

УДК 541(64+515):532.77

**ЭФФЕКТ ИОННОЙ СИЛЫ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
*n*-СТИРОЛСУЛЬФОНАТА КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Куренков В.Ф., Тихонова Г.П., Калашникова В.И.,  
Мягченков В.А.**

Исследована гомогенная полимеризация *n*-стиролсульфоната калия в воде и в водных растворах KCl в присутствии персульфата аммония при 50, 60 и 70°. Установлено, что с увеличением концентрации *n*-стиролсульфоната калия и при добавлении KCl начальная скорость полимеризации и молекулярная масса полимера возрастают, при этом отношение  $k_p/k_o^{1/2}$  увеличивается с ростом концентрации мономера до <0,4 моль/л ( $[KCl]=0$ ) и с увеличением концентрации KCl ( $[KCl]<<1$  моль/л, концентрация *n*-стиролсульфоната калия=0,3 моль/л). Для концентраций мономера >0,4 моль/л величина  $k_p/k_o^{1/2}$  практически не зависит от концентрации *n*-стиролсульфоната калия. С увеличением содержания KCl порядок реакции по мономеру возрастает от 1,2 (в воде) до 1,5 (в 1 моль/л KCl). Порядок реакции по инициатору равен 0,5 для всех изученных сред, а эффективная величина суммарной энергии активации общей скорости полимеризации *n*-стиролсульфоната калия в воде равна 11,4 и 7,3 ккал/моль в 1 моль/л KCl.

Полимеры и сополимеры на основе *n*-стиролсульфокислоты находят широкое практическое применение в виде высокоэффективных эмульгаторов, коагулянтов, катализаторов различных химических реакций, а полимерные комплексы на их основе используются в качестве селективных полупроницаемых мембран [1, 2]. Систематические исследования радикальной полимеризации *n*-стиролсульфонатов натрия (ССН) и калия (ССК) в водных и водно-солевых [3–6], водно-органических и органических средах [7–11] позволили нам установить зависимость реакционной способности указанных мономеров и свойств образующихся полимеров от природы реакционной среды. Было отмечено [3, 5, 6], что одним из основных факторов эффективного управления полимеризационным процессом является ионная сила среды. Влияние ионной силы на скорость полимеризации и свойства образующихся полимеров для слабых непредельных кислот и оснований довольно обстоятельно проанализировано в ряде работ [12–15], в случае же сильных непредельных кислот и их солей литературных данных существенно меньше. В работе [16] сообщается о влиянии добавок CH<sub>3</sub>COONa на степень конверсии и ММ полимера при полимеризации этиленсульфоната натрия. Кангас [17] установил, что с увеличением ионной силы растворов (это достигалось как увеличением концентрации мономера – 2-сульфоэтилметакрилата натрия, так и добавлением NaNO<sub>3</sub>) отношение элементарных констант скоростей роста и обрыва цепей  $k_p/k_o^{1/2}$  уменьшается в области малых ионных сил, а при больших ионных силах (для концентраций мономера >0,5 моль/л)  $k_p/k_o^{1/2}$  не зависит от ионной силы. С целью дальнейшего изучения механизма полимеризации сильных непредельных кислот и их солей настоящее сообщение посвящено изучению радикальной полимеризации ССК в отсутствие и в присутствии KCl.

ССК перекристаллизовывали трижды из 93%-ного этилового спирта в присутствии активированного угля, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Чистота мономера (99,2%) была определена ртутно-ацетатным ме-

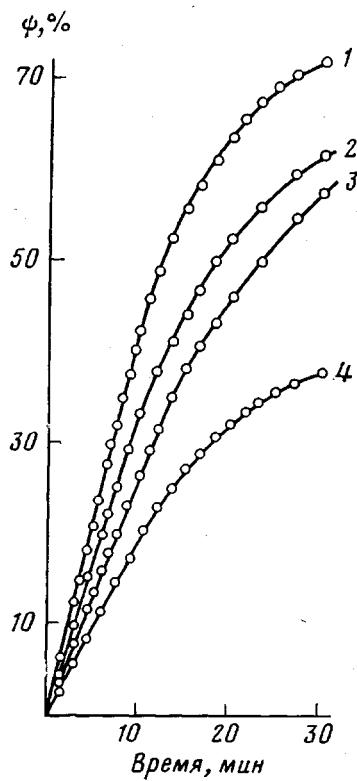


Рис. 1

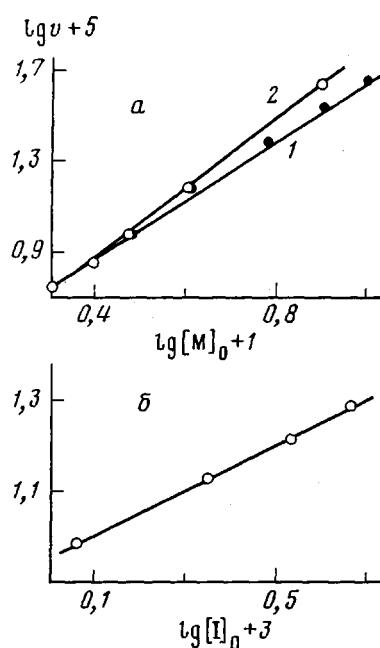


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени при полимеризации ССК в воде при 70°:

$[I]_0 \cdot 10^4$ , моль/л: 45,5 (1); 34,0 (2); 22,7 (3); 11,4 (4);  $[M]_0$ , моль/л = 0,3

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ССК от концентрации мономера (а) и инициатора (б) при 70°:

а —  $[I]_0 = 11,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 1 — вода; 2 — 1 моль/л KCl; б —  $[M]_0 = 0,3$  моль/л, вода

тодом. Персульфат аммония перекристаллизовывали дважды из воды и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Воду дважды дистиллировали, второй раз — из щелочного раствора  $\text{KMnO}_4$ . Остальные реагенты использовали марки х.ч.

Данные по скорости полимеризации ССК получали с помощью дилатометрического метода. Для ряда систем в качестве дополнительного контроля (помимо дилатометрических данных) за скорость полимеризации использовали данные полярографического метода [18], причем для оценки максимальной степени конверсии анализировали пробы реакционной смеси до и после полимеризации. В работе использовали дилатометр, снабженный трубкой для ввода реакционной смеси (объем дилатометра 12,7 мл, диаметр капилляра 0,8 мм). Исходный раствор мономера и дилатометр освобождали от воздуха путем последовательного трехкратного вакуумирования и продувки гелием «высокой чистоты». К раствору мономера добавляли раствор инициатора и полученную реакционную смесь быстро вносили с помощью шприца в дилатометр. При этом пропускали через дилатометр ток гелия и при заполнении исключали образование газовых пузырьков. Заполненный дилатометр помещали в терmostат U-3, точность терmostатирования  $\pm 0,01^\circ$ . Время загрузки и подогрева реакционной смеси в дилатометре не превышало 5 мин., за начало полимеризации принимали момент достижения системой температурного равновесия. Изменение объема прослеживали с помощью катетометра KM-8 с точностью регистрации смещения уровня раствора в капилляре 0,05 мм. Фактор контракции  $K$  рассчитывали по данным пикнометрических измерений плотности растворов мономера и полимера. Для системы ССК — ПССК  $K=0,0109$  л/моль (в воде) и 0,0107 л/моль (в 1 моль/л KCl). Из приведенных данных видно, что для исследуемой системы фактор контракции мало зависит от величины ионной силы раствора.

Параметры полимеризации ССК в водных растворах (для  $\alpha=1,2$ )  
 $([I]_0=11,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 70°)

[M] <sub>0</sub> , моль/л	[KCl], моль/л	$v \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	$\left[\left(k_p/k_o^{1/2}\right) (k_{hf})^{1/2}\right]$ , $\alpha^{1/2}/\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{1/2}$
0,20	—	0,21	2,92	3,3
0,25	—	0,71	2,98	11,7
0,30	—	0,93	—	12,2
0,40	—	1,50	3,28	13,8
0,60	—	2,43	—	13,6
0,80	—	3,40	5,04	13,3
1,00	—	4,33	6,52	12,9
0,30	0,3	1,00	—	13,3
0,30	0,5	1,10	—	13,8

Для измерений вязкости полимеры переосаждали дважды из водных растворов в ацетон, промывали ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Вязкость измеряли в вискозиметрах Оствальда при 30°. Молекулярные массы ПССК определяли, используя [19]  $[\eta]=5,75 \cdot 10^{-4} P_v$  (растворитель — 0,5 моль/л NaCl), где  $P_v$  — степень полимеризации ПССК.

Полимеризацию ССК проводили при 50, 60 и 70°. Для обеспечения постоянной скорости инициирования полимеризации в воде и в водных растворах KCl использовали в качестве инициатора персульфат аммония. Ранее Кольтгофом и Миллером [20] была показана независимость скорости распада персульфата от ионной силы раствора. Для обеспечения условия гомогенности процесса концентрация ССК в эксперименте не превышала 1 моль/л. Это связано с тем, что для  $[ССК] \geq 1,2$  моль/л появлялась частичная микрогетерогенность, фиксируемая по опалесцирующему помутнению реакционного раствора в ходе полимеризации. Вклад спонтанной составляющей в общую скорость процесса в эксперименте не превышал 7% и вследствие этого не учитывался.

На основании уравнения скорости полимеризации

$$-d[M]/dt = k_n [M]^{\alpha} [I]^{\beta}, \quad (1)$$

где [M] и [I] концентрации мономера и инициатора соответственно, по данным рис. 1 и 2 определяли порядки скорости полимеризации по мономеру  $\alpha$  и инициатору  $\beta$ :  $\alpha=1,2$  (в воде) и 1,5 (в водном растворе KCl),  $\beta=-0,5$ . Полученные значения кинетических порядков реакции полимеризации ССК в воде близки к соответствующим значениям, найденным нами ранее в идентичных условиях для ССН [4]. Половинный порядок реакции полимеризации по инициатору свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей.

Представленные в таблице данные свидетельствуют, что с увеличением концентрации мономера начальная скорость полимеризации и ММ полимера симбатично возрастают, что типично для ионогенных мономеров [14]. Изменение начальной скорости полимеризации и порядка реакции по мономеру, аналогичное представленному на рис. 2, a, наблюдалось нами при полимеризации ССН в водных растворах с добавлением LiCl [5, 6]. Подставляя в уравнение (1) найденные величины  $\alpha$  и  $\beta$ , были вычислены значения  $k_n = (k_p/k_o^{1/2}) (k_{hf})^{1/2}$ , где  $k_p$ ,  $k_o$  и  $k_{hf}$  — соответственно элементарные константы скоростей полимеризации роста, обрыва и инициирования;  $f$  — эффективность инициирования. Данные таблицы свидетельствуют о том, что в области малых концентраций мономера ( $[ССК]=0,2-0,4$  моль/л)  $k_n$  возрастает с ростом концентрации ССК. При  $[ССК]_0 > 0,4$  моль/л изменение концентрации мономера практически не влияет на  $k_n$ , что отмечалось и для других систем [17]. Характерно, что добавление KCl аналогичным образом влияет на  $k_n$ , как и увеличение концентрации ионогенного мономера (таблица). Отмеченные изменения скорости и порядка реакции по мономеру могут быть связаны с изменением ионной силы. Действительно, ионная сила растворов при сопоставительном анализе процессов поли-

меризации ионогенных мономеров в различных опытах непостоянна по двум основным причинам: 1) увеличение в исходной реакционной смеси концентрации ионогенного мономера автоматически ведет к росту ионной силы, 2) с увеличением степени конверсии  $\phi$  в процессе полимеризации уменьшается эффективная ионная сила. Об этом, в частности, можно судить по данным полярографического анализа [21–23]. В данном случае мы сознательно не детализируем картину связывания макроионом катио-

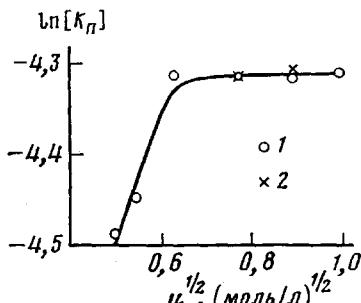


Рис. 3

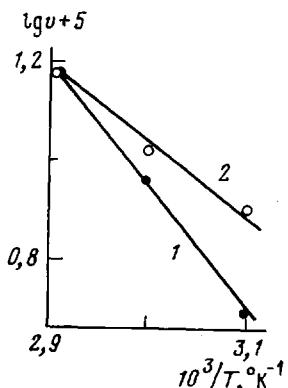


Рис. 5

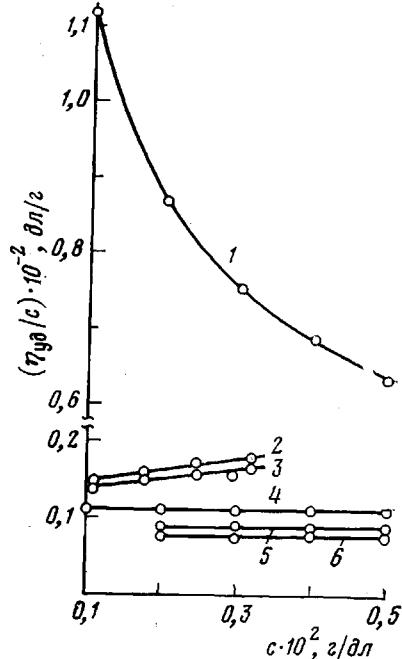


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $k_a = (k_p/k_0^{1/2})(k_{if})^{1/2}$  от ионной силы раствора при полимеризации ССК в воде при 70°;  $[I]_0 = 11,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 1 — без добавок; 2 — с добавкой KCl

Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенной вязкости ПССК с  $M_w = 3,3 \cdot 10^4$ :

1 — без добавок; с добавками: ССК (2, 3) и KCl (4—6); [ССК], моль/л: 0,1 (2); 0,2 (3); [KCl], моль/л: 0,2 (4); 0,5 (5); 1,0 (6)

Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации ССК от температуры:

1 — вода, 2 — 1 моль/л KCl;  $[M]_0 = 0,4$  моль/л;  $[I]_0 = 11,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л

нов  $K^+$ , так как, во-первых, не располагаем информацией о концентрации специфически связанных [24] ионов  $K^+$  в анализируемых системах, а, во-вторых, для качественного объяснения экспериментальных данных этого и не требуется.

Как известно [25, 26], влияние ионной силы на константу скорости реакции между двумя ионами определяется, согласно теории Дебая — Хюкеля, упрощенным соотношением

$$\ln k' = \ln k'_0 + 2Z_A Z_B \gamma \mu^{1/2}, \quad (2)$$

где  $k'$  и  $k'_0$  — соответственно константы скорости реакции при ионной силе  $\mu$  и нулевой ионной силе;  $Z_A, Z_B$  — валентности реагирующих ионов А и В;  $\gamma$  — постоянная для данной системы растворитель — температура. Для по-

лимеризации ионогенного мономера уравнение (2) может быть представлено в следующем виде:

$$\ln [(k_p/k_o)^{\mu}] = \ln [(k_p/k_o^{\mu}) k_{\alpha}^{\mu}]_0 + (1+2Z_p - Z_p^2) \gamma \mu^{\mu}, \quad (3)$$

где  $Z_p$  — заряд макрорадикала. Следует отметить, что уравнение (3) не учитывает эффекта противоионного связывания в растворах полизелектролитов. Данные эксперимента, обработанные в координатах уравнения (3), свидетельствуют о росте отношения  $(k_p/k_o^{1/2}) (k_{\alpha f})^{\mu}$  с возрастанием ионной силы (рис. 3). Необходимо отметить, что изменение  $(k_p/k_o^{1/2}) \cdot (k_{\alpha f})^{\mu}$  вызвано увеличением  $k_p/k_o^{1/2}$ , так как в условиях эксперимента  $k_{\alpha} = \text{const}$  [20].

В области малых ионных сил увеличение  $\mu$  за счет роста концентрации мономера (для  $[KCl] = 0$ ) или увеличения добавок KCl (для  $[CCK] = \text{const}$ ) сопровождается уменьшением электростатического эффекта отталкивания одноименно заряженных частиц. Это может быть в системе макроанион — макроанион в реакциях бимолекулярного обрыва кинетических цепей или же в системе макроанион —  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-)$  в реакциях роста макромолекул. В результате отмеченного следует ожидать увеличения  $k_p$  и  $k_o$  с увеличением  $\mu$ . Качественным подтверждением высказанных соображений является наличие восходящей ветви для кривой на рис. 3 в области  $\mu < 0,4$  моль/л. Экспериментальные данные показывают, что обнаруженное увеличение отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  с ростом  $\mu$  обусловлено главным образом возрастанием  $k_p$ , что подтверждается значениями молекулярных масс полученных полимеров (таблица). Следует ожидать, что в этой области значений  $\mu$  должны в существенной мере проявляться конформационные эффекты в макромолекулах [27]. В области больших  $\mu$  размеры и форма макромолекулярных клубков слабо зависят от величины  $\mu$  [28], что в конечном итоге и обуславливает постоянство как  $k_p$ , так и  $k_o$ . Это подтверждают данные вязкостных измерений. Действительно, для систем с малыми  $\mu$  неизоионность процесса порождает типично полизелектролитный характер зависимости  $\eta_{ud}/c = f(c)$  (рис. 4, кривая 1), который можно объяснить увеличением размеров макромолекулярных клубков с уменьшением  $\mu$ . Для больших  $\mu$  характер зависимости  $\eta_{ud}/c = f(c)$  совсем иной (рис. 4, кривые 2—6) и система начинает подчиняться уравнению Хаггингса; при этом числа вязкости, а значит и среднеквадратичные размеры макромолекулярных клубков для больших  $\mu$  значительно меньше, чем для  $\mu \rightarrow 0$ .

Для выяснения влияния температуры на скорость полимеризации CCK в исследуемых средах проведен сопоставительный анализ данных при трех различных температурах. В координатах уравнения Аррениуса экспериментальные точки в интервале температур 50—70° укладываются на прямую линию при полимеризации как в воде (рис. 5, прямая 1), так и в водных растворах KCl (прямая 2). Эффективная величина суммарной энергии активации общей скорости полимеризации CCK оказалась равной 11,4 ккал/моль (в воде) и 7,3 ккал/моль (в 1 моль/л KCl). Различие в значениях эффективных величин энергии активации полимеризации CCK является косвенным подтверждением влияния ионной силы (а значит и конформационного состояния макрорадикалов) на кинетические параметры процесса полимеризации.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
21 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Kangas, in «Functional Monomers», v. 1, 1973, p. 517.
2. Е. А. Бектуроев, Л. А. Бимендин, Интерполимерные комплексы, «Наука», Алматы, 1977.
3. V. F. Kurenkov, I. A. Kukushkina, V. A. Myagchenkov, V International Symposium «Polymers 75», Varna, 1975, p. 298.

4. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 19, 448, 1976.
5. V. F. Kurenkov, I. A. Kukushkina, V. A. Myagchenkov, Europ. Polymer J., 12, 723, 1976.
6. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, В. А. Мягченков, Сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, Казань, 1976, вып. 5, стр. 72.
7. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, Высокомолек. соед., A18, 602, 1976.
8. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 236, 157, 1977.
9. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, Т. Д. Зеленская, В. А. Мягченков, Синтез и физикохимия полимеров, вып. 23, Киев, 1978, стр. 82.
10. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, В. А. Мягченков. Высокомолек. соед., A20, 1271, 1978.
11. V. F. Kurenkov, G. P. Orlova, V. A. Myagchenkov, Europ. Polymer J., 14, 657, 1978.
12. V. A. Myagchenkov, V. F. Kurenkov, E. V. Kuznetsov, IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry, Toronto, 1968.
13. В. Ф. Куренков, Кандидатская диссертация, Казань, Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова, 1969.
14. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1975.
15. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 47, 1261, 1978.
16. D. S. Breslow, A. Kutner, J. Polymer Sci., 27, 295, 1958.
17. D. A. Kangas, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1813, 1970.
18. В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, С. Д. Гершман, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков, Ж. аналит. химии, 30, 160, 1975.
19. M. Kato, T. Nakagawa, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 322, 1960.
20. I. M. Kolthoff, I. K. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3055, 1951.
21. В. А. Мягченков, Энциклопедия полимеров, т. 3, «Советская энциклопедия», 1977, стр. 142.
22. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Э. М. Сабирзянова, Р. А. Ахмедъянова, Высокомолек. соед., A20, 1227, 1978.
23. В. Ф. Куренков, Ф. И. Газина, В. А. Мягченков, Ж. аналит. химии, 32, 712, 1977.
24. Н. Г. Марина, Ю. Б. Монаков, Сб. «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Институт химии Башкирского филиала АН СССР, 1976, стр. 116.
25. A. A. Frost, R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, N. Y., 1953, p. 138.
26. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, «Мир», 1966, стр. 239.
27. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
28. В. А. Мягченков. Докторская диссертация, Казань, Казанский химико-технологический институт, 1974.

#### EFFECT OF THE IONIC STRENGTH ON RADICAL POLYMERIZATION OF POTASSIUM *p*-STYRENE SULFONATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

*Kurenkov V. F., Tikhonova G. P., Kalashnikova V. I.,  
Myagchenkov V. A.*

#### Summary

The homogeneous polymerization of potassium *p*-styrene sulfonate in water and in aqueous solutions of KCl with ammonium persulfate at 50, 60 and 70° has been studied. It was found that initial rate of a polymerization and the viscosity average molecular weight of a polymer are increased with increase of the monomer concentration and with adding of KCl, the ratio  $k_p/k_t^{1/2}$  is increased with increase of the monomer concentration up to 0.4 mol/l ([KCl]=0) and with increase of KCl concentration ([potassium *p*-styrene sulfonate]=0.3 mol/l). If the monomer concentration is more than 0.4 mol/l,  $k_p/k_t^{1/2}$  does not depend on the concentration of potassium *p*-styrene sulfonate. The addition of KCl increases the kinetic order of the reaction toward a monomer from 1.2 (in water) bis 1.5 (in aqueous solution of KCl). The reaction order toward an initiator is equal to 0.5 for all media studied. The effective value of the activation energy of the polymerization rate of potassium *p*-styrene sulfonate is equal to 11.4 kcal/mol (in water) and to 7.3 kcal/mol (in 1 mol/l aqueous solution of KCl).