



УДК 547.458:544

Кинетика щелочного гидролиза и физико-химические свойства акриловых сополимеров на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата



Т. А. Байбурдов, А. С. Обшицер, Ю. О. Романова

Байбурдов Тельман Андреевич, директор ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»; кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, инженер отдела высокомолекулярных соединений ОНИ НС и БС, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, VTA@acropol.ru

Обшицер Артур Самирович, инженер-лаборант ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»; студент магистратуры Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Artur.Obschiczer@yandex.ru

Романова Юлия Олеговна, инженер-лаборант ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ», YuliaRomanova777@mail.ru

ИК-спектрометрическим методом изучены кинетические закономерности щелочного гидролиза сополимеров метилакрилата, бутилакрилата, винилацетата и акриловой кислоты разного химического состава в различных условиях. Показано, что начальная скорость щелочного гидролиза и предельная степень превращения возрастают с увеличением концентрации компонентов реакционной массы, температуры. Звенья метилакрилата в сополимерах гидролизуются с более высокой скоростью, чем бутилакрилата, а звенья винилацетата не участвуют в реакции щелочного гидролиза в водной среде. При щелочном гидролизе акриловых сополимеров $-\text{COO}^-$ группы, наряду с замедляющим эффектом, ускоряют реакцию соседних звеньев по механизму анхимерного содействия, тем самым частично компенсируя общий эффект замедления реакции. Установлено, что в ходе реакции щелочного гидролиза относительно малополярные исходные сополимеры превращаются в полиэлектролиты с изменением состава макромолекул и со значительным повышением вязкости системы. В ходе щелочного гидролиза динамическая вязкость достигает 120 мПа·с при концентрации полимера ~2 мас.%. В водно-спиртовой среде, благодаря реакционной доступности функциональных групп, скорость гидролиза сополимера со звеньями винилацетата возрастает за счет алкоголиза винилацетатных звеньев.

Ключевые слова: сополимеры сложных эфиров акриловой кислоты, винилацетат, метилакрилат, бутилакрилат, щелочной гидролиз, степень превращения, вязкость.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-24-31>

Полимеры и сополимеры акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) обладают рядом уникальных свойств, что обуславливает их широ-

кое применение в разных отраслях промышленности в качестве загустителей, модификаторов, стабилизаторов и эмульгаторов при производстве красок, лаков, эмалей, клеев, шпихтовании ткани. Например, сополимеры на основе АК и ее эфиров обладают контролируемой водопоглощающей способностью, которая используется в процессах повышения нефтеотдачи пластов [1] и разделения водонефтяных смесей [2], а также для получения полимерных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида [3, 4], флокулянтов [5], суперабсорбентов [6] и клеевых композиций [7]. Такое разнообразие свойств возможно при полной или частичной замене функциональных групп в сополимерах посредством полимераналогичных превращений, в частности реакции гидролиза, что дает возможность создавать сополимеры (СПЛ) с заданными физическими и химическими свойствами [1, 2].

Известно, что начальная скорость и предельная степень гидролиза полиакрилатов существенным образом зависят от конфигурации цепи и химического состава сополимера [8]. Установлено также, что при щелочном гидролизе акриловых сополимеров в различных условиях группы $-\text{COO}^-$, наряду с замедляющим эффектом, могут ускорять химические превращения функциональных групп соседних звеньев по механизму анхимерного содействия, частично компенсируя общий эффект замедления реакции [8–10].

Целью настоящей работы является исследование влияния кинетики щелочного гидролиза акриловых сополимеров на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата на степень превращения и вязкость полученных сополимеров в зависимости от концентрации компонентов реакционной массы, химического состава сополимера, температуры и состава среды.

Экспериментальная часть

Использовали лабораторные образцы синтезированных акриловых сополимеров в виде концентрированных водных дисперсий (ООО «АКРИПОЛ», РФ) разного химического состава (таблица).



Состав акриловых сополимеров
Composition of the acrylic copolymers

| Образец / Sample | Состав сополимера / Composition of the copolymer | | |
|---------------------|--|--|---|
| | Химический* / Chemical * | Соотношение компонентов, мольн.% / Component ratio, mol% | Концентрация компонентов, осново-моль/л / Component concentrations, basic mol/L |
| 1 | [МА] : [АК] | 90.0 : 10.0 | 3.29 : 0.33 |
| 2 | [БА] : [АК] | 90.0 : 10.0 | 2.28 : 0.23 |
| 3 | [МА] : [БА] : [АК] | 75.2 : 19.8 : 5.0 | 2.19 : 0.58 : 0.15 |
| 4 | [МА] : [БА] : [ВА] : [АК] | 54.4 : 19.4 : 21.4 : 4.8 | 2.71 : 0.97 : 1.07 : 0.24 |

Примечание. * [МА] – метилакрилат, [БА] – бутилакрилат, [ВА] – винилацетат, [АК] – акриловая кислота.
Note. * [MA] – methyl acrylate, [BA] – butyl acrylate, [VA] – vinyl acetate, [AA] – acrylic acid.

Из концентрированной водной дисперсии акрилового сополимера (26–46 мас.%) готовили водно-эмульсионные системы с массовой концентрацией СПЛ ($C_{СПЛ}$) в диапазоне 1.5–2.0 мас.%. Необходимое значение $pH = 8.6$ системы для перевода кислотных групп в солевые достигали добавлением водного раствора 0.1 Н NaOH (ООО «АО Реахим», РФ).

В качестве гидролизующего агента использовали водный раствор 1.0 Н NaOH. Началом реакции щелочного гидролиза считали момент добавления расчетного количества гидролизующего агента (C_{NaOH}) в предварительно нейтрализованную водно-дисперсионную систему. Реакцию щелочного гидролиза сополимеров проводили в диапазоне температур 40–70° С с шагом 10° С. Условия гидролиза были выбраны с учетом данных, подтверждающих отсутствие деструкции сополимера при данной температуре. Кинетику щелочного гидролиза исследовали путем отбора алиquot (10 мл) из реакционной массы через 5, 10, 20, 30, 60, 90 и 120 мин с последующей нейтрализацией непрореагировавшего гидролизующего агента водным раствором 0.1–1.0 Н HCl (ООО «Нева-Реактив» РФ). Нейтрализованную пробу продуктов гидролиза СПЛ наносили на стекло из флюорита и выдерживали в течение 30 мин при температуре 40–50° С в сушильном шкафу либо на воздухе до испарения растворителя. Полученные тонкие пленки хранили на воздухе с последующей регистрацией ИК-спектров. Исследовали кинетические параметры щелочного гидролиза акриловых СПЛ в зависимости от концентрации компонентов реакционной массы, химического состава СПЛ, температуры и состава среды.

Для проведения щелочного гидролиза акриловых сополимеров состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] в водно-спиртовой среде (объемное соотношение вода : этанол = 1 : 10)

использовали спиртовые системы с $C_{СПЛ} = 2.0$ мас.%. Для приготовления спиртовых систем СПЛ предварительно получали пленки в результате полного обезвоживания концентрированной водной дисперсии соответствующего сополимера. Полученную пленку сополимера растворяли в этаноле при перемешивании в течение 2 сут. и нейтрализовали 0.1Н NaOH до $pH = 8.6$.

Модельные смеси готовили смешиванием рассчитанного количества гомополимера полиакрилата натрия (АК-Na) и 2.0 мас.% водной дисперсии сополимера заданного состава в массовом соотношении 20 : 80; 30 : 70; 50 : 50; 60 : 40 и 75 : 25.

ИК-фурье-спектры тонких пленок из гидролизованных СПЛ регистрировали на ИК-спектрометре (ООО «Мониторинг», РФ) в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} , используя усреднение из 3–5 сканов. Для получения статистически значимого результата проводили три параллельных эксперимента.

Оценку степени гидролиза проводили путем анализа соотношений высот характеристических полос при 1564 и 1733 cm^{-1} , соответствующих асимметричным валентным колебаниям $>C=O$ и $-COO^-$ групп для АК-Na и сложноэфирных групп для алкилакрилатов (БА, МА). Графическую обработку проводили путем проведения базисной линии согласно схеме (рис. 1, а).

Для определения мольного состава (осново-моль/л) гидролизованного сополимера ИК-спектрометрическим методом использовали калибровочные зависимости (см. рис. 1, б), полученные для модельных систем, представляющих собой механические смеси различного состава сополимер/гомополимер АК-Na. Математическую обработку калибровочных зависимостей проводили методом наименьших квадратов, определяли коэффициенты линейной регрессии и величину достоверности аппроксимации линейной регрессии, используя программу Excel.

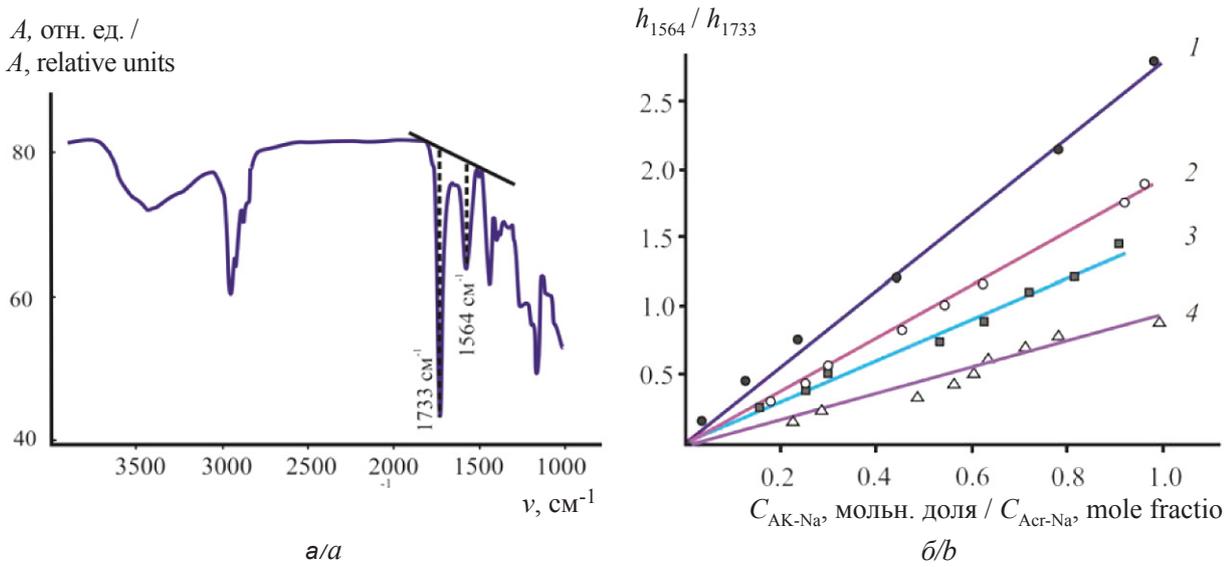


Рис. 1. Типичный ИК-спектр акрилового сополимера (а) и схема графической обработки; калибровочная зависимость отношения высот характеристических полос поглощения (б) h_{1564}/h_{1733} от содержания звеньев АК-На в модельной смеси состава: [МА+АК] (1), [БА+АК] (2), [МА+БА+АК] (3) и [МА+БА+ВА+АК] (4)
 Fig. 1. Typical IR spectrum of the acrylic copolymer and its graphic processing scheme (a). Calibration dependence of the height ratio of the characteristic absorption bands (b) h_{1564}/h_{1733} on the content of Acr-Na units in the model mixture of the composition: [MA+AA] (1), [BA+AA] (2), [MA+BA+AA] (3), and [MA+BA+VA+AA] (4)

Начальную скорость гидролиза акрилового сополимера (моль/л·мин) определяли как тангенс угла наклона кинетической зависимости содержания звеньев акрилата Na в СПЛ для времени $t = 5$ мин от начала реакции.

Динамическую вязкость продуктов щелочного гидролиза акриловых сополимеров состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] определяли на вискозиметре Брукфильда RVF по стандартной методике при $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Ранее на научно-исследовательской базе ООО «АКРИПОЛ» была разработана методика получения загустителя-пленкообразователя для приготовления водных клеев специального назначения, защитных коллоидов-стабилизаторов для акриловых красок на основе продуктов щелочного гидролиза сополимера состава [МА+БА+АК+ВА] [10], в связи с чем в качестве модельных систем для настоящего исследования кинетики щелочного гидролиза были выбраны сополимеры состава: [МА+АК], [БА+АК], [МА+БА+АК] и [МА+БА+АК+ВА].

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что в отсутствие щелочи гидролиз акриловых сополимеров не протекает даже при температуре 80°C . В присутствии щелочного агента происходит гидролиз сополимеров на основе акриловой кислоты, ее эфиров и винилацетата, схема которого представлена на рис. 2.

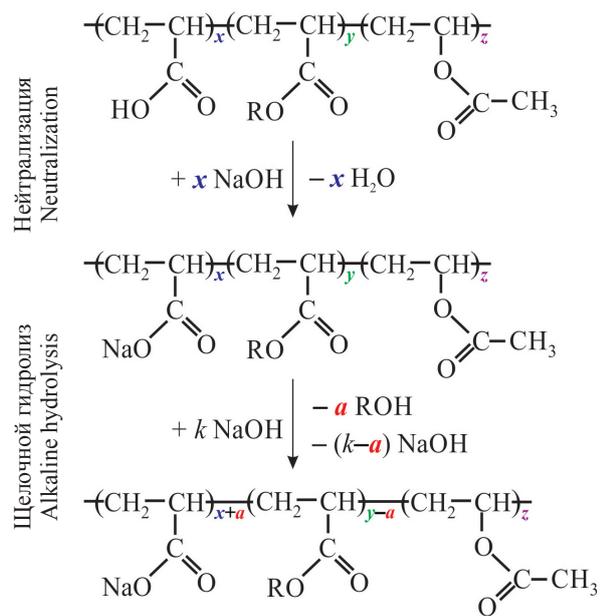


Рис. 2. Схема проведения двухстадийного щелочного гидролиза сополимеров на основе алкилакрилатов и акриловой кислоты: первая стадия – нейтрализация карбоксильных групп, вторая стадия – частичный гидролиз алкилакрилатных групп в присутствии расчетного количества гидролизующего агента, где R = -CH₃ или -C₄H₉
 Fig. 2. Scheme of our two-stage alkaline hydrolysis of copolymers based on alkyl acrylates and acrylic acid: the first stage is the neutralization of carboxyl groups, the second stage is partial hydrolysis of the alkyl acrylate groups in the presence of a calculated amount of a hydrolyzing agent, where: R = -CH₃ or -C₄H₉



На первой стадии нейтрализации происходит перевод карбоксильных групп в карбоксилатные, на второй – частичный гидролиз эфирных звеньев МА и БА сополимера. Проведено исследование кинетики щелочного гидролиза акриловых СПЛ в зависимости от концентрации компонентов реакционной массы, химического состава СПЛ, температуры и состава среды.

На первом этапе была исследована кинетика щелочного гидролиза при различных концентрациях гидролизующего агента и температуры

для СПЛ состава [МА+АК] и [БА+АК]. На рис. 3 представлена кинетика изменения содержания звеньев АК-Na (степень гидролиза) в процессе щелочного гидролиза СПЛ.

Из представленных зависимостей видно, что содержание звеньев АК-Na в ходе реакции щелочного гидролиза увеличивается, причем основное изменение происходит за первые 5–20 мин, затем меняется лишь на 10–15%. С увеличением содержания в системе гидролизующего агента (см. рис. 3, а, б) и температуры (см.

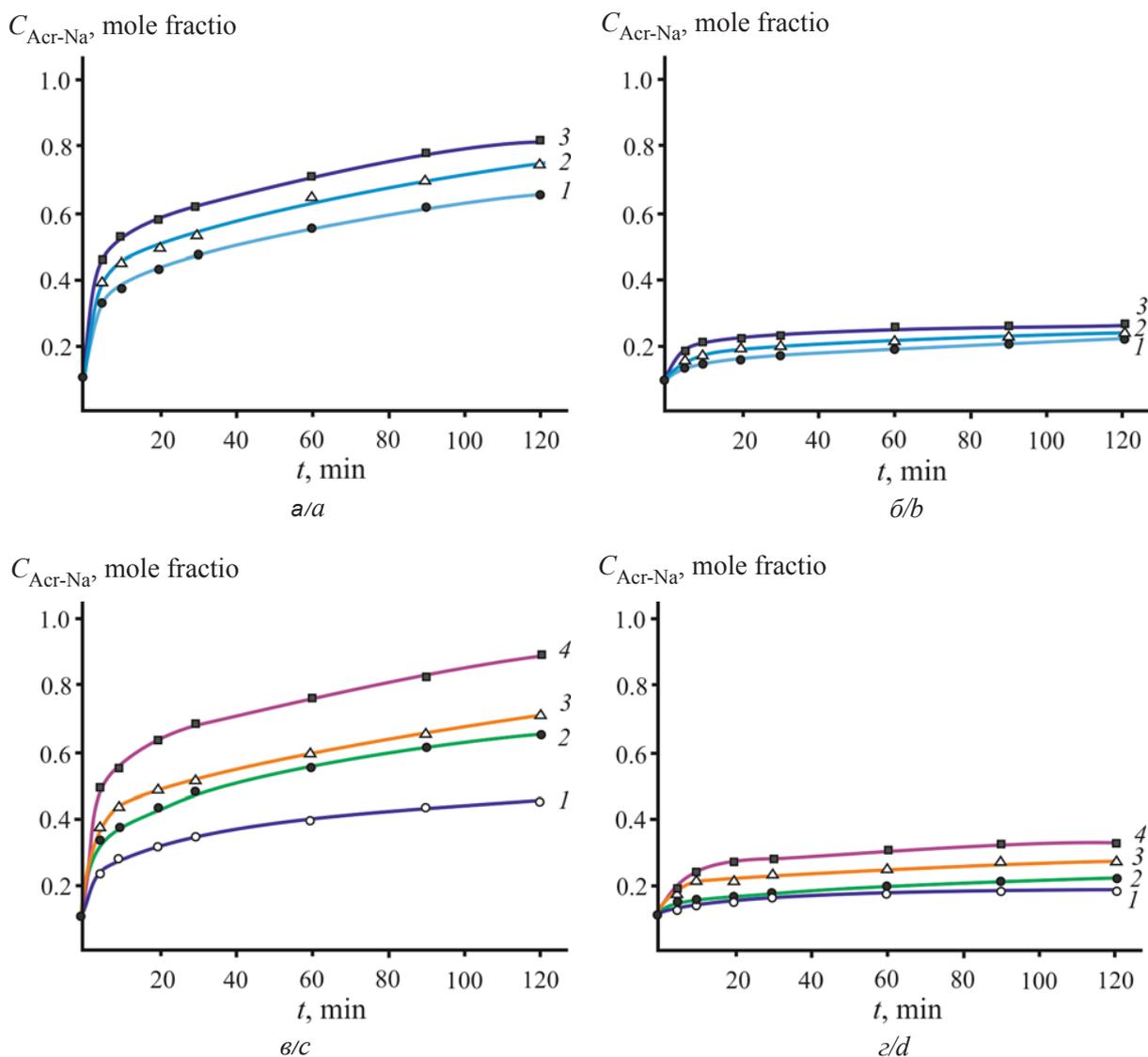


Рис. 3. Кинетические кривые щелочного гидролиза акриловых сополимеров [МА+АК] (а, в) и [БА+АК] (б, з) при варьировании концентрации гидролизующего агента (а, б) $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (1), 0.216 (2) и 0.270 моль/л (3), 50° С; при варьировании температуры (в, з) 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 70° С (4), $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ моль/л. Концентрация сополимера $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ осново-моль/л

Fig 3. Kinetic curves of alkaline hydrolysis of the acrylic copolymers [МА+AA] (a, c) and [БА+AA] (b, d) with varying concentrations of the hydrolyzing agent (a, b) $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (1), 0.216 (2) and 0.270 mol/L (3), 50° С, with varying temperatures (c, d): 40 (1), 50 (2), 60 (3) and 70° С (4), $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ mol/L. The concentration of the copolymer $C_{\text{CPL}} = 0.180$ basic mol/L



рис. 3, в, з) начальная скорость гидролиза и предельная степень гидролиза сополимеров возрастают. При этом данные параметры кинетики щелочного гидролиза для сополимеров на основе метилакрилата (см. рис. 3, а, в) значительно выше, чем для сополимеров на основе бутилакрилата (см. рис. 3, б, з). Полученные результаты можно объяснить более высокой гидрофильностью метилакрилата по сравнению с бутилакрилатом в аналогичных условиях. Сравнительный анализ кинетических кривых

показывает, что предельная степень гидролиза сополимера [МА+АК] достигает 75–95%, а для сополимера [БА+АК] – 18–33% при аналогичных условиях реакции.

Таким образом, можно ожидать, что при щелочном гидролизе сополимеров состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+АК+ВА] в первую очередь будут подвергаться гидролизу звенья метилакрилата. Данное предположение подтверждает кинетика щелочного гидролиза тройных сополимеров [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] (рис. 4).

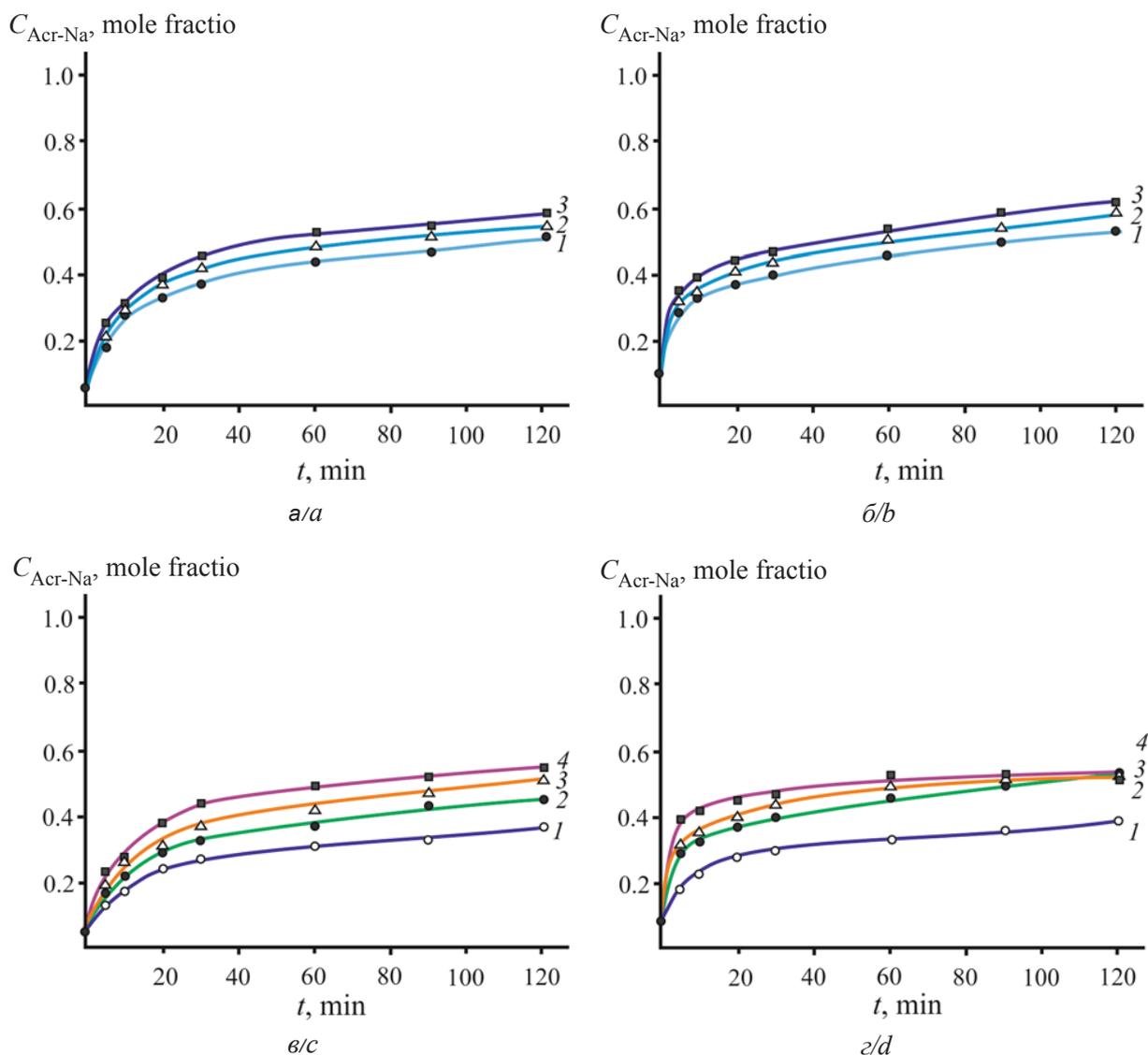


Рис. 4. Кинетические кривые щелочного гидролиза сополимеров [МА+БА+АК] (а, в) и [МА+БА+ВА+АК] (б, з) при варьировании концентрации гидролизующего агента (а, б) $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (1), 0.216 (2) и 0.270 моль/л (3), 50° С; при варьировании температуры (в, з) 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 70° С (4), $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ моль/л. Концентрация сополимера $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ осново-моль/л

Fig. 4. Kinetic curves of alkaline hydrolysis of the copolymers [МА+ВА+АА] (а, с) and [МА+ВА+ВА+АА] (б, д) with varying concentrations of the hydrolyzing agent (а, б) $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (1), 0.216 (2) and 0.270 mol/L (3), 50° С; with varying temperatures (с, д) 40 (1), 50 (2), 60 (3) and 70° С (4), $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ mol/L. The concentration of the copolymer $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ basic mol/L



С увеличением содержания в системе гидролизующего агента (см. рис. 4 а, б), а также с повышением температуры (см. рис. 4 в, г) начальная скорость гидролиза и предельная степень гидролиза сополимеров возрастают, однако максимально достижимая степень гидролиза СПЛ состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] сопоставима и составляет 50–55%. При этом для СПЛ состава [МА+БА+АК] при высокой начальной скорости гидролиза наблюдалась более низкая предельная степень гидролиза. Этот эффект можно объяснить предположением, что звенья винилацетата не участвуют в реакции щелочного гидролиза в водной среде.

Для выяснения влияния звеньев ВА на кинетические закономерности щелочного гидролиза акрилового СПЛ было проведено сравнение щелочного гидролиза поливинилацетата (ПВА) в водной среде и смеси вода – этиловый спирт. Ана-

лиз ИК-спектров продуктов щелочного гидролиза ПВА показал, что в водной среде звенья винилацетата практически не гидролизуются. Однако для образца, гидролизующегося в водно-спиртовой среде в течение всего лишь 5 мин, характеристическая полоса при 1733 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям $>C=O$ и $-COO-$ сложноэфирных групп, полностью исчезает.

На следующем этапе проводили щелочной гидролиз СПЛ состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] в водно-спиртовой среде при 50°C (рис. 5). Полученные результаты позволяют утверждать, что винилацетатные звенья сополимера взаимодействуют со щелочью лишь в водно-спиртовой среде. По этой причине и наблюдается резкое уменьшение эфирных звеньев в начальный момент реакции, тогда как предельная степень гидролиза при $C_{\text{NaOH}} = 0.270$ моль/л практически идентична.

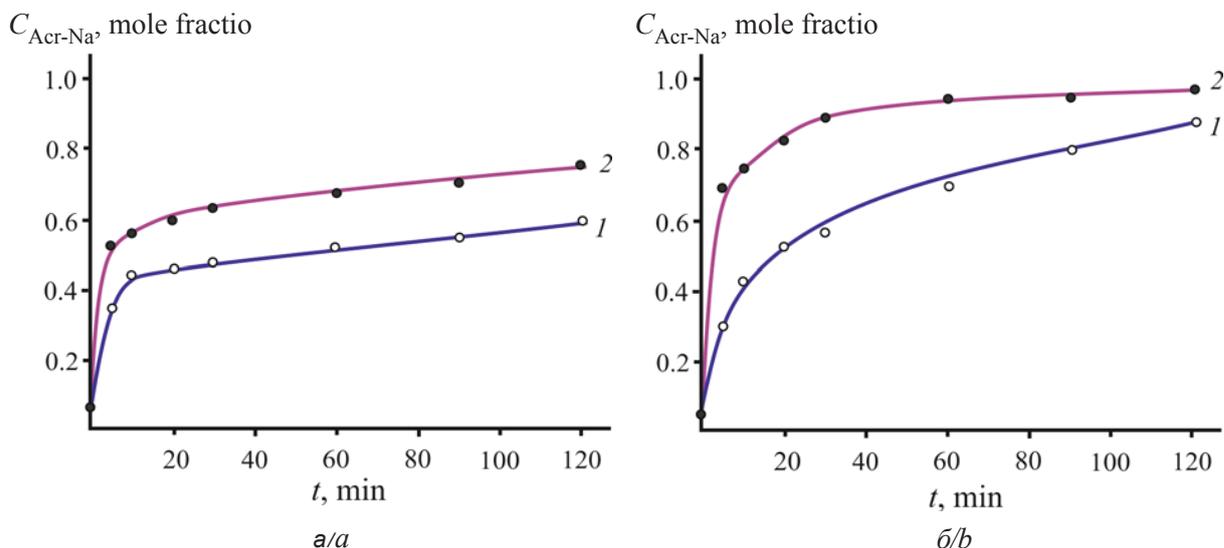


Рис. 5. Кинетические кривые щелочного гидролиза в водно-спиртовой среде сополимеров состава [МА+БА+АК] (1) и [МА+БА+ВА+АК] (2) при концентрации гидролизующего агента $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (а) и 0.270 моль/л (б). Концентрация сополимера $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ осново-моль/л, 50°C

Fig. 5. Kinetic curves of alkaline hydrolysis of the copolymers [МА+ВА+АА] (1) and [МА+ВА+ВА+АА] (2) in a water-alcohol medium at the hydrolyzing agent concentration $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ M (a) and 0.270 M (b). The concentration of the copolymer $C_{\text{CPL}} = 0.180$ basic mol/L, 50°C

Как отмечалось выше, частично гидролизованный сополимер находит применение в качестве загустителя. В этой связи было оценено изменение динамической вязкости сополимеров состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] в процессе щелочного гидролиза (рис. 6). Динамическая вязкость исходной системы с концентрацией СПЛ ~ 2 мас.% составляет 1.0 мПа·с. В процессе щелочного гидролиза вязкость существенно возрастает и достигает значения 120 мПа·с.

Подобный ход кинетических кривых можно объяснить с позиции эффекта расширения макромолекулярного клубка, поскольку в процессе химической реакции относительно малополярные исходные сополимеры приобретают ионогенные группы и, соответственно, превращаются в полиэлектролиты. Степень ионизации полученных таким образом гидролизованных сополимеров на основе эфиров АК, характеризующихся большим количеством одноименно заряженных кар-

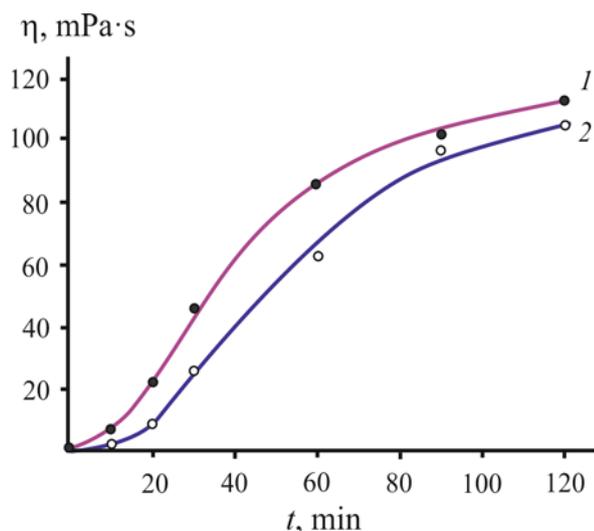


Рис. 6. Кинетическая зависимость динамической вязкости реакционной массы в процессе щелочного гидролиза акриловых сополимеров состава [МА+БА+АК] (1) и [МА+БА+ВА+АК] (2). Концентрация сополимера $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ осново-моль/л, концентрация гидролизующего агента $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ моль/л, 50°C , $\nu = 4$ об/мин
Fig. 6. Kinetic dependence of the dynamic viscosity of the reaction mass during alkaline hydrolysis of the acrylic copolymers [МА+БА+АК] (1) and [МА+БА+ВА+АК] (2). The concentration of the copolymer $C_{\text{CPL}} = 0.180$ basic mol/L, the hydrolyzing agent concentration $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ mol/L, 50°C , $\nu = 4$ rpm

боксилатных групп, приводит к разворачиванию макромолекулярных цепей, увеличению размеров клубков и, соответственно, повышению вязкости системы. Очевидно, что такое поведение будет наиболее характерно для образцов с высокой степенью ионизации. Кроме того, с изменением химического состава макромолекул значительно изменяется и конфигурация макроцепи.

В производственных условиях из сополимера [МА+БА+ВА+АК] был получен частично гидролизованный образец с концентрацией $C_{\text{СПЛ}} = 9$ мас.%, степенью гидролиза 70% и динамической вязкостью более 5.5 мПа·с. Таким образом, проведенные исследования позволяют получить загуститель-пленкообразователь заданного химического состава и с регулируемой вязкостью в широком интервале значений путем щелочного гидролиза сополимера на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата.

Образец для цитирования:

Байбурдов Т. А., Обищев А. С., Романова Ю. О. Кинетика щелочного гидролиза и физико-химические свойства акриловых сополимеров на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 24–31. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-24-31>

Список литературы

1. El-Hoshoudy A. N., Desouky S. M., Goma S. Application of acrylates in enhanced oil recovery // J. New Develop. Chem. 2019. Vol. 2, № 3. P. 1–17.
2. Madhuranthakam C. M. R., Alsubaei A., Elkamel A. Performance of polyacrylamide and poly (acrylamide/sodium acrylate) hydrogel-coated mesh for separation of oil/water mixtures // J. Water Proc. Eng. 2018. Vol. 26. P. 62–71.
3. Aalaie J., Vashghani-Farahani E., Semsarzadeh M. A., Rahmatpour A. Gelation and swelling behavior of semiinterpenetrating polymer network hydrogels based on polyacrylamide and poly(vinyl alcohol) // J. Macromol. Sci. Part B : Physics. 2008. Vol. 47, № 5. P. 1017–1027.
4. Tong D., Yesiloz G., Ren C. L., Madhuranthakam C. M. R. Controlled synthesis of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) copolymer hydrogel microparticles in a droplet microfluidic device for enhanced properties // Industr. & Eng. Chem. Research. 2017. Vol. 56, № 51. P. 14972–14979.
5. Craciun G., Ighigeanu D., Manaila E., Stelescu M. D. Synthesis and characterization of poly (acrylamide-co-acrylic acid) flocculant obtained by electron beam irradiation // Mat. Research. 2015. Vol. 18, № 5. P. 984–993.
6. Qi X., Liu M., Chen Z. Study on swelling behavior of poly (sodium acrylate-co-2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/attapulgitic macroporous superabsorbent composite // Polym. Engin. & Sci. 2015. Vol. 55, № 3. P. 681–687.
7. Matsui D., Ishimaru S. Synthesis and swelling behavior of nanocomposites consisting of clay and poly (N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) // Clay Sci. 2018. Vol. 22, № 4. P. 103–109.
8. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Кудрявцев Я. В. Реакции в смесях полимеров : эксперимент и теория (обзор) // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2004. Т. 46, № 11. С. 1834–1874.
9. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Кудрявцев Я. В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров : теория и эксперимент. М. : Наука, 2008. 380 с.
10. Обищев А. С., Романова Ю. О., Байбурдов Т. А. Щелочной гидролиз сополимеров на основе эфиров акриловой кислоты // Достижения молодых ученых : химические науки : тез. докл. IV Всерос. молодеж. конф. Уфа : РИЦ БашГУ, 2018. С. 188–191.



Alkaline Hydrolysis Kinetics and Physico-Chemical Properties of Acrylic Copolymers Based on Acrylic Acid, Its Esters and Vinyl Acetate

T. A. Bayburdov, A. S. Obshitser, Yu. O. Romanova

Telman A. Bayburdov, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>, ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, BTA@acrypol.ru

Artur S. Obshitser, <https://orcid.org/0000-0003-2739-1163>, ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, Artur.Obschiczer@yandex.ru

Yulia O. Romanova, <https://orcid.org/0000-0002-2612-9828>, ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059, Russia, YuliaRomanova777@mail.ru

Kinetic regularities of the alkaline hydrolysis of copolymers of methyl acrylate, butyl acrylate, vinyl acetate and acrylic acid of several chemical compositions under various conditions were studied by IR spectrometry. The initial rate of alkaline hydrolysis and the limiting conversion degree were shown to increase with increasing concentrations of the components of the reaction mass and temperature. The methyl acrylate units in the copolymer macromolecules hydrolyze at a higher rate than the butyl acrylate ones, while the vinyl acetate units do not participate in the alkaline hydrolysis reaction in aqueous medium. Alkaline hydrolysis of acrylic copolymers taking place, the -COO^- groups, along with the retarding effect, accelerate the reaction of neighboring units by the anchimeric assistance mechanism, thereby partially compensating for the general effect of slowing down the reaction. During the reaction of alkaline hydrolysis, the relatively low-polar initial copolymers convert into polyelectrolytes with a change in the macromolecular composition and with a significant increase in the viscosity of the system. During alkaline hydrolysis, the dynamic viscosity reaches up to 120 mPa·s at a polymer concentration of about 2 wt.%. In an aqueous-alcoholic medium, due to the reactional availability of all functional groups, hydrolysis rate of the copolymer with vinyl acetate units increases because of alcoholysis of these vinyl acetate units.

Keywords: copolymers of the esters of acrylic acid and vinyl acetate, methyl acrylate, butyl acrylate, alkaline hydrolysis, conversion degree, viscosity.

References

1. El-hoshoudy A. N., Desouky S. M., Gomaa S. Application of Acrylates in Enhanced Oil Recovery. *J. New Develop. Chem.*, 2019, vol. 2, no. 3, pp. 1–17.
2. Madhuranthakam C. M. R., Alsubaei A., Elkamel A. Performance of polyacrylamide and poly (acrylamide/sodium acrylate) hydrogel-coated mesh for separation of oil/water mixtures. *J. Water Proc. Eng.*, 2018, vol. 26, pp. 62–71.
3. Aalaie J., Vasheghani-Farahani E., Semsarzadeh M. A., Rahmatpour A. Gelation and swelling behavior of semiinterpenetrating polymer network hydrogels based on polyacrylamide and poly(vinyl alcohol). *J. Macromol. Sci. Part B: Physics*, 2008, vol. 47, no. 5, pp. 1017–1027.
4. Tong D., Yesiloz G., Ren C. L., Madhuranthakam C. M. R. Controlled synthesis of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) copolymer hydrogel microparticles in a droplet microfluidic device for enhanced properties. *Industr. & Eng. Chem. Research.*, 2017, vol. 56, no. 51, pp. 14972–14979.
5. Craciun G., Ighigeanu D., Manaila E., Stelescu M. D. Synthesis and characterization of poly (acrylamide-co-acrylic acid) flocculant obtained by electron beam irradiation. *Mate. Research.*, 2015, vol. 18, no. 5, pp. 984–993.
6. Qi X., Liu M., Chen Z. Study on swelling behavior of poly (sodium acrylate-co-2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/attapulgite macroporous superabsorbent composite. *Polym. Engin. & Sci.*, 2015, vol. 55, no. 3, pp. 681–687.
7. Matsui D., Ishimaru S. Synthesis and swelling behavior of nanocomposites consisting of clay and poly (N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate). *Clay Sci.*, 2018, vol. 22, no. 4, pp. 103–109.
8. Platé N. A., Litmanovich A. D., Kudryavtsev Ya. V. Reactions in polymer blends: Experiment and theory (A review). *Polymer Science. Series A*, 2004, vol. 46, no. 11, pp. 1108–1140 (in Russian).
9. Platé N. A., Litmanovich A. D., Kudryavtsev Ya. V. *Makromolekulyarnye reakcii v rasplavah i smesyah polimerov: teoriya i eksperiment* [Macromolecular reactions in melts and blends of polymers: theory and experiment]. Moscow, Nauka Publ., 2008. 380 p. (in Russian).
10. Obschiczer A. S., Romanova Yu. O., Bajburdov T. A. Shchelochnoj gidroliz sopolimerov na osnove efirov akrilovoj kisloty [Alkaline hydrolysis of copolymers based on esters]. *Dostizheniya molodyh uchenyh: himicheskie nauki: tez. dokl. IV Vseros. molodezh. konf.* [Achievements of the young scientists: chemical Sciences: abstracts of the IV all-Russian youth conference]. Ufa, RIC BashGU, 2018, pp. 188–191 (in Russian).

Cite this article as:

Bayburdov T. A., Obshitser A. S., Romanova Yu. O. Alkaline Hydrolysis Kinetics and Physico-Chemical Properties of Acrylic Copolymers Based on Acrylic Acid, Its Esters and Vinyl Acetate. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 24–31 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-24-31>