения выхода полимера. Важно отметить, что полимеризация акриламида в водном растворе сопровождается выделением большого количества тепла (теплота полимеризации акриламида в воде составляет $81,7$ кДж/моль [10]), поэтому термометрический метод определения скорости полимеризации этого мономера является достаточно точным.

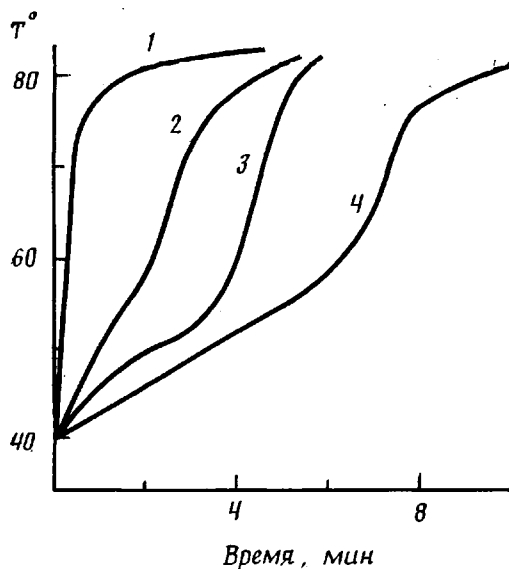


Рис. 1. Зависимость температуры реакционной системы от продолжительности полимеризации акриламида (А). $[A]=7,04$ моль/л; $[Na_2S_2O_5]=3,29 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[C-20]=1$ вес.% к толуолу; В:М=1:4, $[K_2S_2O_8] \cdot 10^4=6,29$ (1); 4,62 (2); 2,31 (3) и 1,16 моль/л (4)

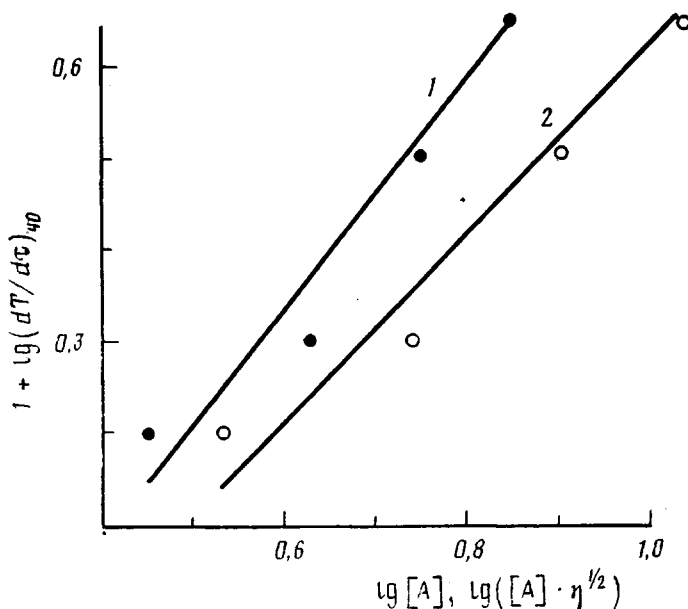


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации акриламида от концентрации мономера: $[K_2S_2O_8]=1,20 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[Na_2S_2O_5]=8,55 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[C-20]=1$ вес.% к толуолу; В:М=1:4. Пояснения в тексте

На рис. 1 приведены типичные термограммы инверсионной суспензионной полимеризации акриламида. Температура реакционной смеси в процессе полимеризации достигает 84° , что соответствует температуре кипения азеотропной смеси вода — толуол. При начальной температуре 40° и концентрации мономера в водной фазе 50 вес. % при достижении температуры кипения азеотропной смеси выход полимера составляет более 80%. Характерно, что на кривой изменения температуры во времени отсутствуют какие-либо заметные перегибы в момент обращения фаз, т. е. при переходе от системы, где непрерывной является водная фаза, к суспензионной системе с органической непрерывной фазой. Такое поведение, очевидно, свидетельствует о том, что в обоих случаях (а именно до

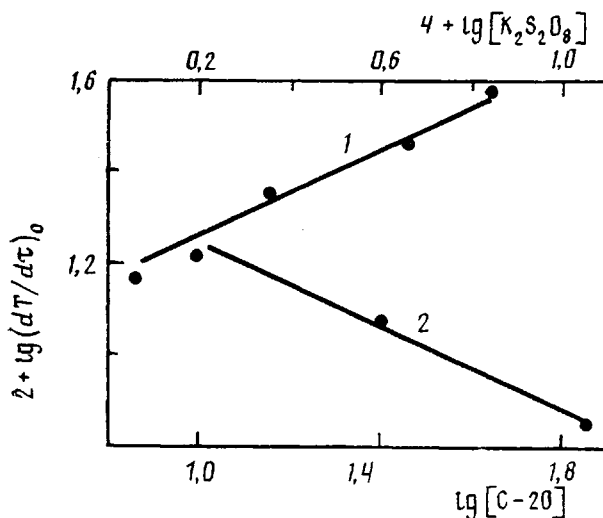


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации акриламида от концентрации $K_2S_2O_8$ (1) и C-20 (2) при В:М=1:4. 1: $[A]=7,04$ моль/л; $[Na_2S_2O_5]=3,29 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[C-20]=1$ вес.% к толуолу; 2: $[A]=7,04$ моль/л; $[K_2S_2O_8]=2,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Na_2S_2O_5]=3,29 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации акриламида от соотношения фаз при $[A]=7,04$ моль/л. 1: $[K_2S_2O_8]=1,83 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[Na_2S_2O_5]=1,30 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[C-20]=5$ вес.% к толуолу; 2: $[K_2S_2O_8]=1,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[Na_2S_2O_5]=8,68 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[C-20]=1$ вес.% к толуолу; 3: $[K_2S_2O_8]=2,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[Na_2S_2O_5]=3,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[C-20]=1$ вес.% к толуолу. (V_a — объем водной фазы, V_o — объем органической фазы)

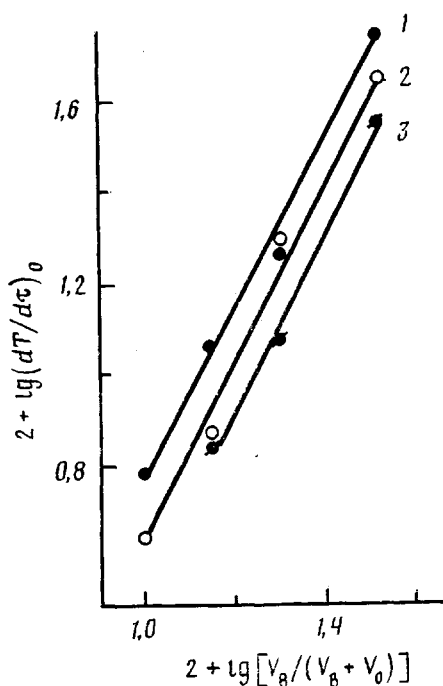


Рис. 4

и после обращения фаз) реакция полимеризации протекает в водном растворе. За скорость полимеризации при определенной начальной температуре реакции принимали величину dT/dt , определяемую по наклону начального линейного участка термограммы. Обработку экспериментальных данных по адиабатической полимеризации проводили по методике, приведенной в работах [7–9].

Как следует из рис. 2, начальная скорость полимеризации при 40° пропорциональна концентрации акриламида в степени 1,28. Для объяснения такого порядка реакции по мономеру следует иметь в виду, что интервал концентраций акриламида в водном растворе, при котором была изучена зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера, достаточно широк — от 20 до 50 вес.% (2,82–7,04 моль/л). Введение такого большого количества акриламида в воду отражается на вязкости водного раствора, в котором и протекает полимеризация. Если принимать во внимание этот факт, а также учесть влияние вязкости реакционной

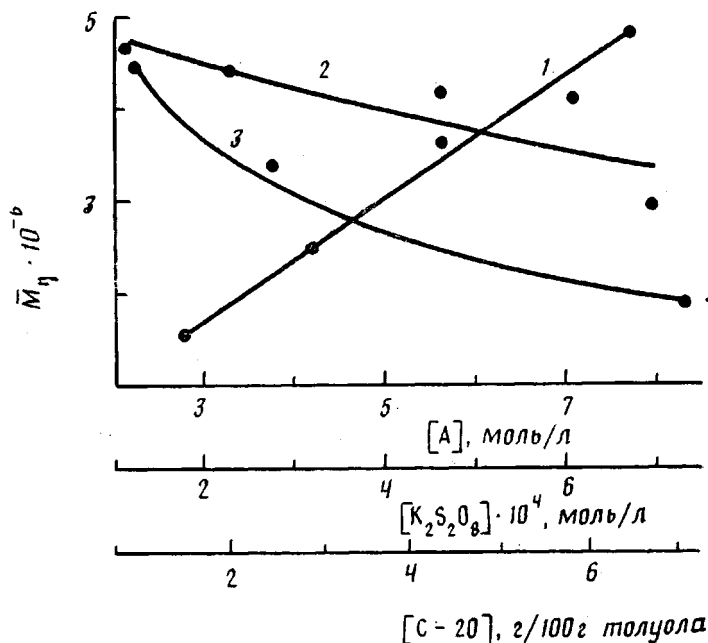


Рис. 5. Зависимость ММ полиакриламида от концентрации акриламида (1), $K_2S_2O_8$ (2) и C-20 (3). Условия аналогичны условиям, приведенным на рис. 2 и 3

системы на скорость реакции обрыва цепей, можно легко показать, что при одинаковой вязкости водного раствора порядок реакции по мономеру составил бы 1,0 (рис. 2, кривая 2).

На рис. 3 приведены данные, характеризующие порядок реакции полимеризации по инициатору и эмульгатору. Согласно этим данным, скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,45 и концентрации эмульгатора в степени $-0,44$. Наблюдаемый порядок реакции по инициатору (близкий к 0,5) свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущих полимерных цепей и характерен для полимеризации акриламида в водном растворе [9]. Порядок реакции по эмульгатору в данной системе значительно отличается от аналогичного параметра в случае прямой эмульсионной полимеризации, при которой он, как правило, составляет 0,6. В литературе имеются противоречивые данные относительно порядка реакции по эмульгатору при полимеризации акриламида в обратных эмульсиях: величина показателя степени при концентрации эмульгатора в уравнении для скорости процесса по данным различных работ изменяется от 1,0 до $-0,55$ [3–6]. В настоящее время трудно дать объяснение наблюдаемого нами порядка по эмульгатору. Можно думать, что, как и в работе [3], такое изменение скорости реакции с изменением концентрации эмульгатора в определенной степени связано с изменением качества растворителя, в котором растворяется некоторое количество эмульгатора.

Увеличение соотношения фаз В:М при сохранении постоянными концентраций мономера, инициатора и эмульгатора в этих фазах сопровождается заметным возрастанием скорости тепловыделения в процессе полимеризации. Из данных рис. 4 следует, что скорость полимеризации пропорциональна величине соотношения фаз в степени 1,80. В данном случае следует иметь в виду, что увеличение содержания водной фазы приводит к росту общего количества мономера в реакционной смеси, с одной стороны, и к уменьшению количества эмульгатора, с другой. Увеличение общего количества мономера в реакционной смеси приводит к увеличению общего количества тепла, выделяющегося в процессе полимеризации, а следовательно, и к возрастанию скорости полимеризации. С другой стороны, увеличение соотношения В:М сопровождается уменьшением кон-

центрации эмульгатора в общей реакционной смеси и в соответствии с данными рис. 3 возрастанием скорости реакции. Следовательно, можно предположить, что изменение скорости полимеризации при изменении соотношения фаз В:М связано главным образом с изменением общего количества мономера и эмульгатора в реакционной смеси.

Повышение начальной температуры полимеризации, естественно, сопровождается увеличением скорости процесса. Общая энергия активации, измеренная в интервале температур 35–55°, составляет 47 кДж/моль. Полученное значение хорошо совпадает с энергией активации полимеризации акриламида в обратных эмульсиях.

Как и при обычной радикальной полимеризации в гомогенных системах, ММ полиакриламида, синтезированного в процессе инверсионной суспензионной полимеризации, возрастает с увеличением концентрации мономера и уменьшением концентрации персульфата калия (рис. 5). Из данных рис. 5 следует также, что увеличение концентрации эмульгатора приводит к существенному уменьшению ММ полимера. Аналогичное влияние эмульгатора обнаружено и при полимеризации акриламида в обратных эмульсиях [1, 3]. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен участием молекул эмульгатора в реакции передачи цепи. Из данных о ММ полимера по уравнению Майо была определена относительная константа скорости реакции передачи цепи через молекулы эмульгатора, которая оказалась равной $7 \cdot 10^{-4}$. Нельзя исключать также и некоторое влияние ухудшения качества растворителя, в котором протекает полимеризация, в результате растворения в нем некоторого количества эмульгатора. Такое изменение качества растворителя в соответствии с работой [3] должно приводить не только к снижению скорости полимеризации, но и уменьшению ММ полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dimonie M. V. // *Euror. Polymer J.* 1984. V. 20. P. 505.
2. Ступенькова Л. Л., Байбурдов Т. А., Громов В. Ф., Телешов Э. Н. // *Пласт. массы.* 1989. № 8. С. 20.
3. Громов В. Ф., Османов Т. О., Глазкова И. В., Грицкова И. А., Телешов Э. Н. // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. № 6. С. 1164.
4. Baade W., Reichert K.-H. // *Makromolek. Chem. Rapid Commun.* 1986. B. 7. S. 235.
5. Vanderhoff J. W., DiStefano F. V., El-Aaser M. S., Shaffer O. M., O'Leary R., Visiolli D. L. // *J. Disc. Sci. Technol.* 1984. V. 5. № 3/4. P. 323.
6. Holtzscheler C., Durand J.-P., Candau F. // *Colloid and Polymer Sci.* 1987. V. 265. № 12. P. 1067.
7. Thompson P. A. M. // *Makromolek. Chem.* 1980. B. 181. № 1. S. 227.
8. Pohl K., Rodriguez F. // *J. Chem. Educ.* 1986. V. 63. № 4. P. 362.
9. Куренков В. Ф., Байбурдов Т. А., Ступенькова Л. Л. // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 2. С. 348.
10. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 31.

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

Поступила в редакцию
20.12.90

L. L. Stupen'kova, T. A. Baiburdiv, V. F. Gromov,
E. N. Telashov

INVERSION SUSPENSION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE

Summary

Influence of the concentration of acrylamide, potassium persulfate initiator, oxyethylated anhydridosorbitol stearate emulsifier and the water: toluene phases ratio on kinetic regularities of inversion suspension polymerization of acrylamide has been studied by the thermometry method. The rate of polymerization is proportional to the concentration of the monomer, initiator and emulsifier to power 1.28, 0.45 and – 0.44 accordingly. The effective energy of activation in the 35–55° temperature range is equal to 47 kJ/mol. The relative rate constant of the chain transfer to emulsifier molecules is equal to $7 \cdot 10^{-4}$.