

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА КИНЕТИКУ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ С АМИДОМ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А.А. Липин[@], доцент, А.Г. Липин, профессор, А.В. Шибашов, доцент

*Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, 153000 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: lipin.a@mail.ru

Выполнены экспериментальные исследования сополимеризации метакрилата натрия с амидом метакриловой кислоты в концентрированных водных растворах в изотермическом, квазиизотермическом и в адиабатическом режимах. Показано, что только в квазиизотермическом режиме проведения сополимеризации происходит образование водорастворимого сополимера с высокой степенью превращения и вязкостью, отвечающей требуемым качественным показателям продукта. На основе анализа результатов экспериментальных исследований рекомендованы режимные параметры осуществления процесса.

Ключевые слова: водорастворимые полимеры, акриловые полимеры, метакрилат натрия, метакриламид, сополимеризация.

THE INFLUNCE OF TEMPERATURE MODE ON KINETICS OF SODIUM METHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID AMIDE COPOLYMERIZATION

A.A. Lipin[@], A.G. Lipin, A.V. Shibashov

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology
Ivanovo, 153000 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: lipin.a@mail.ru

Experimental studies of sodium methacrylate and methacrylamide copolymerization in aqueous solutions with a total monomer content of 34–50% were accomplished. Potassium persulfate was used as the initiator. Three variants of the process operation conditions were investigated: isothermal, quasi-isothermal and adiabatic. The effect of temperature, initial concentration of monomers and initiator on the rate of copolymerization, the extent of monomers conversion, the duration of the process, the reaction mass viscosity were studied under isothermal conditions. The copolymerization takes place at a constant rate at all temperatures in the range of 55–80°C until conversion is less than 70%. This behavior is typical for the polymerization system with initial total concentration of monomers of about 4.4 mol·L⁻¹ and above. It is found that the reaction rate is directly proportional to the initial concentration of the reaction system. Increasing temperature reduces the viscosity of a 1% aqueous solution of the product, thus reducing the average molecular weight of the copolymer. By means of studying the copolymerization under adiabatic conditions the dependences of the monomers conversion degree, the viscosity of a 1% aqueous solution of the product and the reaction mass temperature upon copolymerization time were obtained. In the adiabatic mode the monomers conversion is less than 70%, the viscosity of a 1% solution of the reaction mass is approximately 13·10⁻⁶ m²/s, and the temperature rises to ~120°C. The product is a polymer gel, water-swellable and soluble in an aqueous alkaline medium. The quasi-isothermal mode of copolymerization with the same duration allows obtaining the degree of conversion of about 94% and a viscosity of the reaction mass of about 400·10⁻⁶ m²/s. An important advantage of the copolymer obtained in the quasi-isothermal mode as compared to that obtained in the adiabatic conditions is complete water solubility. Based on experimental results, the recommended conditions for the sodium methacrylate and methacrylamide copolymerization

are as follows: the monomers concentration in the reaction mass is 5.55–6.75 mol·L⁻¹; initiator concentration is 2·10⁻³ – 6·10⁻³ mol·L⁻¹; copolymerization temperature is 55–65°C.

Keywords: water-soluble polymers, acrylic polymers, sodium methacrylate, methacrylamide, copolymerization.

Введение

Водорастворимые полимеры и сополимеры на основе производных акриловой и метакриловой кислот обладают широким комплексом полезных потребительских свойств. Они широко используются в различных областях техники в качестве загустителей растворов, клеев, лакокрасочных материалов, поверхностно-активных веществ, коагулянтов, шлихтующих агентов и др. Сополимеризацией метакрилата натрия (МАН) с амидом метакриловой кислоты (АМК) в водном растворе получают практически важный водорастворимый сополимер, являющийся эффективным стабилизатором буровых растворов [1, 2]. Также он нашел применение как эффективный поглотитель гидрофильных металлокомплексов, таких как CdCl₂, ZnCl₂ и металлоида NaH₂AsO₄, из воды [3]. При получении твердой выпускной формы полимера заключительной стадией является сушка. Для снижения энергетических затрат на удаление влаги целесообразно вести синтез в концентрированных растворах исходных мономеров.

Кинетика сополимеризации МАН с АМК уже была предметом исследований. Авторы публикаций [4, 5] изучали начальную стадию процесса в разбавленных растворах. В работе [6] для сополимеризации в концентрированных растворах определены относительные активности мономеров. В статье [7] предложена математическая модель процесса, а в статье [8] методика расчета состава этой полимеризационной системы. Однако результаты опытов, проведенных в классическом виде, далеко не всегда можно применить к условиям реальной технологии, когда процесс проводится в концентрированных растворах до глубоких степеней превращения исходного мономера.

Ранее нами проводились исследования кинетики полимеризации водорастворимых полимеров в концентрированных водных растворах на примере полиакриламида [9, 10]. Для выявления общих закономерностей полимеризации различных водорастворимых полимеров в концентрированных водных растворах в данной работе была исследована кинетика сополимеризации МАН с АМК. Одной из задач исследований было выявление влияния температурного режима на кинетику процесса сополимеризации.

Экспериментальная часть

В качестве инициатора использовался персульфат калия (ПСК). Метакрилат натрия получали непосредственно перед сополимеризацией взаимодей-

ствием метакриловой кислоты с водным раствором гидроксида натрия. Затем приготавливалась смесь мономеров в заданном мольном соотношении. Далее к смеси добавлялся раствор инициатора. Полученная реакционная масса загружалась в алюминиевые ампулы, которые помещались в жидкостной термостат. Циркуляция воды в термостате обеспечивала интенсивный теплообмен. Низкое термическое сопротивление стенки ампулы и полимеризующейся смеси обуславливает достаточно точное поддержание ее температуры. Ампулы вынимались из термостата поочередно, в заданные моменты времени, быстро охлаждались для торможения реакции. Затем их содержимое анализировалось. Суммарная концентрация мономеров определялась бромид-броматным методом [11], а изменение реологических свойств системы оценивалось по времени истечения в капиллярном вискозиметре 1%-ного водного раствора реакционной массы.

На первом этапе изучение кинетики сополимеризации МАН с АМК проводилось в изотермических условиях в интервале температур 55–80°C, суммарной концентрации мономеров в водной среде 3.8–6.75 моль·л⁻¹. Концентрация инициатора (ПСК) варьировалась в интервале 3·10⁻³–12·10⁻³ моль·л⁻¹. Мольное соотношение мономеров 1:1.

На практике полностью отвести теплоту реакции и обеспечить изотермический режим достаточно трудно. Поэтому была проверена возможность получения сополимера МАН с АМК в адиабатических условиях и при частичном отводе теплоты реакции. В этих опытах реакционная масса представляла собой 50%-ный водный раствор мономеров (5.55 моль·л⁻¹). В качестве инициатора использовался ПСК в количестве 0.3% от массы мономеров. Приготовление реакционной массы проводилось при 55°C.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований, характеризующие влияние температуры на кинетику процесса сополимеризации МАН с АМК при одинаковой начальной суммарной концентрации мономеров.

При всех температурах в исследованном диапазоне сополимеризация до степени превращения около 70% протекает практически с постоянной скоростью. При убывании концентрации мономеров это возможно, если скорость обрыва цепи непрерывно уменьшается вследствие нарастания вязкости реакционной массы. При конверсии мономеров более 80% скорость процесса начинает быстро уменьшаться.

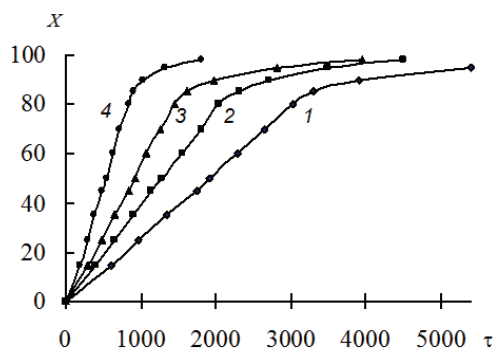


Рис. 1. Зависимость степени превращения мономеров X (%) от времени сополимеризации τ (с).
Температура t (°C): 1 – 55, 2 – 60, 3 – 65, 4 – 80.
Концентрация мономеров начальная $C_0 = 5.55$ моль·л⁻¹.
Концентрация инициатора $I = 5.95 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

Кривые рис. 2 характеризуют зависимость скорости полимеризации от текущей концентрации мономеров в реакционной массе при различных начальных концентрациях мономеров. Начиная со значения исходной концентрации мономеров ~ 4.4 моль·л⁻¹ и выше, на кривых имеются участки постоянной скорости процесса. Очевидно, что диффузионный контроль реакций с участием макромолекул, в частности, реакций обрыва цепи, имеет место уже на начальной стадии процесса сополимеризации.

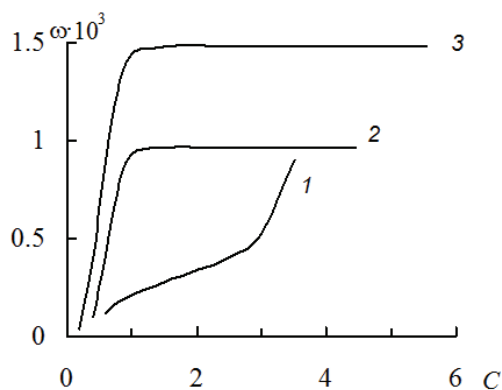


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ω (моль·(л·с)⁻¹) от концентрации мономеров в реакционной массе C (моль·л⁻¹). Начальная концентрация мономеров C_0 (моль·л⁻¹): 1 – 3.81, 2 – 4.4, 3 – 5.55.
Температура $t = 65^\circ\text{C}$.
Концентрация инициатора $I = 5.95 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹.

Из графиков рис. 3 следует, что повышение начальной концентрации инициатора в реакционной системе позволяет значительно сократить время процесса. Увеличение концентрации ПСК с $3 \cdot 10^{-3}$ до

$6 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ приводит к снижению длительности полимеризации в 2.2 раза. Дальнейший рост концентрации ПСК ещё в 2 раза (до $12 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹) сокращает продолжительность процесса в 1.7 раза. Вместе с тем, следует учитывать, что повышение концентрации инициатора приводит к снижению степени полимеризации.

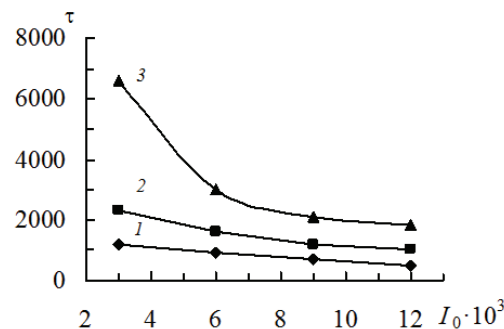


Рис. 3. Зависимость времени процесса τ (с) от начальной концентрации инициатора I_0 (моль·л⁻¹).
Конверсия X (%): 1 – 45, 2 – 80, 3 – 95. $t = 65^\circ\text{C}$.

На рис. 4 представлены кривые, характеризующие изменение вязкости 1%-ного водного раствора получаемого продукта в зависимости от времени процесса сополимеризации и его температуры. Из характера кривых следует, что увеличение температуры приводит к уменьшению вязкости 1%-ного водного раствора продукта, т.е. к снижению средней молекулярной массы получаемого сополимера. Это следует учитывать при определении оптимальных условий ведения процесса.

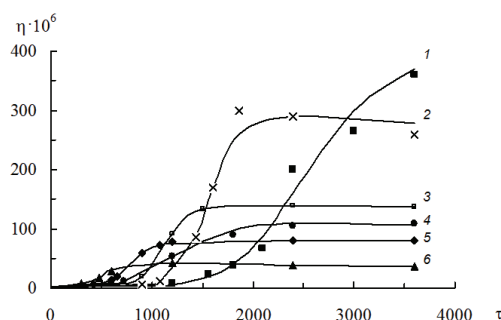


Рис. 4. Зависимости вязкости $\eta \cdot 10^6$ (м²·с⁻¹) 1%-ного водного раствора реакционной массы от времени сополимеризации τ (с).
Температура, °C: 1 – 55, 2 – 60, 3 – 65, 4 – 70, 5 – 75, 6 – 80. $C_0 = 5.55$ моль·л⁻¹,
 $I_0 = 5.95 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $M_1/M_2 = 1$.

Вышеизложенное относится к результатам опытов в изотермических условиях.

На рис. 5а приведены зависимости степени превращения (1), вязкости 1%-ного водного раствора (2) и температуры (3) реакционной массы от времени сополимеризации в адиабатических условиях. Реакция протекает с большой скоростью, что вызвано быстрым нарастанием температуры в реакционном объеме. При достижении степени превращения $\sim 50\%$ температура реакционной массы повышается до $\sim 100^\circ\text{C}$, а вязкость 1%-ного водного раствора составляет $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

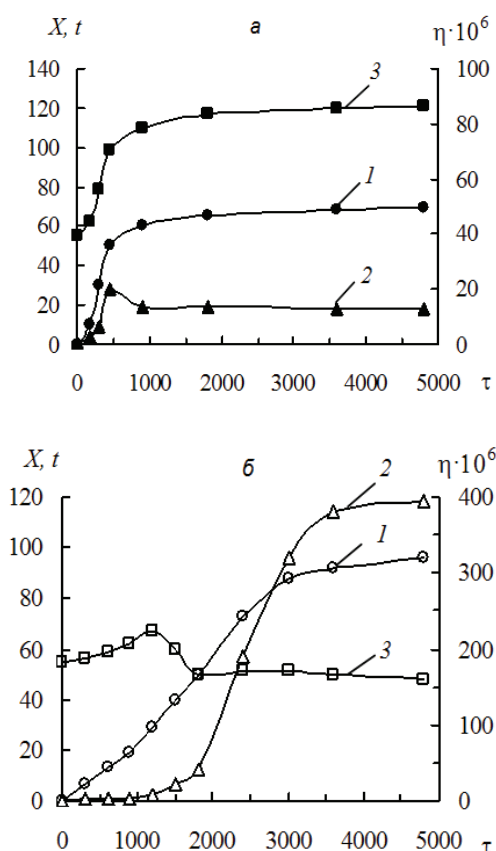


Рис. 5. Зависимость степени превращения X (%) (1), вязкости 1%-ного раствора η ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) (2), температуры t ($^\circ\text{C}$) (3) реакционной массы от времени сополимеризации τ (с): а) адиабатический режим; б) квазиизотермический режим.

В дальнейшем скорость реакции уменьшается и за время 80 минут степень превращения достигает $\sim 70\%$, вязкость 1%-ного воднощелочного раствора реакционной массы $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, а температура $\sim 120^\circ\text{C}$. Следует отметить, что конечный продукт представляет собой полимерный гель, набухающий в воде и растворяющийся в водно-щелочной среде. Замедление реакции при сравнительно низких степенях превращения обусловлено быстрым расходом («выгоранием») инициатора при повышенных температурах. Результаты эксперимента показали,

что проведение реакции сополимеризации МАН с АМК в адиабатическом режиме не позволяет получить продукт с требуемыми качественными показателями. Наблюдающееся повышение температуры до 120°C приводит к протеканию побочных превращений. Известно [12], что в процессе синтеза (со) полимеров акриламида и метакриламида при повышенных температурах имеет место внутри- и межмолекулярная конденсация амидных групп полимера. Это приводит к нарушению линейной структуры полимера и, как следствие, ухудшению растворимости. Однако сшивание полимера вторично-амидными группами не является необратимым, поскольку они легко разрушаются при обработке полимера слабощелочным раствором.

На рис. 5б приведены для сравнения кривые, характеризующие изменение степени превращения (1), вязкости 1%-ного водного раствора (2) и температуры (3) реакционной массы в процессе сополимеризации с частичным отводом теплоты. В этих опытах использовались реакционные сосуды большего диаметра, чем упоминавшиеся выше алюминиевые ампулы. При увеличении диаметра реакционного сосуда отвод теплоты реакции в большей степени определяется внутренним переносом посредством теплопроводности, а не внешними условиями. Внутреннее термическое сопротивление возрастает, что приводит к уменьшению теплового потока в окружающую среду (термостатическая жидкость). Соответственно часть выделяющейся теплоты реакции идет на увеличение внутренней энергии системы, что проявляется в росте температуры реакционной массы.

Первые 1200 с реакционный сосуд находился в среде с температурой 55°C . За это время достигается степень превращения $\sim 30\%$, вязкость 1%-ного раствора реакционной массы $\sim 30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Температура реакционной массы монотонно возрастает до $\sim 67^\circ\text{C}$, поскольку выделяющаяся теплота отводится не полностью. Затем реакционный сосуд переносился в термостат с температурой 34°C . Теплоотвод интенсифицировался, температура реакционной массы понижалась и оставалась в дальнейшем на уровне 50°C . Это объясняется тем, что с увеличением разности температур реакционной массы и стенки сосуда (температура стенки близка к температуре термостатирующей жидкости) возрастает движущая сила процесса теплопроводности – градиент температуры. Тепловое равновесие устанавливается при более низком значении температуры реакционной массы.

При этом до степени превращения $\sim 80\%$ скорость сополимеризации оставалась постоянной вследствие явления гель-эффекта. Вязкость раствора реакционной массы увеличивается до $250 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

При степенях превращения выше 80% скорость реакции уменьшается. В конце процесса (общее вре-

мя 80 минут) достигается степень превращения 94% и вязкость 1%-ного водного раствора реакционной массы $\sim 400 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует требованиям, предъявляемым к продукту. Важное отличие сополимера, полученного в квазиизотермических условиях, от образцов, полученных в адиабатических условиях – полная растворимость в воде.

Выводы

Проведя анализ полученных результатов экспериментальных исследований, можно рекомендовать квазиизотермический режим проведения процесса сополимеризации натриевой соли метакриловой кислоты с амидом метакриловой кислоты. Целесообразно приготавливать реакционную массу и начинать процесс при 55°C, в дальнейшем поддерживать температуру в реакционном объеме в интервале $t = 50\text{--}65^\circ\text{C}$. Рекомендуемая начальная концентрация мономеров в реакционной массе $C_0 = 5.55\text{--}6.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; концентрация инициатора (ПСК) $I = 2 \cdot 10^{-3}\text{--}6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Такой режим проведения сополимеризации позволяет получить водорастворимый сополимер с высокой степенью превращения и вязкостью, отвечающей требуемым качественным показателям продукта.

В адиабатическом режиме осуществления процесса температура реакционной среды повышается до 120°C, что приводит к протеканию побочных превращений, вызывающих нарушение линейной структуры полимера и, как следствие, ухудшение растворимости.

Работа выполнена в лаборатории «Тепломассоперенос в химически реагирующих средах» НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-31273 мол_а).

Список литературы:

1. Bolívar G., Mas M., Ramírez M., Tortolero M., Cañizales E. // Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2011-12. V. 31. № 2. P. 150–160.
2. Sadeghalvaad M., Sabbaghi S. // Powder Technology. 2015. V. 272. P. 113–119.
3. Ashraf S., Cluley A., Mercado C., Mueller A. // Water Science and Technology. 2011. V. 64. № 6. P. 1325–1332.
4. Басова Т.Г., Зильберман Е.Н., Шварева Г.Н., Черных В.Н. // Высокомолек. соединения. 1975. Т. 17 Б. № 5. С. 379–380.
5. Басова Т.Г. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1975. № 8. С. 1827–1829.
6. Шубин А.А., Кисельников В.Н., Вялков В.В.,

Шварева Г.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. Вып. 10. С. 1249–1253.

7. Липин А.Г., Бубнов В.Б., Шубин А.А., Лебедев В.Я. // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технология. 1999. Т. 42. № 4. С. 71–73.

8. Kuo Jen-Feng, Chen Chuh-Yung, Luo Shieh-Huang, Pan Ting-Chung // J. Applied Polymer Science. 1989. V. 38. № 3. P. 529–537.

9. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // Russian J. Applied Chemistry. 2015. V. 88. № 1. P. 97–102.

10. Липин А.А., Шибанов А.В., Липин А.Г. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 12. С. 85–87.

11. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: уч. пособие. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

12. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1992. 192 с.

References:

1. Bolívar G., Mas M., Ramírez M., Tortolero M., Cañizales E. // Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2011-12. V. 31. № 2. P. 150–160.
2. Sadeghalvaad M., Sabbaghi S. // Powder Technology. 2015. V. 272. P. 113–119.
3. Ashraf S., Cluley A., Mercado C., Mueller A. // Water Science and Technology. 2011. V. 64. № 6. P. 1325–1332.
4. Basova T.G., Zilberman E.N., Shvareva G.N., Chernych V.N. // Polymer science. 1975. V. 17 B. № 5. P. 379–380.
5. Basova T.G. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 1975. № 8. P. 1827–1829.
6. Shubin A.A., Kiselnikov V.N., Vyalkov V.V., Shvareva G.N. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 1983. V. 26. № 10. P. 1249–1253.
7. Lipin A.G., Bubnov V.B., Shubin A.A., Lebedev V. Ya. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 1999. V. 42. № 4. P. 71–73.
8. Kuo Jen-Feng, Chen Chuh-Yung, Luo Shieh-Huang, Pan Ting-Chung // J. Applied Polymer Science. 1989. V. 38. № 3. P. 529–537.

9. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // Russian J. Applied Chemistry. 2015. V. 88. № 1. P. 97–102.

10. Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology]. 2014. V. 57. № 12. P. 85–87.

11. Averko-Antonovich I.Yu., Bikmullin R.T.

Metody issledovaniya struktury i svoistv polimerov [Methods of polymers structure and properties investigation]. Kazan': KSTU, 2002. 604 p.

12. Abramova L.I., Baiburdov T.A., Grigoryan E.P., Zilberman E.N., Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. Poliakrilamid [Polyacrylamide]. Moscow: Khimiya, 1992. 192 p.