

На правах рукописи

Антонович Ольга Анатольевна

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
АКРИЛАМИДА С СОЛЯМИ  
2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ  
В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Казань - 2005

Работа выполнена на кафедре технологии пластических масс  
Казанского государственного технологического университета

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Куренков Валерий Фёдорович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Мягченков Виталий Алексеевич


кандидат химических наук  
Нуруллина Елена Валентиновна

**Ведущая организация:** Ярославский государственный  
технологический университет

Защита состоится «16» ноября 2005 г. в 11<sup>30</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212. 080. 01 в Казанском государственном  
технологическом университете по адресу:  
420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Учёного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «13» октября 2005 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
кандидат технических наук, доцент  Н. А. Охотина

2006-4  
21569

2212308

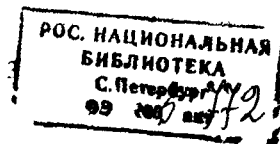
## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Водорастворимые полимеры акриламида (АА) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (Н-АМС) обладают комплексом полезных свойств и применяются в различных отраслях промышленности. Полимеры АА являются эффективными флокулянтами, связывающими, загустителями и стабилизаторами. Полимеры Н-АМС и её солей обладают гидродитической устойчивостью, термостойкостью и являются эффективными флокулянтами, диспергаторами и стабилизаторами. В случае сополимеров АА с солями Н-АМС возможно совмещение полезных свойств, присущих полимерам на основе индивидуальных мономеров. При этом для разных назначений эффективными являются сополимеры с различными молекулярными характеристиками. В связи с этим актуальным является управление процессами синтеза сополимеров в различных средах, что позволит получать сополимеры с различными характеристиками и свойствами.

При радикальной полимеризации и сополимеризации водорастворимых мономеров природа реакционной среды существенно влияет на кинетические параметры синтеза и характеристики образующихся сополимеров. Это обусловлено изменением реакционной способности реагирующих частиц вследствие их ионизации, сольватации, комплексообразования и межмолекулярных взаимодействий в реакционной среде. Ранее современные представления о полимеризации слабых неперелых электролитов освещены в работах В.А.Кабанова и Д.А.Топчиева, а сильных электролитов – в работах В.Ф.Куренкова и В.А.Мягченкова. показано, что закономерности синтеза полиэлектролитов не могут быть описаны классическими уравнениями, не учитывающими влияние среды на состояние ионогенных групп мономеров. Поэтому осложнённый характер сополимеризации ионогенных мономеров также определяет актуальность изучения особенностей образования в разных средах сополимеров АА с солями Н-АМС с различными молекулярными характеристиками. Актуальным является и изучение ранее не охарактеризованных свойств сополимеров АА с солями Н-АМС.

Работа выполнена в соответствии с Программами развития приоритетных направлений науки в Республике Татарстан на 1999 – 2000 гг. [грант 19-03/2000 (Ф)] и на 2001 – 2005 гг. [грант 07-7.582/2001(Ф)].

Целью данной работы является изучение основных кинетических закономерностей и особенностей радикальной сополимеризации АА с Li-, Na-, K-, Mg-, Ca- и Sr-солями Н-АМС в водных, водно-солевых, водно-диметилсульфоксидных (ДМСО) и водно-диметилформамидных (ДМФА) растворах с учётом состояния ионогенных групп в исследуемых средах, определение путей направленного синтеза сильных полиэлектролитов путём



варьирования условий сополимеризации, а также изучение свойств полученных сополимеров.

В соответствии с отмеченным предстояло решить следующие задачи:

- оценить влияние ионной силы растворов на сополимеризацию в водно – солевых средах;
- оценить влияние природы катиона на сополимеризацию одновалентных и двухвалентных солей Н-АМС с АА в водных растворах;
- изучить кинетические закономерности сополимеризации в водно – органических (ДМСО и ДМФА) средах;
- изучить противоионное связывание и фазовое разделение в растворах сополимеров;
- изучить адгезионные и антистатические свойства сополимеров и их комплексов с поливиниловым спиртом и формальдегидом.

**Научная новизна.** Первые установлены кинетические закономерности осложнённых процессов радикальной сополимеризации АА с одно- и двухвалентными солями Н-АМС в водных, водно-солевых и водно-органических растворах с учётом состояния ионогенных групп мономеров и сополимеров в исследуемых средах, определяющих характер электростатических взаимодействий реагирующих частиц и конформационное состояние макрорадикалов в реакционной среде. Выявлена взаимосвязь кинетических параметров сополимеризации с характеристиками сополимеров, полученных в различных средах, что может использоваться для целенаправленного синтеза сополимеров с различными свойствами.

**Практическая ценность.** Установлена возможность синтеза высокомолекулярных сополимеров АА и солей Н-АМС с различными характеристиками и свойствами путём варьирования параметров реакционной среды при радикальной сополимеризации. Установлены закономерности противоионной ассоциации в растворах сополимеров АА с солями Н-АМС, что имеет значение для управления процессом сополимеризации и регулирования свойств растворов сополимеров. Показано, что сополимеры АА с Na-АМС характеризуются большей устойчивостью к фазовому разделению в водных растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  при 20–100°C по сравнению с сополимерами АА и акрилата натрия. Установлена возможность использования полученных сополимеров АА с Na-АМС и их комплексов с поливиниловым спиртом и формальдегидом в качестве адгезионных и антистатических покрытий на подложках различных промышленных полимеров, а также прочностных пропиточных составов для бумаги.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается использованием комплекса физико – химических методов исследования: дилатометрии, вискозиметрии, кондуктометрии, потенциометрии, дифференциально – термического и термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, химических методов анализа.

Автор защищает: новые результаты экспериментальных исследований по синтезу в водных, водно – солевых и водно – органических средах, свойствам и применению водорастворимых сополимеров одно- и двухвалентных солей Н-АМС с АА.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 статей и 11 тезисов докладов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: - Научных конференциях студентов и аспирантов ЧувГУ (Чебоксары, 2000, 2001, 2004); - X и XI Международных конференциях студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2001, 2005); - I Форуме молодых учёных и специалистов Республики Татарстан (Казань, 2001); - VI Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 2002» (Нижнекамск, 2002); - Научно – методической конференции «III Кирпичниковские чтения» (Казань, 2003); - XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2004); - Межвузовской научно – технической конференции «Пластмассы со специальными свойствами» (Санкт-Петербург, 2004).

Личный вклад автора. Основная часть эксперимента, обработка полученных данных и их обсуждение выполнены лично автором или при его непосредственном участии.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 149 страницах машинописного текста и состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 127 наименований. Диссертация включает 46 таблиц и 62 рисунка.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены наиболее значимые ранние работы по гомо- и сополимеризации исследуемых мономеров в различных средах, а также свойства образующихся (со)полимеров.

Во второй главе (обсуждение результатов) изложены результаты собственных исследований автора.

В третьей главе (экспериментальная часть) приведены характеристики исходных веществ, методика сополимеризации и описаны методы анализа.

Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н., профессору Архирееву В.П., к.х.н., доценту кафедры технологии пластмасс Шевцовой С.А. и всем сотрудникам кафедры ТПМ за помощь, оказанную при выполнении работы.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сополимеризацию АА ( $M_1$ ) с солями Н-АМС ( $M_2$ ) изучали в концентрированных растворах мономеров ( $[M_1]+[M_2] = 10-30\%$ ) в воде, в водно-солевых и в водно – органических (ДМСО и ДМФА) средах при pH 9 и

30-60°C. Реакцию инициировали перексосульфатом калия (ПК) и аммония (ПА) и редокс-системой ПК - бисульфит натрия (БН). Поддержание pH 9 исключало возможность гидролиза солей Н-АМС и имидизацию амидных групп, а также обеспечивало эффективность инициирования и постоянство скорости инициирования при изменении ионной силы раствора. В отсутствие инициаторов образования сополимеров не наблюдалось. Во всех средах сополимеризация протекала в гомогенных условиях. Кинетические измерения выполнены по данным dilatометрического метода.

### Сополимеризация акриламида с солями 2-акриламидо-2-мethylпропансульфокислоты в водных и водно-солевых растворах

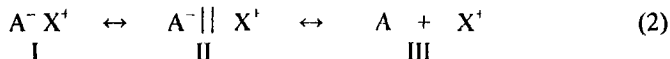
Одним из факторов эффективного управления процессом сополимеризации ионогенных мономеров является ионная сила раствора  $\mu$ . Для выявления роли  $\mu$  при сополимеризации АА с солями Н-АМС опыты проводили при различных концентрациях солей Н-АМС и добавок низкомолекулярных солей.

При сополимеризации АА с Na-АМС в воде и в 1м. NaCl установлено увеличение начальной скорости  $v_0$  с повышением содержания АА, Na-АМС и инициатора, а также при добавлении NaCl. Симбатно  $v_0$  изменяются и значения ММ и выхода сополимеров с увеличением концентрации сомономеров. Установлено эмпирическое уравнение скорости сополимеризации в воде:

$$v = k_c [AA]^{1/3} [Na-АМС]^{0.8} [ПК]^{0.5}, \quad (1)$$

где  $k_c$  – константа скорости сополимеризации. В уравнении (1)  $k_c = (k_p/k_o^{1/2}) (2f k_{расп})^{1/2}$ , где  $k_p$ ,  $k_o$  и  $k_{расп}$  – соответственно константы скорости роста, обрыва цепей и распада инициатора,  $f$  – эффективность инициирования. При увеличении  $\mu$  значения  $k_c$  возрастают, а при достижении максимума мало изменяются.

Для объяснения экспериментальных данных рассмотрим схему ионизационного равновесия ионогенных групп мономера и макрорадикалов в растворах:



Здесь  $A^-$  – анион мономера или макрорадикала;  $X^+$  – катион; I, II и III – соответственно контактные и разделенные растворителем ионные пары и свободные ионы. С увеличением  $\mu$  сдвигается влево ионизационное равновесие (2), что изменяет внутри- и межмолекулярные электростатические взаимодействия и конформацию макрорадикалов. Это способствует столкновению одноименно заряженных частиц в актах роста (при взаимодействии Na-АМС со “своим” макрорадикалом) и обрыва цепей (при взаимодействии макрорадикалов с концевыми звеньями Na-АМС), что

(при взаимодействии макрорадикалов с концевыми звеньями Na-АМС), что должно увеличивать  $k_p$  и  $k_o$ . По-видимому, преобладающее увеличение  $k_p$  с ростом  $\mu$  явилось причиной зафиксированного роста  $k_c$ . Непостоянство  $\mu$  по причине изменения концентрации ионогенного мономера в исходной смеси и в ходе сополимеризации, а также при добавлении низкомолекулярных неполимеризующихся солей обуславливает неизоинность условий синтеза и непостоянство «констант» скоростей элементарных реакций и «констант» сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ . Из этого следует, что сополимеризация с участием ионогенного мономера не может быть описана фиксированными значениями  $r_1$  и  $r_2$  с помощью классических уравнений.

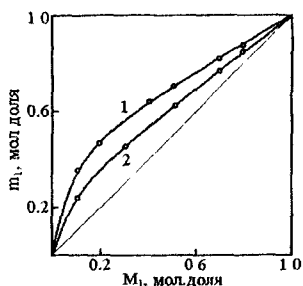


Рис. 1 Зависимость содержания звеньев AA в сополимере  $m_1$  (конверсия  $x < 3\%$ ) от содержания AA в исходной мономерной смеси  $M_1$  при сополимеризации AA с Na-АМС в воде (1) и в 1 м NaCl (2)

NaCl значения  $\nu_0$  и значения энергии активации сополимеризации возрастают. На значениях  $\nu_0$  сказывается и изменение с температурой степени ионизации ионогенных групп, характера электростатических взаимодействий и конформации макрорадикалов при сополимеризации. Увеличение температуры сказывается также на уменьшении  $[\eta]$  выделенных сополимеров, что согласуется с характером изменения  $[\eta]$  от концентрации инициатора.

Аналогичные закономерности установлены и при сополимеризации AA с Mg-АМС в воде и в 1 м.  $MgCl_2$ , что свидетельствует об общем характере влияния  $\mu$  на кинетические эффекты и молекулярные характеристики сополимеров.

При сополимеризации в воде и в 1 м. NaCl при различных  $M_1$  получаются сополимеры, обогащенные звеньями AA (рис.1). По данным рис.1 были определены эффективные относительные активности мономеров  $r_1$  (AA) и  $r_2$  (Na-АМС):  $r_1 = 1.31 \pm 0.12$  и  $r_2 = 0.11 \pm 0.01$  (в воде) и  $r_1 = 1.25 \pm 0.14$  и  $r_2 = 0.31 \pm 0.04$  (в 1 м NaCl). Значения  $r_1 > r_2$  свидетельствуют о большей реакционной способности AA при сополимеризации по сравнению с Na-АМС. При замене воды на 1 м. NaCl содержание звеньев Na-АМС в сополимере повышается (переход от кр.1 к кр.2). Это следствие увеличения  $\mu$ , которая повышала константу скорости роста цепей  $k_{22}$  и увеличивало содержание звеньев Na-АМС в сополимере.

Отмечено, что при переходе от воды к 1 м.

## Влияние природы катиона при сополимеризации акриламида с солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты

Влияние иона щелочного металла у Li-, Na- и K-солей H-АМС на сополимеризацию оценивали при  $([M_1] + [M_2]) = 15\%$  и неизменных остальных условиях. Во всех случаях значения  $\nu_0$  и  $[\eta]$  симбатно повышаются с ростом  $M_1$  и в последовательности  $K^+ < Na^+ < Li^+$  (рис. 2). Изменение мгновенного состава сополимеров ( $x < 3\%$ ) от содержания АА в исходной мономерной смеси при сополимеризации АА с Li-, Na- и K-АМС показано на рис. 3. Видно, что для всех систем в широкой области составов исходной мономерной смеси получаются сополимеры, обогащенные звеньями АА. Характер зависимостей на рис. 3 соответствует эффективным значениям  $r_1$  и  $r_2$ , приведённым в табл. 1. Во всех случаях  $r_1 > r_2$ , что подтверждает большую реакционную способность АА при сополимеризации по сравнению с солями H-АМС. Согласно рис. 3, содержание ионогенных звеньев в сополимере повышается в ряду  $K^+ < Na^+ < Li^+$  (переход от кр. 1 к кр. 3), что объясняется аналогичной последовательностью изменения связывания катионов полианионами. Увеличение связывания катионов полианионами смещает ионизационное равновесие (2) влево, что ослабляет электростатические отталкивания одноимённо заряженных частиц в актах роста цепи и увеличивает значения  $k_{22}$ . Это приводит к обогащению сополимеров ионогенными звеньями.

Экспериментальные данные по сополимеризации АА с Mg-, Ca- и Sr-солями H-АМС приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно увеличение значений  $\nu_0$ , выхода и  $[\eta]$  сополимеров с ростом концентрации смеси  $M_1 + M_2$  и добавок  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$  и  $SrCl_2$  при  $[M_1 + M_2] = \text{const}$ .

Из сравнения данных табл. 2 при  $[M_1 + M_2] = \text{const}$  следует увеличение  $\nu_0$  в ряду  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$ , как в отсутствие, так и в присутствии небольших

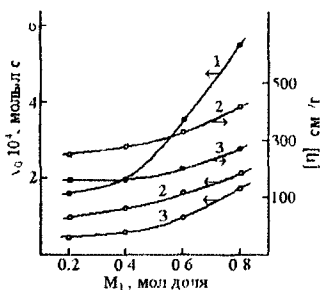


Рис. 2. Зависимость  $\nu_0$  (1–3) при сополимеризации АА с Li-АМС (1), Na-АМС (2, 2') и K-АМС (3, 3') и  $[\eta]$  сополимеров (2', 3') от содержания АА в исходной мономерной смеси  $M_1$ .

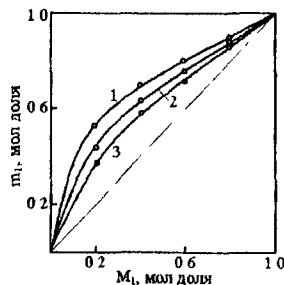


Рис. 3. Зависимость содержания звеньев АА в сополимерах ( $m_1$ ) АА с Li- (3), Na- (2) и K-АМС (1) от содержания АА в исходной мономерной смеси  $M_1$  ( $[M_1] + [M_2] = 15\%$ ,  $x < 3\%$ ).



добавок солей. Симбатно  $\nu_0$  увеличивается и  $[\eta]$  при переходе от сополимеров АА с Mg-АМС к сополимерам АА с Са-АМС (табл. 2).

Таблица 1 Значения относительных активностей мономеров

| Катион        | $r_1$           | $r_2$           |
|---------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Li}^+$ | $1.87 \pm 0.35$ | $0.31 \pm 0.06$ |
| $\text{Na}^+$ | $1.83 \pm 0.49$ | $0.71 \pm 0.05$ |
| $\text{K}^+$  | $1.78 \pm 0.27$ | $0.91 \pm 0.02$ |

Таблица 2 Параметры сополимеризации АА с солями II-АМС в водных растворах Исходное молярное соотношение  $[M_1]/[M_2] = 3 \cdot 7$

| Катион           | $[M_1+M_2]$ , % | Добавка, моль/л       | $\nu_0 \cdot 10^5$ , моль/л·с | Выход за 2ч, % | $[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г | Содержание звеньев, мол % |       |
|------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|---------------------------|-------|
|                  |                 |                       |                               |                |                               | $m_1$                     | $m_2$ |
| $\text{Mg}^{2+}$ | 5               | —                     | 0.58                          | 63             | 57                            | —                         | —     |
|                  | 10              | —                     | 4.08                          | 68             | 84                            | 53.0                      | 47.0  |
|                  | 10              | $[\text{MgCl}_2]=0.4$ | 5.13                          | 80             | 89                            | —                         | —     |
|                  | 10              | $[\text{MgCl}_2]=0.8$ | 6.09                          | 89             | 88                            | —                         | —     |
|                  | 15              | —                     | 17.02                         | 76             | 100                           | 47.0                      | 53.0  |
| $\text{Ca}^{2+}$ | 5               | —                     | 0.68                          | 62             | —                             | —                         | —     |
|                  | 10              | —                     | 4.36                          | 62             | 107                           | 44.0                      | 56.0  |
|                  | 10              | $[\text{CaCl}_2]=0.4$ | 5.43                          | 98             | 106                           | —                         | —     |
|                  | 10              | $[\text{CaCl}_2]=0.8$ | 6.37                          | 99             | 105                           | —                         | —     |
|                  | 15              | —                     | 19.78                         | 64             | 112                           | 43.0                      | 57.0  |
| $\text{Sr}^{2+}$ | 5               | —                     | 0.82                          | 47             | —                             | —                         | —     |
|                  | 10              | —                     | 6.24                          | 60             | —                             | 39.3                      | 60.7  |
|                  | 10              | $[\text{SrCl}_2]=0.4$ | 7.72                          | 83             | —                             | —                         | —     |
|                  | 10              | $[\text{SrCl}_2]=0.8$ | 8.32                          | 86             | —                             | —                         | —     |
|                  | 15              | —                     | 20.13                         | 61             | —                             | 37.7                      | 62.3  |

Зависимость состава сополимера от состава в исходной мономерной определяется эффективными значениями:  $r_1=0.88 \pm 0.21$ ,  $r_2(\text{Mg-АМС})=0.11 \pm 0.08$  и  $r_1=0.62 \pm 0.22$ ,  $r_2(\text{Ca-АМС})=0.35 \pm 0.11$ . В исследуемых системах константы скорости присоединения мономеров к «чужому» макрорадикалу выше, чем к «своему», т.е.  $r_1=(k_{11}/k_{12}) < 1$  и  $r_2=(k_{22}/k_{21}) < 1$ .

Сопоставление данных табл. 2 при  $[M_1]/[M_2] = \text{const}$  показывает увеличение содержания ионогенных звеньев в составе сополимеров в последовательности  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$  и во всех системах увеличение концентрации смеси  $M_1 + M_2$  приводит к обогащению сополимеров ионогенными звеньями в результате увеличения  $\mu$ .

Увеличение  $\mu$  и степени связывания катионов полианионами в ряду  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$  (установлено в настоящем эксперименте) смещает влево ионизационное равновесие (2). Поэтому при сополимеризации уменьшаются электростатические отталкивания между солями Н-АМС и «своими» макрорадикалами в ряду  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$  в актах роста цепи, что приводит к увеличению  $\nu_0$  в последовательности  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$  и обогащению сополимеров ионогенными звеньями в последовательности  $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ .

### Сополимеризация акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия в водно – органических растворах

Сополимеризацию АА с Na-АМС проводили в 10%-ных растворах в воде, в смеси вода:ДМСО = 1:4 и в ДМСО при pH 9 и 50°C, инициатор - ПК. Во всех средах установлено увеличение  $\nu_0$ , ММ и выхода сополимера с увеличением  $M_1$ . Наиболее высокомолекулярные образцы сополимеров образуются при сополимеризации в мономерных смесях обогащенных АА.

При  $M_1 = \text{const}$  значения  $\nu_0$  увеличиваются в ряду вода < вода:ДМСО (1:4) < ДМСО, а значения ММ сополимеров уменьшаются в последовательности вода > ДМСО. Последнее обстоятельство является следствием усиления влияния реакции передачи цепи на молекулы ДМСО.

На рис. 4 показаны кривые мгновенного состава сополимера при сополимеризации в воде (кр.1) и в смеси вода:ДМСО = 1:4 (кр.2). В обоих случаях в широкой области значений  $M_1$  сополимеры обогащены звеньями АА. По данным рис. 4 определяли значения  $r_1$  и  $r_2$  методом Майо-Льюиса, Файнмена-Росса и Келена-Тьюдоша. При этом данные различных методов хорошо согласовывались между собой. При сополимеризации в воде  $r_1 = 1,31 \pm 0,09$  и  $r_2 = 0,11 \pm 0,01$ , а в смеси вода:ДМСО = 1:4 –  $r_1 = 1,15 \pm 0,05$  и  $r_2 = 0,63 \pm 0,01$ . В указанных средах значения  $r_1 > r_2$ , что подтверждает большую реакционную способность АА при сополимеризации по сравнению с Na-

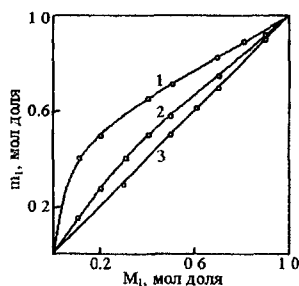


Рис. 4 Зависимость содержания звеньев АА в сополимере  $m_1$  ( $x < 3\%$ ) от содержания АА в исходной мономерной смеси  $M_1$  при сополимеризации АА с Na-АМС в воде (1), в смеси вода ДМСО (1:4) (2) и в ДМСО (3).

АМС. При проведении реакции в ДМСО  $r_1=1,0\pm0,1$  и  $r_2=1,0\pm0,01$ , что свидетельствует об азеотропной сополимеризации. Из рис. 4 также следует, что при  $M_1 = \text{const}$  содержание звеньев Na-АМС в сополимере повышается в ряду вода < вода:ДМСО (1.4) < ДМСО (переход от кр.1 к кр.3), что объясняется уменьшением полярности среды при добавлении ДМСО к воде, вследствие чего ионизационное уравнение (2) смещается влево и ослабляется электростатический эффект отталкивания между одноименно заряженными сульфонатными группами мономера и макрорадикала.

При сополимеризации Na-АМС с АА в ДМСО было установлено эмпирическое уравнение общей скорости:

$$\nu_0 = k_c [AA]^1 \cdot [Na-АМС]^0 [ПК]^1 \quad (3)$$

где  $k_c$  – константа скорости сополимеризации. Сопоставление уравнений (1) и (3) позволяет отметить увеличение порядков реакции по сомономерам и инициатору при переходе от воды к ДМСО. Половинный порядок реакции по инициатору в уравнении (1) свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей, а единичный порядок по инициатору в уравнении (3) – о мономолекулярном обрыве цепей вследствие частичной микрогетерогенности процесса в концентрированных растворах мономеров в ДМСО.

Сополимеризацию АА с Na-АМС изучали в 10%-ных растворах в воде и в смесях вода:ДМФА (75:25, 50:50, 25:75) при pH 9. Реакцию инициировали термическим разложением радикального инициатора ПА при 60°C. Для обеспечения гомофазных условий сополимеризации содержание ДМФА в водно-ДМФА смесях не превышало 75%. Из табл. 3 видно, что значения  $\nu_0$ ,  $[\eta]$  и выхода сополимера симбатно увеличиваются с увеличением содержания воды в составе растворителя.

Таблица 3 Влияние растворителя на сополимеризацию АА с Na-АМС

| $M_1 : M_2$ | Вода:ДМФА | $\nu_0 \cdot 10^5$ , моль/л·с | $[\eta]$ , см <sup>3</sup> /г | Выход, % |
|-------------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|----------|
| 20 : 80     | 100 : 0   | 2.19                          | 300                           | 29       |
|             | 75 : 25   | 0.84                          | –                             | 29       |
|             | 50 : 50   | –                             | 20                            | 34       |
|             | 25 : 75   | 0.37                          | 18                            | –        |
| 60 : 40     | 100 : 0   | 2.98                          | 320                           | 38       |
|             | 75 : 25   | 0.95                          | 140                           | –        |
|             | 50 : 50   | 0.70                          | 70                            | 62       |
|             | 25 : 75   | 0.54                          | 20                            | 67       |

Из табл. 3 также следует, что сополимеры, полученные в смесях обогащенных АА, являются более высокомолекулярными и процесс сополимеризации протекает с большим выходом. Увеличение  $\nu_0$  при сополимеризации АА с Na-АМС связано с усилением протонодонорных свойств реакционной среды при добавлении воды к ДМФА. Это повышает сольватацию сомономеров за счет образования H-связей между группами C=O мономеров и растворителя, что увеличивает полярность винильной группы мономеров и их активность при сополимеризации. Зафиксированное в табл. 3 уменьшение  $[\eta]$  с увеличением содержания ДМФА в составе растворителя (табл. 3) может быть следствием усиления влияния передачи цепи на молекулы ДМФА.

Было установлено уравнение общей скорости сополимеризации АА с Na-АМС в смеси вода : ДМФА (25:75):

$$\nu_0 = k_c [AA]^{1/4} [Na-AMC]^{1/3} [PA]^{0.7}, \quad (4)$$

Сопоставление уравнений (1) и (4) свидетельствует об увеличении порядков реакции по сомономерам и инициатору при переходе от воды к смеси вода:ДМФА. Величина порядка реакции по инициатору в уравнениях (1) и (4) свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей в исследованных средах.

При сополимеризации в воде и в смеси вода:ДМФА (25:75) зафиксирована большая реакционная способность АА при сополимеризации по сравнению с Na-АМС и неизменность состава сополимера при изменении состава растворителя. Последнее, очевидно, связано с одновременным действием двух противоположных факторов. С одной стороны, при добавлении ДМФА к воде уменьшается ионизация ионогенных групп у звеньев Na-АМС в макрорадикалах (подтверждено данными вискозиметрии), что снижает заряженность цепей и увеличивает локальную концентрацию Na-АМС у «своих» макрорадикалов и содержание звеньев Na-АМС в сополимере. С другой стороны, на состав мономерной смеси около макрорадикалов могут влиять гидрофобные взаимодействия. При сополимеризации АА с Na-АМС в концентрированных растворах мономеров при добавлении ДМФА к воде повышается содержание ассоциатов типа мицелл. Очевидно, из-за стерических затруднений, вызванных наличием у Na-АМС громоздкого заместителя  $(-C(O)-NH-C(CH_3)_2-CH_2-SO_3Na)$  проникновение внутрь мицелл молекул Na-АМС более затруднено по сравнению с АА. Это могло снижать концентрацию Na-АМС около макрорадикалов и содержание его звеньев в сополимере. Таким образом, одновременное проявление электростатического и гидрофобного эффектов, очевидно, приводило к неизменности состава сополимера АА с Na-АМС при переходе от воды к смеси вода:ДМФА (25:75).

## Свойства сополимеров акриламида с солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты

### Степень связывания катионов в растворах (со)полимеров

Вискозиметрическим методом Тераймы и Уолла определена степень связывания ( $\alpha_{\text{связ}}$ ) ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в растворах солей Н-ПАМС и сополимеров солей Н-АМС с АА. Для оценки  $\alpha_{\text{связ}}$  проводят изоионное разбавление раствора полиэлектролита (ПЭ) раствором низкомолекулярного электролита, имеющего одинаковый с ПЭ катион. Определяют  $C_s$  – концентрацию низкомолекулярного электролита, при которой спрямляется зависимость  $\eta_{\text{уд}}/C_n = f(C_n)$  и находят величину  $\alpha_{\text{связ}} - 1 = \alpha_{\text{своб}}$ , где доля свободных катионов ( $\alpha_{\text{своб}}$ ) равна  $\alpha_{\text{своб}} = C_s/C_n$ .

При изоионном разбавлении растворов сополимера АА с Na-АМС, в широком интервале концентраций NaCl не зафиксировано линейной зависимости  $\eta_{\text{уд}}/C_n = f(C_n)$ , что исключает возможность нахождения  $\alpha_{\text{связ}}$ . В растворах гомополимеров Mg-, Ca- и Sr-солей Н-ПАМС и их сополимеров с АА в присутствии различных концентраций соответствующих солей  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  были найдены значения  $C_s$ , обеспечивавшие спрямление кривых  $\eta_{\text{уд}}/C_n = f(C_n)$ . Установлено уменьшение значений  $\alpha_{\text{связ}}$  в ряду  $\text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  для гомополимеров (солей Н-ПАМС) и в ряду  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} (\text{Sr}^{2+})$  для сополимеров АА с Mg-, Ca-, Sr- и Ba-солями Н-АМС. Выявленный противоположный характер изменения эффективности связывания двухзарядных катионов полисульфонат-анионами сополимеров по сравнению с гомополимерами – солями Н-ПАМС соблюдается независимо от значений ММ и химического состава макромолекул. Установленные закономерности носят общий характер, поскольку определены на образцах полимеров с различными молекулярными характеристиками (ММ, химический состав и природа неионогенных звеньев) и в широкой области концентраций сополимеров (от 0.008 до 0.6%). Установленные закономерности противоионной ассоциации использованы для интерпретации особенностей радикальной сополимеризации солей Н-АМС с АА в водных растворах и свойств растворов сильных ПЭ на основе солей Н-АМС.

### Фазовое разделение в водных растворах сополимеров

Как известно, получение и применение водорастворимых полимеров часто проводится в средах, содержащих солевые включения и добавки, которые способны влиять на конформационное состояние и устойчивость макромолекул в растворах, а также на свойства полимеров. Поэтому является важной информация об устойчивости к солевой агрессии сополимеров и её зависимости от различных факторов.

Были изучены закономерности фазового разделения водных растворов сополимеров АА с Na-АМС и АА с акрилатом натрия (АКН) под действием  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  в интервале 20-100<sup>0</sup>С. Значения температуры фазового разделения  $T_{\text{фр}}$  для сополимеров АА с АКН показано в таблице 4.

Таблица 4 Фазовое поведение ПЛА (образец 5), Na-ПАМС (образец 9), сополимеров АА с Na-АМС (образцы 6-8) и АА с АКН (образцы 1-4) в растворах солей в интервале 25-100<sup>0</sup>С

| Образец | Содержание ионогенных звеньев, мол% | Температура фазового разделения $T_{\text{фр}}$ , <sup>0</sup> С |    |    |                         |    |    |                         |    |    |
|---------|-------------------------------------|--|----|----|-------------------------|----|----|-------------------------|----|----|
|         |                                     | [NaCl], %  |    |    | [CaCl <sub>2</sub> ], % |    |    | [MgCl <sub>2</sub> ], % |    |    |
|         |                                     | 3  | 5  | 10 | 0.25                    | 1  | 3  | 0.25                    | 1  | 3  |
| 1       | 7.0                                 | -  | -  | -  | 76                      | 65 | 78 | -                       | -  | -  |
| 2       | 11.0                                | 75   | 66 | 78 | 56                      | 51 | 60 | 80                      | 69 | 85 |
| 3       | 20.0                                | 59   | 54 | 60 | 50                      | 43 | 52 | 66                      | 61 | 72 |
| 4       | 28.0                                | 48   | 41 | 51 | -                       | -  | -  | 52                      | 45 | 53 |
| 5       | 0                                   | н  | н  | н  | н                       | н  | н  | н                       | н  | н  |
| 6-8     | 7.0; 11.4; 20.1                     | н  | н  | н  | н                       | н  | н  | н                       | н  | н  |
| 9       | 100.0                               | н  | н  | н  | н                       | н  | н  | н                       | н  | н  |

Примечание н – нет фазового разделения

Как видно, фазовое разделение растворов сополимеров происходит при малых концентрациях  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  (0.25-3%), а в случае  $\text{NaCl}$  - только при больших концентрациях (3-10%). Наблюдаемое уменьшение растворимости сополимера является следствием специфического связывания катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  полианионами, которое приводит к образованию прочных внутри- и межмолекулярные солевых связей и разрушению гидратной оболочки макромолекул. В отличие от двухвалентных солей  $\text{NaCl}$  обладает меньшей дегидратирующей способностью и поэтому фазовое разделение сополимеров в присутствии  $\text{NaCl}$  наблюдается при более высоких концентрациях по сравнению с  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  (табл. 4). Из табл. 4 следует, что с увеличением содержания ионогенных звеньев в сополимере АА с АКН значение  $T_{\text{фр}}$  уменьшается для всех солевых добавок. Это следствие увеличения концентрации солевых связей между полианионами и катионами, что снижает устойчивость макромолекул в растворе. Установленная для сополимеров АА с Na-АМС большая устойчивость к фазовому разделению в присутствии двухзарядных солей (сохраняли растворимость до 100<sup>0</sup>С) по сравнению с сополимерами АА с АКН объясняется следующим. Различием в геометрии анионов – наличие у сополимеров АА с Na-АМС заместителей с большими линейными размерами  $[-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}]$ , а у сополимеров АА с АКН – коротких по размеру заместителей  $[-\text{C}(\text{O})-\text{ONa}]$ .

Как известно, заместители с большими линейными размерами обеспечивают большую подвижность и способность принимать большое число конформаций в пространстве, а также уменьшают плотность зарядов вдоль цепи по сравнению с короткими заместителями. Это должно способствовать меньшей степени связывания двухзарядных катионов полисульфонат-анионами и большей устойчивости к фазовому разделению сополимера АА с Na-АМС по сравнению с сополимерами АА с АКН. Другой причиной является различие в связывании катионов сильными и слабыми ПЭ. Известно, что специфическое связывание противоионов полиионами является малохарактерным для сильных ПЭ (сополимер АА с Na-АМС) и наиболее существенным для слабых ПЭ (сополимер АА с АКН). Поэтому связывание катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  более легко протекает в случае сополимера АА с АКН по сравнению с сополимером АА с Na-АМС, что обеспечивает большую устойчивость к фазовому разделению последних.

#### *Антистатические и адгезиозные свойства сополимеров и их комплексов с поливинилвым спиртом и формальдегидом*

Установлена возможность получения из 1-5%-ных растворов сополимеров АА с Na-АМС в смеси вода – этиловый спирт (1:1) и ДМФА лаковых покрытий на подложках из полиметилметакрилата (ПММА), поликарбоната, полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиимида, декоративно-отделочного пластика и пластмассы ЛКФ. После сушки получены прозрачные и однородные покрытия без матовых пятен и разводов, обладающие адгезией к подложкам, равной 1 баллу. Адгезия сополимеров на подложках осуществляется, в основном, за счёт образования Н-связей с участием групп -  $\text{NH}_2$  и  $\text{C}=\text{O}$ , а также ионных связей между металлом (Na) и функциональными группами подложек.

Величина удельного поверхностного электрического сопротивления  $\rho_s$  для сополимерных покрытий на 4–6 порядков ниже по сравнению с  $\rho_s$  у полимерных подложек, что свидетельствует о возможности использования сополимеров в качестве основы антистатических покрытий для различных промышленных полимеров.

На основе сополимеров АА и Na-АМС различного состава получены полимер – полимерные комплексы (ППК) с поливиниловым спиртом (ПВС) и формальдегидом (ФА) смешением равных объёмов 5%-ных водно – спиртовых (1:1) растворов сополимеров с 10%-ным раствором ПВС или ФА с последующей сушкой образцов. ППК образованы за счёт Н-связей между функциональными группами различных макромолекул, что подтверждено данными ИК-спектроскопии. Полученные ППК обладают отличными антистатическими свойствами ( $\rho_v \approx 10^7$  Ом·см и  $\rho_s \approx 10^8$  Ом), и их можно рекомендовать в качестве антистатических добавок.

Адгезионные свойства ППК были оценены к подложкам из различных промышленных полимеров. Установлено, что лучшей адгезией, равной 1

балу, обладают ППК на основе сополимеров и ПВС к полипропилену, поливинилхлориду, ПЭТФ и силикатному стеклу, а ППК на основе сополимеров и формальдегида - к подложкам из ПММА, триацетатцеллюлозе и поливинилхлориду. Полученные данные подтверждают возможность применения ППК в качестве адгезивов к различным полимерам.

ППК использовались также в качестве пропиточных составов для бумаги. Установлено увеличение прочности на разрыв по ГОСТу 11262-80 для ППК с увеличением числа нанесенных слоев покрытия. Для покрытия в 4 слоя увеличение прочности на разрыв бумаги возрастает в три раза по сравнению прочностью бумаги без покрытия. Вышеприведенные данные свидетельствуют о возможности использования ППК в качестве компонентов пропиточных составов для бумаги.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены кинетические закономерности и механизм гомогенной радикальной сополимеризации АА с солями Н-АМС в различных средах и показано, что вследствие неизоионности условий синтеза кинетика процесса и молекулярные характеристики образующихся сополимеров отличаются от классических систем. Показана возможность управляемого синтеза сополимеров с регулируемыми молекулярными характеристиками при варьировании параметров реакционной среды.
2. Показано, что при сополимеризации АА ( $M_1$ ) с Na- и Mg-АМС ( $M_2$ ) в водных растворах при увеличении  $\mu$  (вследствие роста концентрации смеси  $[M_1+M_2]$ ,  $M_2$  и при добавлении низкомолекулярных солей) увеличивается  $\nu_0$ , порядок реакции по ионогенным сомономерам, выход и ММ сополимера. С увеличением  $\mu$  в области малых  $\mu$  отношение  $k_p/k_o^{1/2}$  возрастает и не меняется в области больших  $\mu$  в результате ослабления электростатических взаимодействий в актах роста цепей. При переходе от воды к 1 м NaCl сополимер обогащается ионогенными звеньями вследствие увеличения  $r_2$ .
3. Установлено увеличение  $\nu_0$ , ММ и содержания ионогенных звеньев в сополимере, а также эффективных значений  $r_2$  в ряду  $K^+ < Na^+ < Li^+$  и  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$  при сополимеризации АА с одно- и двухвалентными солями Н-АМС в водных растворах. Это следствие увеличения в указанной последовательности степени связывания катионов полианионами, что ослабляет электростатические отталкивания одноименно заряженных частиц, увеличивает  $k_{22}$  и обогащает сополимер ионогенными звеньями.
4. Установлено, что при сополимеризации АА с Na-АМС в воде и в водно-органических растворителях (ДМСО, ДМФА) значения  $\nu_0$ , выхода и ММ сополимера возрастают с увеличением содержания  $M_1$  в исходной мономерной смеси.



При добавлении ДМСО к воде увеличивается  $\nu_0$ , порядки реакции по  $M_1$ ,  $M_2$  и инициатору, содержание звеньев  $M_2$  в сополимере и значение  $r_2$ , а значение  $r_1$  и ММ уменьшаются. В воде и в смеси вода:ДМСО (1:4)  $r_1 > r_2$ , а в ДМСО  $r_1 = r_2 = 1.0$ . Полученные данные обусловлены влиянием растворителей на состояние ионогенных групп  $M_2$  (и растущих цепей) и характер электростатических взаимодействий между реагирующими частицами, а также на образование межмолекулярных Н-связей с  $M_1$  (и растущими цепями) при сополимеризации.

При добавлении ДМФА к воде уменьшается  $\nu_0$  и ММ сополимера и увеличиваются порядки реакции по  $M_1$ ,  $M_2$  и инициатору. Изменение  $\nu_0$  связано с уменьшением сольватации сомономеров растворителем за счёт образования Н-связей, что увеличивает полярность винильной группы и активность мономеров при сополимеризации. В воде и в смеси вода:ДМФА (1:4) состав сополимера и значения  $r_1$  и  $r_2$  не изменяются вследствие одновременного действия противоположно влияющих электростатического и гидрофобного эффектов при сополимеризации.

5. По данным вискозиметрического метода Тераймы и Уолла определено, что степень связывания катионов полисульфонат – анионами в водных растворах уменьшается в ряду  $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  для полимерных солей Н-АМС и в обратной последовательности  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$  ( $Ba^{2+}$ ) для сополимеров АА с солями Н-АМС.

6. Найдено, что сополимеры АА с Na-АМС с различными молекулярными характеристиками характеризуются большей устойчивостью к фазовому разделению в присутствии  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  и  $NaCl$  в интервале 20 – 100°C по сравнению с сополимерами АА с АКН и не подвергаются фазовому разделению при концентрациях сополимера 0.1-0.2% и солей  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  (0.25-3%) и  $NaCl$  (3-10%).

7. Установлена возможность применения сополимеров АА с Na-АМС и их комплексов с поливиниловым спиртом и формальдегидом в качестве антистатических и адгезионно – активных покрытий на подложках из различных промышленных полимеров, а также пропиточных составов для бумаги.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Шевцова, С.А. Антистатические и адгезионные свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акриламидом и N-винилпирролидоном [Текст] / С.А.Шевцова, О.А.Зайцева, В.Ф.Куренков. // Вестник КГТУ. – Казань: Новое знание, 2000. №1-2. – С.126-128.
2. Куренков, В.Ф. Кинетика радикальной сополимеризации акриламида с магниевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах [Текст] / В.Ф.Куренков, О.А.Зайцева, Д.А.Соловьёв // ЖПХ. – 2001. – Т.74. – №3. – С.494-498.

3. Куренков, В.Ф. Влияние природы двухзарядного катиона на сополимеризацию акриламида с солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах [Текст] / В.Ф.Куренков, О.А.Зайцева, Д.Г.Вазеева, Д.А.Соловьёв. // ЖПХ. – 2001. – Т.74. – №5. – С.789-792.
4. Куренков, В.Ф. Влияние иона щелочного металла на сополимеризацию акриламида с солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах [Текст] / В.Ф.Куренков, О.А.Зайцева, Г.Н.Кирдяшова. // ЖПХ. – 2002. – Т.75. – №4. – С.655-658.
5. Куренков, В.Ф. Степень связывания двухзарядных катионов в растворах (со)полимеров солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты [Текст] / В.Ф.Куренков, И.Ю.Колесникова, О.А.Антонович. // ЖПХ. – 2002. – Т.75. – №9. – С.1521-1524.
6. Куренков, В.Ф. Сополимеризация акриламида с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водно – солевых средах [Текст] / В.Ф.Куренков, О.А.Антонович, А.Ф.Хусаинова. // ЖПХ. – 2002. – Т.75. – №10. – С.1707-1711.
7. Куренков, В.Ф. Радикальная полимеризация акриламида в водно – диметилсульфоксидных растворах в присутствии ацетата натрия [Текст] / В.Ф.Куренков, О.А.Антонович. // ЖПХ. – 2003. – Т.76. – №2. – С.289-292.
8. Куренков, В.Ф. Сополимеризация натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с акриламидом в водно – диметилсульфоксидных средах [Текст] / В.Ф.Куренков, О.А.Антонович, Т.А.Дёмина, О.А.Селезнёва. // Высокомол. соед. Сер.А. – 2003. – Т.45. – №8. – С.1246-1252.
9. Куренков, В.Ф. Фазовое разделение в водных растворах бинарных сополимеров акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия [Текст] / В.Ф.Куренков, И.Н.Надеждин, О.А.Антонович, Ф.И.Лобанов. // ЖПХ. – 2004. – Т.77. – №3. – С.809-813.
10. Куренков, В.Ф. Свойства комплексов сополимеров акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с поливиниловым спиртом и формальдегидом [Текст] / В.Ф.Куренков, С.А.Шевцова, О.А.Антонович, Н.-Г. Hartan, Ф.И.Лобанов. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т.5. – №3. – С.39-41.
11. Куренков, В.Ф. Сополимеризация акриламида с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водно – диметилформамидных растворах [Текст] / В.Ф.Куренков, О.А.Антонович, Т.В.Зигуляева, Ф.И.Лобанов. // Хим. технология. – 2005. – №7. – С.14-19.

Сонискатель



О.А. Антонович

Заказ № 324

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г. Казань, ул. К Маркса, д.68

7-1

2

3

4

**№ 19291**

РНБ Русский фонд

2006-4  
21569