

версии. Максимальное различие в составах модельных сополимеров составляет 1 мол.%, в то время как экспериментальная ошибка при определении состава обычно 3–5%. Напомним, что такая картина наблюдается при близких значениях эффективных констант сополимеризации и гидролиза. В условиях эксперимента, описанного в работе [2],  $k_{\text{сум}}$  более чем на 2 порядка превышает  $k_r$ , т. е. реализуется рассмотренная выше ситуация, когда конверсионные изменения, по крайней мере на начальной стадии, определяются только реакцией сополимеризации. В этом случае влиянием гидролиза на величины относительных активностей, определяемых по кривой мгновенного состава сополимера, по-видимому, можно пренебречь. Напротив, когда  $k_{\text{сп}} \approx k_r$  или если процесс проводится как в работе [3], в течение длительного времени до глубоких конверсий, побочные реакции существенно влияют на состав мономерной смеси и, следовательно, сополимера. В такой ситуации использование интегральных методов расчета относительных активностей по составу сополимера становится некорректным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanov V. A., Petrov R. V., Khaitov R. M. // Sov. Sci. Rev. D. Physicochem. Biol. 1984. V. 5. P. 277.
2. Изволенский В. В., Семчиков Ю. Д., Свешникова Т. Г., Шалин С. К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 201.
3. Pongratnat S., Kapur S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 1987.
4. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970. 150 с.
5. Денисов В. М., Ушакова В. Н., Кольцов А. И., Панарин В. Ф. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 3. С. 660.
6. Meyer V. E., Lowry G. G. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 11. P. 2843.

Научно-исследовательский  
институт химии  
при Нижегородском университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
20.03.92

УДК 541.64 : 532.77 : 547.538

© 1992 г. В. Ф. Куренков, Ю. В. Алеева, В. А. Мягченков

### ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА С *n*-СТИРОЛСУЛЬФОНАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучены закономерности сополимеризации акриламида (А) с *n*-стиролсульфонатом калия (ССК) в водных растворах при 50° в присутствии персульфата калия. Методами Келена – Тюдеша и Файшемана – Росса определены кажущиеся константы сополимеризации  $r_A = 3,72$  и  $r_{\text{ССК}} = 0,89$  и установлено их изменение с увеличением глубины сополимеризации. По кинетическим кривым расхода обоих мономеров в ходе сополимеризации построены интегральные кривые распределения звеньев сополимера по составу и выявлена их зависимость от концентрации и состава мономерной смеси. Характеристическая вязкость растворов сополимеров возрастает с увеличением концентрации мономеров и с уменьшением в смеси содержания ССК.

Сополимеры акриламида (А) со стиролсульфокислотой и ее солями применяются в различных областях техники и технологии, прежде всего в качестве флокулянтов, антистатиков, ионообменников (в спитом виде) и агентов уменьшения гидравлического сопротивления [1]. При этом степень проявления указанных свойств, как правило, усиливается с увеличе-

нием ММ и существенно зависит от состава сополимеров. Одной из возможностей получения высокомолекулярных сополимеров является использование в качестве среды для сополимеризации водных растворов, так как в органических растворителях получают более низкомолекулярные сополимеры [1]. Другая потенциальная возможность эффективного управления процессами сополимеризации ионогенных мономеров в ионизирующих средах (в частности, в водных растворах) и регулирования при этом характеристиками сополимеров может быть связана с концентрационным эффектом [1, 2]. Он проявляется в зависимости состава сополимера не только от состава исходной мономерной смеси и степени конверсии, но и от суммарной концентрации мономерной смеси. Ранее концентрационный эффект был зафиксирован при сополимеризации А с малеиновой кислотой [3], калиевой солью виниламидоантарной кислоты [4], натриевой солью *n*-стиролсульфокислоты (по данным препаративного фракционирования сополимеров) [5] и метакриламида с метакриловой кислотой [6].

Цель настоящей работы — изучение особенностей проявления концентрационного эффекта при сополимеризации А с *n*-стиролсульфонатом калия (ССК) в водных растворах в присутствии персульфата калия (ПК).

Использовали А фирмы «Mitsubishi Chemical Industry, Ltd.» с  $T_{пл} = 84,5^\circ$ , содержанием двойных связей 99,0%, меди и железа  $< 0,2 \cdot 10^{-4}\%$  (данные атомно-абсорбционной спектроскопии). ССК использовали после перекристаллизации из 93%-ного этилового спирта в присутствии активированного угля, содержание двойных связей 99,2% (данные ртутно-ацетатного метода). ПК дважды перекристаллизовывали из воды, содержание основного вещества 98,7% (данные окислительно-восстановительного метода). Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Остальные реактивы применяли квалификации х. ч., аргон — высокой чистоты.

Сополимеризацию проводили при  $50^\circ$  в атмосфере гелия в присутствии ПК (0,2% от концентрации смеси А+ССК) в стеклянном реакторе, снабженном рубашкой для термостатирования, обратным холодильником, магнитной мешалкой, устройством для продувки инертного газа и отбора проб. Перед сополимеризацией реакционный раствор продували инертным газом в течение 20 мин. Отобранные в процессе сополимеризации пробы разбавляли водой (~100-кратное разбавление), что обеспечивало остановку сополимеризации и исключало осложняющее влияние сополимера на полярографический анализ мономеров [7].

Определение содержания непрореагировавших мономеров в пробах реакционной смеси проводили полярографическим методом. Содержание А определяли на фоне 0,5 м.  $(\text{CH}_3)_4\text{NBг}$  в области потенциалов от  $-1,2$  до  $-2,0$  В. ССК определяли через полярографически активный псевдонитрозит на фоне ацетатного буфера в области потенциалов от 0 до  $-1,0$  В. Относительная ошибка определения А и ССК в их смесях и в присутствии сополимеров не превышала 2% [7]. Техника эксперимента и методика анализа аналогичны описанным [7].

Для измерений вязкости сополимеры высаждали из водных растворов в ацетон, экстрагировали ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Измерения вязкости проводили в вискозиметре Уббелодде (диаметр капилляра  $0,56 \cdot 10^{-3}$  м) в 0,5 м. NaCl при  $25^\circ$ .

Кинетику сополимеризации изучали в широком интервале концентраций смеси (А+ССК) от 5 до 30% и при различных отношениях А : ССК.

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые расхода А и ССК в ходе сополимеризации, полученные с помощью полярографического метода. На основании кинетических кривых определяли начальные скорости расхода отдельных мономеров  $v_1$  и  $v_2$  и общую начальную скорость сополимеризации  $v = v_1 + v_2$ . На рис. 2 представлена зависимость относитель-

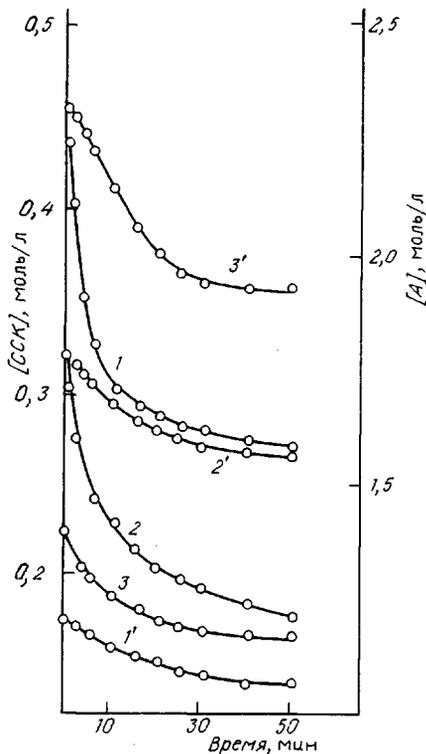


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые расхода А (1-3) и ССК (1'-3') в ходе сополимеризации при различных отношениях А : ССК = 8 : 2 (1, 1'), 6 : 4 (2, 2') и 5 : 5 (3, 3'). [А+ССК] = 20%

Рис. 2. Зависимость от носительной начальной скорости сополимеризации (1) и характеристической вязкости сополимера А с ССК (2, 3) от концентрации смеси А + ССК (1, 2) и содержания в ней ССК (3). 3 · [А+ССК] = 30%; 1, 2 (А : ССК) = 3 : 1.  $v_{мин} = 5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с

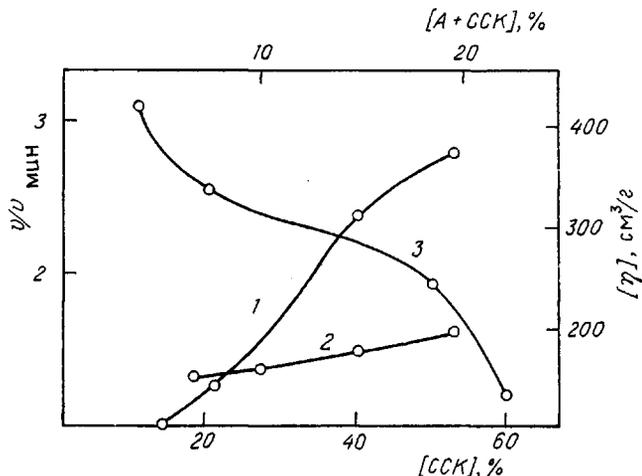


Рис. 2

ной скорости  $v/v_{мин}$  и характеристической вязкости растворов сополимеров  $[\eta]$  от концентрации мономерной смеси  $[A+CCK]$ . Видно, что с увеличением концентрации  $[A+CCK]$  при  $A : CCK = const$   $v/v_{мин}$  и  $[\eta]$  симбатно возрастают, что соответствует общим закономерностям радикальной сополимеризации. Порядок реакции по концентрации смеси  $[A+CCK]$  равен 1,06. В исследованном интервале концентраций мономеров обнаружен близкий к половинному (0,47) порядок реакции по инициатору, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей [8].

Кажущиеся константы сополимеризации А и ССК

Метод	Конверсия, %	$r_A$	$r_{ССК}$
Файнемана – Росса	4	3,70	0,80
Келена – Тюдоша	4	3,72	0,89
	8	2,70	0,42
	11	2,44	0,38

Таблица 2

Значения параметров неоднородности сополимеров по составу

Состав мономерной смеси А : ССК	Конверсия, %	Параметр неоднородности		$f_D/f_T$
		$f_D \cdot 10^2$	$f_T \cdot 10^2$	
6 : 4	35	7,10	0,72	9,9
4 : 6	28	0,63	0,31	2,3

Примечание. Условия полимеризации:  $[A+ССК]=10\%$ .

На основании кинетических кривых расхода обоих мономеров в ходе сополимеризации определяли состав сополимера при различных конверсиях и вычисляли интегральную массовую долю фракций, что позволило получить интегральные кривые распределения звеньев сополимера по составу (ИКРС) [9, 10]. Сопоставление положения ИКРС, приведенных на рис. 3, для различных отношений А : ССК при  $[A+ССК]=const$  свидетельствует об обогащении цепей звеньями ССК при увеличении содержания ССК в исходной мономерной смеси. При этом  $[\eta]$  для сополимеров уменьшается (рис. 2, кривая 3). Согласно данным рис. 3, с увеличением концентрации смеси  $[A+ССК]$  при А : ССК = const наблюдается также обогащение сополимера звеньями ССК (кривые ИКРС сдвигаются вправо). Наблюдаемое увеличение реакционной способности ССК с ростом концентрации смеси  $[A+ССК]$  и при уменьшении отношения А : ССК является следствием увеличения ионной силы растворов, которое влияло на параметры электростатических взаимодействий одноименно заряженных мономера с макрорадикалом. Концентрационный эффект — одна из основных особенностей сополимеризации ионогенных мономеров, отличающих ее от систем, подчиняющихся уравнению Майо — Льюиса, для которых концентрационный эффект не проявляется [11].

Для выяснения возможности описания исследуемой системы уравнением Майо — Льюиса [11] определяли кажущиеся константы сополимеризации  $r_A$  и  $r_{ССК}$ . Определенные методом Файнемана — Росса [12] и Келена — Тюдоша [13] при малых конверсиях значения  $r_A$  и  $r_{ССК}$  хорошо согласуются между собой (табл. 1). Сопоставление значений  $r_A$  и  $r_{ССК}$ , а также кинетических кривых на рис. 1 подтверждает относительно большую реакционную способность А при сополимеризации по сравнению с ССК. На основании рассчитанных значений  $r_A$  и  $r_{ССК}$  по методу Скейста [14] были построены теоретические ИКРС (рис. 3, кривые 1'–2') для тех же отношений А : ССК и конверсий, что имели экспериментальные ИКРС. Из рис. 3 видно, что экспериментальные ИКРС для всех отношений А : ССК охватывают более широкие области составов сополимеров, т. е. являются

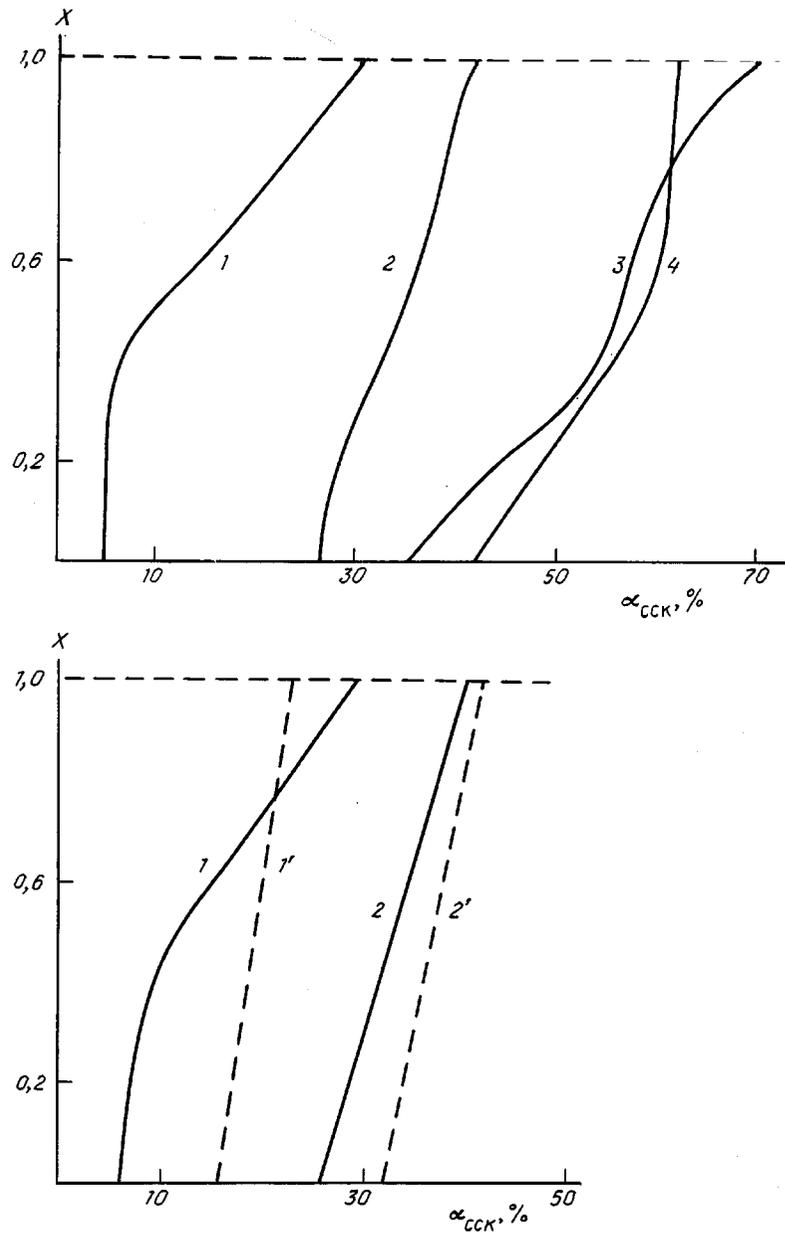


Рис. 3. Экспериментальные (1-4) и теоретические (1', 2') ИКРС для различных отношений  $A : CCK = 6 : 4$  (1, 1'),  $4 : 6$  (2, 2', 3, 4).  $[A + CCK] = 10$  (1, 2, 1', 2'), 20 (3), 30% (4). Конверсия 35 (1, 1'), 28 (2, 2'), 21 (3) и 17% (4)

более неоднородными по составу по сравнению с соответствующими теоретическими кривыми. Это различие количественно подтверждается и приведенными в табл. 2 значениями  $f_e/f_r$ , где  $f_e$  и  $f_r$  — соответственно экспериментальные и теоретические значения параметров неоднородности по составу. Значения  $f$  вычисляли по данным ИКРС по формуле [15]

$$f = \sum_{i=1}^A w_i (\alpha_{CCK})_i^2 - \left( \sum_{i=1}^k w_i (\alpha_{CCK})_i \right)^2,$$

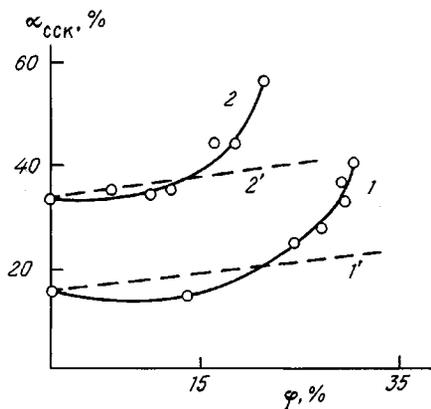


Рис. 4. Изменение содержания звеньев ССК в сополимере А с ССК с конверсией. 1, 2 — экспериментальные, 1', 2' — рассчитанные по Скейсту [14] данные. А : ССК = 6 : 4 (1, 1'), 4 : 6 (2, 2').  $[A + \text{ССК}] = 10\%$

где  $(\alpha_{\text{ССК}})_i$  и  $w_i$  — содержание звеньев ССК в сополимере и массовая доля  $i$ -й фракции.

Повышенная неоднородность по составу экспериментальных ИКРС подтверждает невозможность описания сополимеризации при глубоких конверсиях значениями  $r_A$  и  $r_{\text{ССК}}$ , найденными при малых конверсиях. Относительно большая неоднородность экспериментальных ИКРС по сравнению с теоретическими ИКРС вызвана изменением активности мономеров в результате неизоионности условий сополимеризации. Это следствие изменения ионной силы раствора при изменении соотношения А : ССК и концентрации смеси  $[A + \text{ССК}]$ , а также при изменении концентрации ССК в мономерной смеси с увеличением конверсии. Поскольку изменяется ионная сила при полимеризации, меняется характер электростатических взаимодействий между заряженными мономерами и макрорадикалами в актах роста цепей, что приводит к расхождению экспериментально найденного и теоретически рассчитанного по Скейсту [14] состава сополимера А с ССК с увеличением конверсии (рис. 4). Это результат изменений значений  $r_A$  и  $r_{\text{ССК}}$  (рассчитаны по методу Келена — Тюдеша [12]) с увеличением глубины сополимеризации, данные о которых содержатся в табл. 1.

По-видимому, причиной уменьшения  $r_{\text{ССК}}$  являлось понижение  $k_{11}$  вследствие уменьшения ионной силы раствора с увеличением конверсии, что способствовало усилению электростатических отталкиваний одноименно заряженных мономеров и макрорадикалов в актах роста цепей. Уменьшение  $r_A$  с увеличением конверсии может быть связано с изменением характера ассоциации амидных групп за счет образования Н-связей в системе мономер — мономер и мономер — макрорадикал [16]. С увеличением конверсии уменьшается содержание автоассоциатов А и возрастает доля А, ассоциированного с амидными группами макромолекул. Уменьшение с увеличением конверсии более подвижных и поэтому более реакционноспособных автоассоциатов А по сравнению со связанными в цепь молекулами А могло являться причиной уменьшения  $r_A$  (табл. 1). Кроме того, увеличение вязкости с ростом конверсии также должно было способствовать уменьшению коэффициентов диффузии и активности мономеров при сополимеризации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е. А., Мягченков В. А., Куренков В. Ф. Полимеры и сополимеры стиролсульфонокислоты. Алма-Ата, 1989. 192 с.
2. Мягченков В. А., Френкель С. Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л., 1988. 248 с.
3. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1740.

4. Мягченков В. А., Ларионова Л. А., Вагапова А. К., Френкель С. Я. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 2. С. 377.
5. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Кукушкина И. А., Вагапова А. К. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1978. Вып. 7. С. 26.
6. Басова Т. Г., Зильберман Е. Н., Шеварева Г. Н., Черных В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 379.
7. Куренков В. Ф., Кукушкина И. А., Гершман С. Д., Кузнецов Е. В., Мягченков В. А. // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 1. С. 160.
8. Куренков В. Ф., Алексеева Ю. В., Кулешов В. П., Мягченков В. А. // Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 4. С. 85.
9. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Кузнецов Е. В. // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1967. Вып. 36. С. 332.
10. Практикум по химии и физике полимеров/Под ред. В. Ф. Куренкова. М., 1990. С. 60.
11. Хэм Д. Сополимеризация. Пер. с англ./Под ред. Кабанова В. А. М., 1971. 616 с.
12. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. P. 259.
13. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromolec. Sci. Chem. A. 1975. V. 9. P. 1.
14. Skeist I. // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 1781.
15. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Френкель С. Я. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. С. 141.
16. Shapiro A. // Europ. Polymer J. 1989. V. 25. № 7/8. P. 713.

Казанский химико-технологический институт

Поступила в редакцию  
22.04.91