

УДК (515+64):542.952

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С АКРИЛАТОМ НАТРИЯ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

© 2011 г. **В. Ф. Куренков**, **А. В. Куренков***, **Ф. И. Лобанов****

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

**Общество с ограниченной ответственностью
“Компания Нью Текнолоджис Плюс”

117403 Москва, Востряковский пр., 10Б, стр. 1

Поступила в редакцию 15.02.2010 г.

Принята в печать 29.06.2010 г.

Изучено влияние природы растворителей на кинетические параметры процесса и значение характеристической вязкости сополимеров, образующихся при гомогенной радикальной сополимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты с натриевой солью акриловой кислоты в воде, смесях вода–метанол (92 : 8, 84 : 16, 75 : 25, 50 : 50) и вода–изопропанол (50 : 50) при pH 9 и 60°C, инициированной персульфатом калия. Значения начальной скорости сополимеризации увеличиваются с ростом концентрации сомономеров и инициатора, содержания 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты в исходной мономерной смеси и воды в смеси вода–метанол, а также в последовательности растворителей вода–метанол < вода–изопропанол. Характеристическая вязкость и выход сополимера возрастают с увеличением содержания 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты в исходной смеси мономеров и воды в смесях вода–метанол, а также при замене изопропанола на метанол. Определены константы сополимеризации мономеров в смесях вода–метанол (50 : 50) и вода–изопропанол (50 : 50).

Водорастворимые сополимеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты и акриловой кислоты являются флокулянтами [1, 2] и стабилизаторами дисперсных систем [1], ингибиторами отложений солей алюминия и железа в водных системах [3, 4], загустителями [5] и антистатическими агентами [6]. Эффективность применения сополимеров определяется их молекулярно-массовыми характеристиками, которые при сополимеризации ионогенных мономеров обычно регулируют путем использования растворителей различной природы [7, 8]. Изменение природы и состава бинарных растворителей позволяет варьировать параметры реакционной среды и управлять процессом сополимеризации. Ранее нами было изучено влияние ионной силы растворов (за счет добавок NaCl [9] и изменения концентрации мономерной смеси [10]) на сополимеризацию натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (Na-АМС) с натриевой солью акриловой кислоты (Na-АК) в водных растворах, а также оценено влияние природы катиона (Na⁺, N₄⁺) на сополимеризацию Na-АМС с солями акриловой кислоты в водных растворах [11]. В данной работе исследованы закономерности

гомогенной сополимеризации этих мономеров в смесях вода–спирт (метанол и изопропанол), имеющих различную сольватирующую и ионизирующую способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Na-АМС, полученную потенциометрическим титрованием водного раствора 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (реактив фирмы “Lubrizol”, Англия с $T_{пл} = 185^\circ\text{C}$) водным раствором NaOH до pH 9. Na-АК, полученную биокаталитическим методом (открытое акционерное общество “Биоамид”, Саратов), применяли в виде водного раствора с концентрацией 31%. Персульфат калия дважды перекристаллизовывали из водных растворов (содержание по окислительно-восстановительному методу 97.8%). Остальные реактивы квалификации х.ч. использовали без дополнительной очистки, гелий – высокой чистоты. Все растворы готовили в дистиллированной воде.

Сополимеризацию проводили по ранее описанной методике [9]. Перед реакцией растворы мономеров барботировали гелием. Сополимеризацию проводили в стеклянных дилатометрах; за ходом реакции следили по изменению объема реакционной смеси во времени с помощью катето-

E-mail: alexey-kurenkov@yandex.ru (Куренков Алексей Валерьевич).

метра КМ-8. Начальную скорость сополимеризации (v_0) определяли при малых конверсиях ($x < 3\%$). Конверсию рассчитывали по формуле

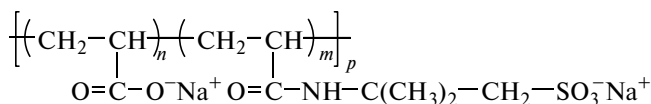
$$x = \frac{\Delta v}{v K} \times 100$$

Здесь v и Δv – исходный объем реакционного раствора и его изменение при сополимеризации (см^3); K – уменьшение объема системы при 100%-ном превращении мономеров в сополимер при температуре опыта

$$K = K'_{\text{Na-AMC}} \omega + K'_{\text{Na-AK}} (100 - \omega),$$

где $K'_{\text{Na-AMC}}$ и $K'_{\text{Na-AK}}$ – факторы контракции для гомополимеризации Na-AMC и Na-AK; ω – содержание Na-AMC в исходной мономерной смеси (мол. %).

После завершения реакции сополимер высаживали из водно-спиртовых растворов в большой избыток ацетона, промывали ацетоном и сушили при 50°C до постоянной массы. Содержание звеньев Na-AMC в сополимере



определяли по данным элементного анализа на серу методом, описанным в [12].

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в 0.5 моль/л NaCl при 30°C , используя капиллярный вискозиметр ВПЖ-3 с $d_k = 0.56$ мм. Значения рН измеряли с помощью иономера И-120.2 со стеклянным (ЭСЛ 65-07) и хлорсеребряным электродом (ЭВЛ 1 М3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию Na-AMC (M_1) с Na-AK (M_2) проводили в 30%-ных растворах мономеров в воде, смесях вода–метанол (92 : 8, 84 : 16, 75 : 25, 50 : 50) и вода–изопропанол (50 : 50) при рН 9 и 60°C в присутствии персульфата калия (5×10^{-4} моль/л). Во всех средах реакция протекала в гомогенных условиях и самопроизвольного образования сополимеров не отмечено. Проведение реакции при рН 9 позволяло исключить зависимость скорости распада инициатора от ионной силы раствора [13] и обеспечить эффективность инициирования [14].

В табл. 1 показано влияние состава смеси вода–метанол на сополимеризацию Na-AMC с Na-AK. Как видно, с повышением содержания воды в смеси вода–метанол увеличиваются значения начальной скорости полимеризации (v_0), характеристической вязкости и выхода сополимера за 1 ч. По-видимому, с ростом содержания воды в смеси вода–спирт усиливается протонодонорная способность среды и повышается концентрация водородных связей между группой $\text{C}=\text{O}$ у обоих

Таблица 1. Зависимость v_0 , $[\eta]$ и выхода сополимера от состава смеси вода–метанол при сополимеризации Na-AMC с Na-AK ($[M_1]/[M_2] = 5 : 5$ (мол. отн.))

Соотношение смеси вода–метанол, об. %	$v_0 \times 10^4$, моль/л с	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	Выход, % (за 1 ч)
100 : 0	2.1	182	96
92 : 8	0.8	–	58
84 : 16	0.5	71	47
75 : 25	0.4	61	25
50 : 50	0.3	40	–

мономеров и растворителем. В результате может увеличиться полярность двойной связи мономеров, что подтверждается спектральными данными в протонных растворителях для акриловой кислоты и акриламида, производным которого является Na-AMC [15]. Это повышает реакционную способность мономеров при сополимеризации и способствует увеличению значения v_0 .

Возрастание содержания метанола в смеси вода–метанол сопровождается уменьшением $[\eta]$. Понижение значения характеристической вязкости сополимеров может быть вызвано уменьшением их ММ за счет усиления реакции передачи цепи на подвижные атомы водорода в гидроксильной группе метанола.

Рассмотрим влияние состава исходной смеси мономеров на сополимеризацию Na-AMC с Na-AK в смесях вода–метанол (50 : 50) и вода–изопропанол (50 : 50). На рис. 1 приведены значения v_0 , $[\eta]$ и выхода сополимера за 1 ч в указанных растворителях. Увеличение содержания Na-AK в исходной смеси мономеров (M_2) понижает значения v_0 и $[\eta]$, что характерно для полимеризации ионогенных мономеров [7, 8]. Симбатно изменяется и зависимость выхода сополимера от состава исходной смеси мономеров (рис. 1в).

Сопоставление данных рис. 1 при $M_2 = \text{const}$ позволяет отметить, что при замене метанола на изопропанол в смеси вода–спирт значения v_0 увеличиваются вплоть до $M_2 = 0.6$ (рис. 1а), а значения $[\eta]$ и выхода сополимера уменьшаются. Изменение $[\eta]$, вероятно, вызвано уменьшением ММ сополимера вследствие большей способности изопропанола участвовать в реакциях передачи цепи по сравнению с метанолом.

На рис. 2 показана зависимость состава сополимера при малых конверсиях от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации Na-AMC с Na-AK в смесях вода–метанол (кривая 1) и вода–изопропанол (кривая 2). В исследованных растворителях независимо от состава исходной мономерной смеси образуются сополимеры, обогащенные звеньями Na-AK. При переходе от метанола (кривая 1) к изопропанолу (кривая 2) на-

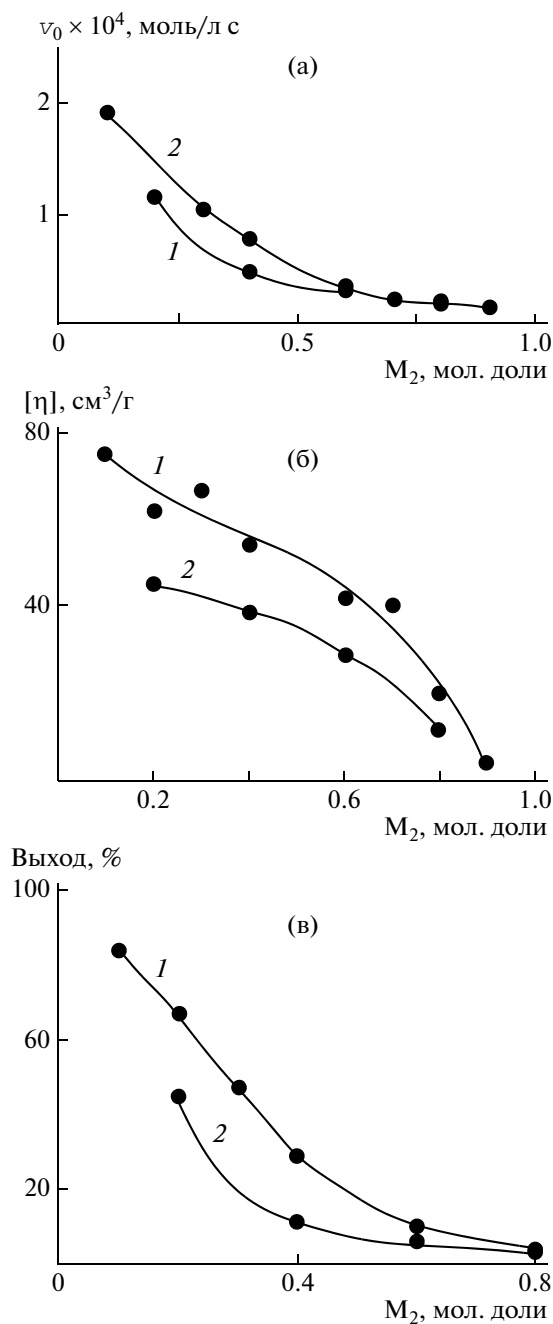


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации v_0 (а) Na-АМС с Na-АК в смеси вода–спирт (50 : 50), характеристической вязкости $[\eta]$ (б) и выхода за 1 ч (в) сополимеров от содержания Na-АК в исходной смеси мономеров M_2 . Спирт: 1 – метанол, 2 – изопропанол.

блюдается небольшое увеличение содержания звеньев Na-АК в сополимере при $M_2 = \text{const}$. Из данных о составе сополимера методом Келена–Тюдеша [16] были найдены значения относительных активностей мономеров при сополимеризации (табл. 2). При сополимеризации в

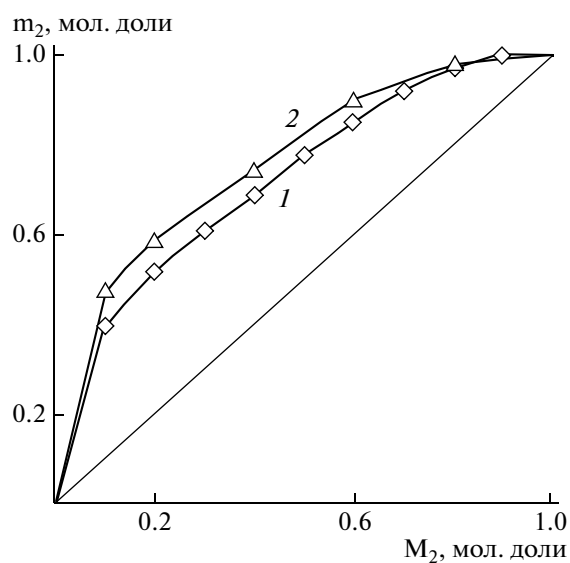
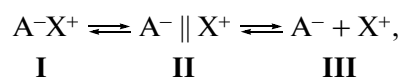


Рис. 2. Зависимость содержания звеньев Na-АК (m_2) в сополимере Na-АМС с Na-АК от содержания Na-АК в исходной смеси мономеров (M_2) при сополимеризации в смесях вода–спирт (50 : 50). Спирт: 1 – метанол; 2 – изопропанол.

смесях вода–метанол и вода–изопропанол $r_2 > r_1$, что количественно подтверждает большую реакционную способность Na-АК при сополимеризации по сравнению с Na-АМС.

Для объяснения полученных данных рассмотрим влияние природы растворителей на ионизационное равновесие ионогенных групп у мономеров и макрорадикалов:



где I, II и III – контактные, разделенные растворителем ионные пары и свободные ионы.

При замене изопропанола на метанол в смеси вода–спирт увеличиваются полярность среды и степень ионизации ионогенных групп мономеров и их звеньев в макрорадикалах, что смещает вправо ионизационное равновесие. В результате усиливаются электростатические отталкивания между фиксированными одноименными зарядами вдоль цепи, что косвенно подтверждается вискозиметрическими данными для сополимера Na-АМС с Na-АК (рис. 3). Концентрационные зависимости приведенной вязкости $(\eta_{\text{уд}}/c_{\text{п}}) = f(c_{\text{п}})$ во всех растворителях имеют полиэлектролитный характер [17]. Сопоставление данных рис. 3 при постоянном значении $c_{\text{п}}$ показывает увеличение значений $\eta_{\text{уд}}/c_{\text{п}}$ в ряду вода–изопропанол (50 : 50) < вода–метанол (50 : 50) < вода, что может быть вызвано увеличением эффективных размеров макромолекулярных клубков сополимера в результате усиления электростатических

отталкиваний между одноименными зарядами ($-\text{COO}^-$ и $-\text{SO}_3^-$) вдоль цепи.

В условиях сополимеризации при переходе от изопропанола к метанолу в смеси вода–спирт усиливается электростатическое отталкивание между акрилат-анионами мономера Na-АК и макрорадикалами с концевым звеном Na-АК в актах роста цепи, а также между указанными макрорадикалами в актах обрыва цепи, что уменьшает значения k_p и k_o . Вероятно, определяющим является понижение k_p , что приводит к уменьшению значений v_0 (рис. 1а) и r_2 (табл. 2). Напротив, в условиях эксперимента r_1 изменяется незначительно при изменении природы растворителя (табл. 2). Причиной этому, на наш взгляд, является различие в размерах заместителей, на концах которых расположены ионогенные группы. В молекуле Na-АМС заместитель имеет большие линейные размеры



и способен принимать большее число конформаций в пространстве по сравнению с Na-АК, имеющим короткий заместитель ($[-\text{C}(\text{O})-\text{O}^- \text{Na}^+]$). Поэтому электростатические эффекты в актах роста цепи для макрорадикалов с концевыми звеньями Na-АМС не играют заметной роли и практически не сказываются на значениях r_1 при изменении природы исследованных растворителей (табл. 2).

Для установления зависимости общей скорости процесса от концентрации компонентов про-

Таблица 2. Параметры сополимеризации Na-АМС с Na-АК в смесях вода–спирт

Растворитель	r_1 (Na-АМС)	r_2 (Na-АК)
Вода–метанол (50 : 50)	0.10 ± 0.01	2.30 ± 0.04
Вода–изопропанол (50 : 50)	0.06 ± 0.01	3.35 ± 0.04

водили опыты при переменной концентрации Na-АМС, Na-АК и персульфата калия при постоянстве концентрации остальных реагентов в смеси вода–изопропанол (50 : 50) (рис. 4). Видно, что с увеличением концентрации сомономеров и инициатора значения v_0 возрастают. По данным рис. 4 были определены значения порядков скорости реакции по концентрации Na-АМС, Na-АК и инициатору:

$$V = k_{\text{эф}} [\text{Na-АМС}]^{2.3} [\text{Na-АК}]^{0.9} [\text{персульфат калия}]^{0.5},$$

где $k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости сополимеризации.

Значения приведенных в уравнении порядков реакции по мономерам согласуются с установленными ранее в работе [10].

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность получения водорастворимых сополимеров Na-АМС с Na-АК с варьируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и кинетическими параметрами сополимеризации путем изменения природы и состава смеси вода–спирт.

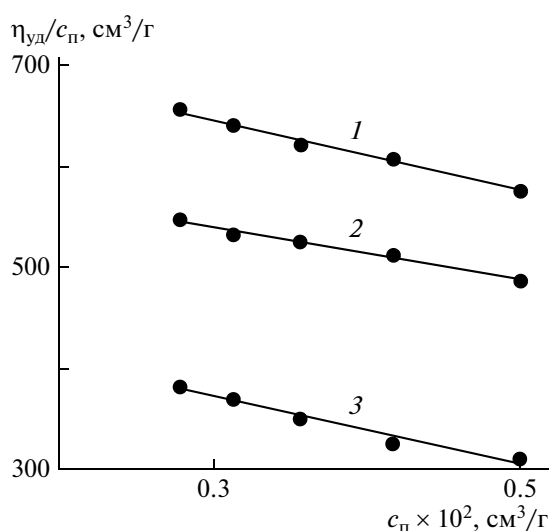


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}}/c_{\text{п}}$) от концентрации сополимера ($c_{\text{п}}$) Na-АМС с Na-АК (содержание в сополимере звеньев Na-АК 69 мол. %). Растворитель: 1 – вода, 2 – вода–метанол (50 : 50), 3 – вода–изопропанол (50 : 50).

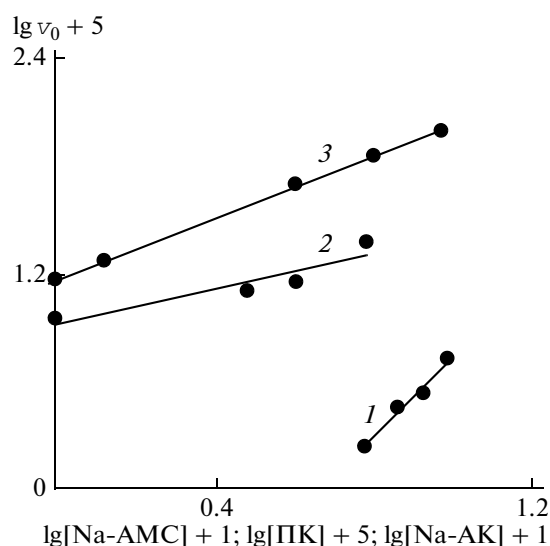


Рис. 4. Зависимость начальной скорости сополимеризации Na-АМС с Na-АК в смеси вода–изопропанол (50 : 50) от концентрации Na-АМС (1), персульфата калия (2) и Na-АК (3) в логарифмических координатах. $[\text{Na-АК}] = 0.30$ моль/л (1, 2), $[\text{Na-АМС}] = 1.07$ моль/л (2, 3), $[\text{персульфат калия}] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л (1, 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куренков А.В., Куренков В.Ф., Лобанов Ф.И. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 11. С. 1894.
2. Куренков В.Ф., Куренков А.В., Кагорова Т.В. // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 11. С. 2.
3. Boffardi V.P. Pat. 4693829 USA. 1987.
4. Cha C.Y., Varsanik R.G. Pat. 4680135 USA. 1987.
5. Шинабек А., Альбрехт Г., Керн А., Шубек М., Мелзер М. Пат. 2004024154. США. 2004.
6. Наумова С.Ф., Скрипниченко Л.Н., Коньшева Т.В., Новицкая Л.В., Сосинович Е.Д. // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 2. С. 78.
7. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
8. Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. P. 849.
9. Куренков В.Ф., Куренков А.В., Лобанов Ф.И. // Высокмолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1554.
10. Куренков В.Ф., Куренков А.В., Лобанов Ф.И. // Высокмолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 7. С. 1.
11. Куренков А.В., Султанова Д.Ф., Куренков В.Ф., Лобанов Ф.И. // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 4. С. 36.
12. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969.
13. Kolthoff T.M., Miller I.K. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 7. P. 3055.
14. Холоднова К.И., Павлюченко В.Н., Алексеева З.М., Андреева А.И. Каталитические и иницирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л.: Охтинское научно-производственное объединение "Пластполимер", 1984.
15. Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.
16. Kelen T., Tudos F., Turcsanyi B., Kennedy I.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 12. P. 3047.
17. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965.