

УДК 541(515 + 64):547.39

## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С СЕРНОКИСЛОЙ СОЛЬЮ ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1993 г. В. Ф. Громов, Ю. С. Богачев, Е. В. Бунэ, И. Л. Журавлева, Э. Н. Телешов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 20.05.92 г.

Изучена радикальная совместная полимеризация акриламида с сернокислой солью диметиламиноэтоксилметакрилата в водном растворе. Состав образующихся сополимеров, измеренный методом ПМР, всегда обогащен звеньями второго мономера и практически не изменяется с глубиной превращения вплоть до 50 - 70%-ной конверсии мономеров. Выведены уравнения, позволяющие рассчитать константы сополимеризации при различных степенях превращения. При 35°C константы сополимеризации, определенные по методу Файнемана-Росса с использованием данных, полученных при малых степенях превращения, составляют  $r_1 = 0.52 \pm 0.05$  и  $r_2 = 1.9 \pm 0.2$ . Добавление к акриламиду катионного сомономера приводит к заметному уменьшению скорости полимеризации и характеристической вязкости сополимера, которые в дальнейшем остаются практически постоянными вплоть до 100%-ного содержания этого сомономера в смеси.

Высокомолекулярные водорастворимые полимеры анионной и катионной природы на основе акриламида находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Одним из методов получения таких полимеров является сополимеризация акриламида с мономерами соответствующей природы. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по исследованию кинетических закономерностей и механизма радикальной полимеризации акриламида, а также его сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами, содержащими анионные группировки, такими, например, как соли акриловой кислоты. Установлено, что полимеризация акриламида и его сополимеризация с мономерами анионного типа в водном растворе протекают с очень высокой скоростью и могут приводить к образованию исключительно высокомолекулярных продуктов [2], являющихся высокоэффективными флокулянтами. Катионактивные полимеры также обладают высокой флокулирующей активностью и используются для очистки городских сточных вод, рудничных вод апатитового производства, производства древесно-волокнистых плит, содержащих сульфоглицины, где высокомолекулярные анионактивные полимеры оказываются неэффективными [3, 4]. Известно, что гомополимеризация солей аминоэфиров (мет)акриловой кислоты в водном растворе также протекает с высокими скоростями и приводит к получению полностью растворимых высокомолекулярных полимеров [5]. Поэтому, учитывая способность акриламида и солей аминоэфиров (мет)акри-

ловой кислоты образовывать высокомолекулярные гомополимеры, есть все основания полагать, что при их совместной полимеризации также можно получить растворимые в воде высокомолекулярные сополимеры катионной природы, обладающие широким спектром важных свойств, в частности, являющиеся эффективными флокулянтами для очистки сточных вод различных промышленных производств. В связи с этим в настоящей работе более подробно изучена совместная полимеризация акриламида с сернокислой солью диметиламиноэтоксилметакрилата (ДМСК) в водных растворах. Ранее сообщалось лишь о сополимеризации акриламида с уксуснокислой солью диэтиламиноэтоксилметакрилата [6].

Цель работы – определение констант сополимеризации акриламида с ДМСК, а также изучение кинетики полимеризации и молекулярных характеристик образующихся полимеров. Исследование проводилось методом ЯМР-спектроскопии, позволяющим определять состав сополимеров на различных степенях превращения мономеров без предварительного выделения продуктов из реакционной смеси.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применили акриламид фирмы "Мицубиси Кемикл Индастри", возгоненный в вакууме при температуре 45 - 50°;  $T_{\text{пл}} = 84.5^{\circ}\text{C}$ .

Диметиламиноэтоксилметакрилат (ДМ) в течение суток выдерживали над окисью алюминия и затем перегоняли в вакууме при 40°C / 3 мм рт. ст. ДМСК получали при 10 - 15°C непосредственно в

реакционной смеси, добавляя эквимолярное по отношению к ДМ количество серной кислоты.

В качестве растворителя при полимеризации применяли бидистиллированную воду, электропроводность которой не превышала ( $3 - 5 \times 10^{-6}$  Ом/см).

Совместную полимеризацию акриламида с ДМСК проводили в водных растворах при  $35^{\circ}\text{C}$  под действием радикального инициатора (персульфат калия). Кинетику совместной полимеризации изучали дилатометрическим методом. Перед полимеризацией реакционную смесь освобождали от растворенного воздуха многократным замораживанием и оттаиванием в вакууме и затем переливали в ампулу дилатометра объемом  $10 - 16 \text{ см}^3$ , соединенную с капилляром диаметром 1.1 мм. Смещение уровня жидкости в капилляре на 1 мм в условиях опытов соответствовало образованию 0.5 - 1.0% полимера.

По окончании полимеризации полимер высаждали из реакционного раствора в большом избытке ацетона, отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Характеристическую вязкость растворов сополимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде при  $30^{\circ}\text{C}$ , используя в качестве растворителя 1 N. водный раствор  $\text{NaNO}_3$ .

Состав сополимеров определяли методом ПМР-спектроскопии. Спектры ПМР реакционных смесей записывали на спектрометре "Tesla BS497" с частотой 100 МГц. В качестве растворителя использовали  $\text{D}_2\text{O}$ . В работе определяли состав сополимера без предварительного его выделения из реакционной смеси. С этой целью сополимеризацию проводили в ампуле для измерения спектров ПМР непосредственно в ЯМР-спектрометре, поддерживая постоянную температуру  $35^{\circ}\text{C}$ , и через определенные промежутки времени записывали спектры реакционных растворов и измеряли интегральную интенсивность соответствующих сигналов. Точность измерения интегральной интенсивности составляла ~5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимые для расчета констант сополимеризации данные о составе сополимера получают обычно с помощью элементного анализа или какого-либо другого аналитического метода (ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и т.п.), используя выделенные из реакционной смеси сополимеры. Однако получаемые результаты характеризуют интегральный состав сополимера, образовавшегося в течение некоторого промежутка времени и представляющего собой набор полимерных фракций, которые могут различаться по составу, поскольку состав мономерной смеси, как пра-

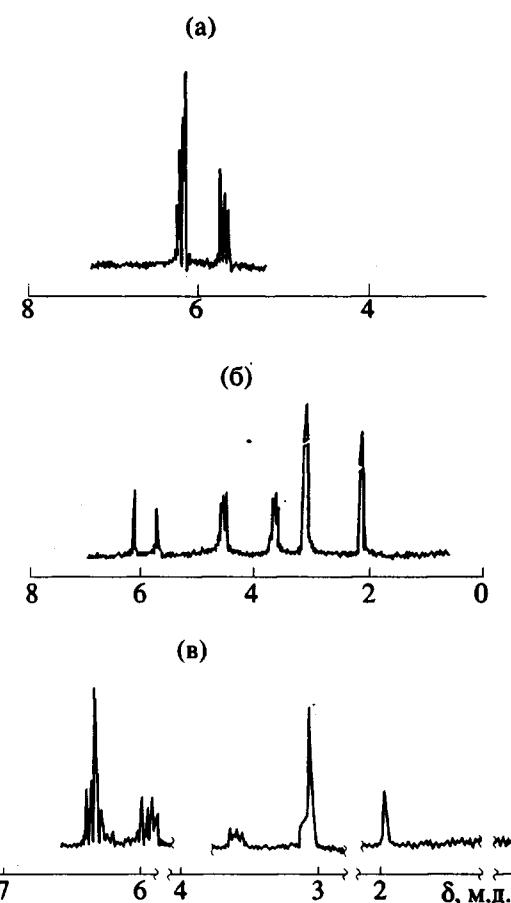


Рис. 1. Спектры ПМР водных растворов акриламида (а), ДМСК (б) и их смеси (в).

вило, меняется в процессе сополимеризации. В связи с этим для определения состава сополимера процесс сополимеризации проводят до малых глубин превращения мономеров (как правило, не более 10%) и считают, что общая концентрация мономеров и их относительное содержание в смеси остаются постоянными; строго говоря, это не совсем так, особенно при использовании сомономеров, резко отличающихся по своей реакционной способности. Кроме того, выделение полимера из реакционной смеси при малой глубине превращения может быть связано с определенными экспериментальными трудностями и приводить к фракционированию сополимера по составу. Более надежными для определения констант сополимеризации поэтому являются данные о составе сополимера, образовавшегося в реакционной смеси в текущий момент времени. Такие данные можно получить, записывая ЯМР-спектры реакционной смеси непосредственно в ходе полимеризации через малые промежутки времени и оценивая количество непрореагировавших мономеров. Именно такой метод определения состава сополимера акриламида и ДМСК использован в настоящей работе.

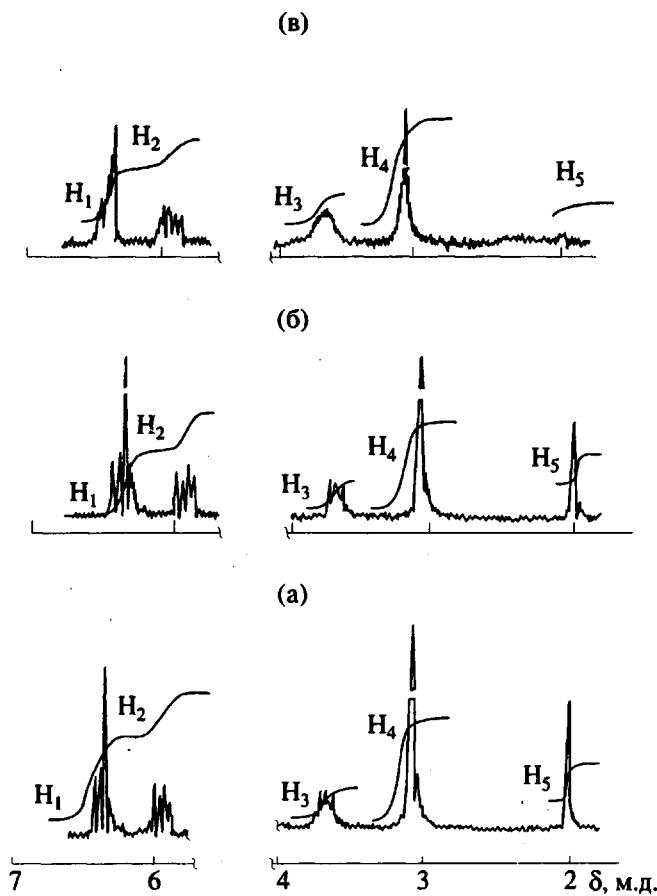


Рис. 2. Спектры ПМР реакционных мономерно-полимерных растворов смеси акриламида: ДМСК = 30 : 70 мол. % на различных глубинах превращения. Выход полимера 10 (а), 20 (б) и 60% (в).

На рис. 1 и 2 приведены спектры ПМР водных растворов акриламида и ДМСК, их смесей, а также мономерно-полимерных смесей, образующихся в ходе полимеризации при различных степенях превращения. В спектрах наблюдаются пять сигналов протонов различных функциональных групп акриламида и ДМСК. Резонансы в области слабого поля спектра, характеризующего мономерную смесь (рис. 1в), относятся к винильным протонам мономеров: первая группа сигналов при 6.41 - 6.36 м.д. ( $H_1$ ) характеризует два протона акриламида и один протон ДМСК, вторая ( $H_2$ ) при 6.02 - 5.60 м.д. – один протон акриламида и один протон ДМСК. Остальные сигналы обусловлены только протонами ДМСК: резонансы с хим. сдвигом 3.77 м.д. ( $H_3$ ) относятся к протонам группы  $>\text{N}-\text{CH}_2$ ; с хим. сдвигом 3.16 м.д. – к шести протонам группы  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ( $H_4$ ), а с хим. сдвигом 2.09 м.д. ( $H_5$ ) – к трем протонам метильной группы при группе  $\text{C}=\text{C}$  соли аминоэфира.

На рис. 2 представлены спектры мономеро-полимерной реакционной смеси акриламид – соль состава 30 : 70, полученной в ходе полимеризации

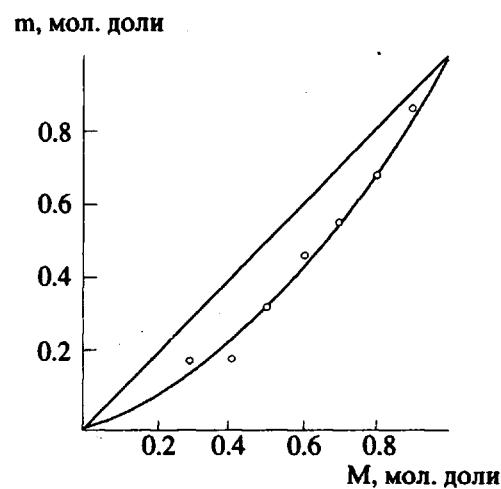


Рис. 3. Зависимость содержания звеньев акриламида  $t$  в сополимере акриламида с ДМСК от его содержания в исходной мономерной смеси  $M$ .

в течение различного времени. Видно, что в результате раскрытия связи  $\text{C}=\text{C}$  в ДМСК в процессе полимеризации интенсивности сигналов  $H_1$ ,  $H_2$  и  $H_5$  в ПМР-спектрах изменяются, в то время как интенсивности сигналов  $H_3$  и  $H_4$  остаются неизменными.

Интегральные интенсивности  $H_i$  ( $i = 1 - 5$ ) соответствующих сигналов связаны с концентрациями мономеров и сополимеров в реакционной смеси следующим образом:

$$kH_1 = 2[\text{акриламид}]_m + [\text{ДМСК}]_m \quad (1)$$

$$kH_2 = [\text{акриламид}]_m + [\text{ДМСК}]_m \quad (2)$$

$$kH_3 = 2\{[\text{ДМСК}]_m + [\text{ДМСК}]_p\} = 2[\text{ДМСК}]_0 \quad (3)$$

$$kH_4 = 3\{[\text{ДМСК}]_m + [\text{ДМСК}]_p\} = 3[\text{ДМСК}]_0 \quad (4)$$

$$kH_5 = 3[\text{ДМСК}]_m, \quad (5)$$

где  $k$  – калибровочный коэффициент, индексы “ $m$ ” и “ $p$ ” указывают на принадлежность сигнала к мономеру и полимеру соответственно;  $[\text{ДМСК}]_0$  – начальная концентрация ДМСК.

В процессе полимеризации интенсивности сигналов  $H_4$  и  $H_3$  не меняются и их отношение всегда равно 1.5. Это позволяет контролировать точность интегрирования всех остальных сигналов. Совместное решение уравнений (1 - 5) позволяет независимым образом рассчитать относительные концентрации непрореагировавших мономеров в реакционной смеси и таким образом определить состав образовавшегося сополимера при различных степенях превращения. Полученные результаты (табл. 1, рис. 3) показывают, что во всех случаях сополимер обогащен звеньями ДМСК по сравнению с составом исходной мономерной смеси. Интересной особенностью полученных результатов является то, что вплоть до 50 - 70%-ного превращения мономеров состав сополимера практически не меняется с конверсией, причем, как следует из приведенных на рис. 4

**Таблица 1.** Зависимость состава сополимера акриламида и ДМСК на различных степенях превращения от состава исходной мономерной смеси

Исходная мономерная смесь акриламид : ДМСК, мол. %	Выход сополимера, %	Состав сополимера акриламид : ДМСК, мол. %
89.5 : 10.5	9.2	82.8 : 17.2
	13.1	80.0 : 20.0
	47.4	80.5 : 19.5
	5.9	66.4 : 33.6
	10.6	66.7 : 33.3
	15.3	66.7 : 33.3
	58.0	66.5 : 33.5
	8.5	56.9 : 43.1
	16.7	55.9 : 44.1
	23.3	57.0 : 43.0
70 : 30	60.9	58.3 : 41.7
	12.3	42.8 : 57.2
	35.2	45.5 : 54.5
	6.2	33.0 : 67.0
50 : 50	12.5	33.5 : 66.5
	18.8	33.3 : 33.3
	10.1	19.2 : 80.8
30 : 70	23.6	19.3 : 80.7
	35.8	18.6 : 81.4
	60.6	19.0 : 81.0

данных, отношение количества звеньев акриламида и ДМСК в сополимере при всех составах мономерных смесей в ~2 раза меньше, чем в исходной смеси.

Состав сополимера определяется составом мономерной смеси и константами сополимеризации в соответствии с известным уравнением

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]}. \quad (6)$$

Если обозначить  $[A]/[B] = X$ , то уравнение (6) примет вид

$$\frac{d[A]}{d[B]} = X \frac{r_1 X + 1}{r_2 + X}. \quad (7)$$

Для изученной нами системы соотношение между мономерными звеньями в сополимере  $d[A]/d[B]$  (А – акриламид, В – ДМСК) во всех случаях равно половине соотношения между мономерами в исходной смеси  $X_0$ , т.е.

$$d[A]/d[B] = X_0 / 2. \quad (8)$$

После подстановки уравнения (8) и некоторых преобразований уравнение (7) принимает вид

$$\frac{X_0}{X} = 2r_1 + 2 \frac{1 - r_1 r_2}{X + r_2}. \quad (9)$$

Легко показать, что уравнение (9) справедливо при всех значениях  $X$  и  $X_0$  лишь в том случае, когда  $r_1 r_2 = 1$ . Используя это соотношение, из уравнений (7) и (8) получим, что

$$r_1 = X_0 / 2X, r_2 = 2X / X_0. \quad (10)$$

Поскольку образующиеся сополимеры обогащены одним из сомономеров по сравнению с составом мономерной смеси, отношение  $X$  зависит от конверсии, и поэтому константы сополимеризации, определяемые по уравнению (10), также должны зависеть от конверсии. На начальной стадии процесса, когда  $X = X_0$ , константы сополимеризации акриламида с ДМСК должны составлять в соответствии с уравнением (10)  $r_1 = 0.5$  и  $r_2 = 2.0$ . Константы сополимеризации для этой системы, рассчитанные нами из экспериментальных данных, равны  $r_1 = 0.52 \pm \pm 0.05$  и  $r_2 = 1.9 \pm 0.2$ .

По мере увеличения конверсии вследствие того, что образующийся полимер обогащен звеньями ДМСК, оставшаяся мономерная смесь обогащается акриламидом и величина  $X$  возрастает. В пределе, при полном израсходовании ДМСК,  $X$  стремится к бесконечности. Из уравнения (10) следует, что в таком случае константа сополимеризации  $r_1$  должна стремиться к нулю, а  $r_2$  – к бесконечности. Это предположение подтверждается экспериментальными данными. Действительно, тот факт, что состав сополимера практически не зависит от конверсии, несмотря на то что сополимер обогащается солевым компонентом, свидетельствует о возрастании константы  $r_2$ . Ориентировочная оценка констант сополимеризации при конверсии мономеров около 70 - 75% дает следующие значения:  $r_1 = 0.18$  и  $r_2 = 5.6$ .

Известно, что соотношение  $r_1 r_2 = 1$  справедливо для случая идеальной виниловой сополимеризации [7], при которой не учитывается изменение реакционной способности мономеров и полимерных радикалов в результате их взаимодействия с компонентами реакционной смеси. Поэтому можно думать, что установленная нами зависимость констант сополимеризации водорастворимых мономеров (акриламида и ДМСК) от степени превращения связана не с изменением истинной реакционной способности вступающих в реакцию мономеров и полимерных радикалов вследствие специфических взаимодействий между компонентами реакционной смеси, но обусловлена неадекватностью среднего состава реакционной смеси и состава смеси вблизи активного центра, т.е. в полимерном клубке из-за возможности существования гидрофобных взаимодействий в таких системах (например, работа [8]).

Ранее в работах Ю.Д. Семчикова с сотр. была установлена зависимость состава сополимера от его ММ [9]. Эта зависимость, по мнению авторов, также обусловлена тем, что состав мономерной смеси внутри полимерного клубка определяется молекулярной массой полимера. В связи с этим состав мономерной смеси вблизи активного центра отличается от среднего состава мономеров в реакционной смеси. Гидрофобный характер основной углеводородной полимерной цепи водорастворимых полимеров, таких, как поликариламид, гомополимер ДМСК или сополимер акриламида с ДМСК, может приводить к возникновению в водном растворе этих полимеров различных ассоциатов типа мицелл, которые предпочтительно солюбилизируют гидрофобные группировки. Можно думать, что ДМСК будет входить внутрь этих образований легче, чем более гидрофильный акриламид. Следовательно, локальная концентрация ДМСК внутри этих ассоциатов будет выше, чем в исходной мономерной смеси. Такое гидрофобное взаимодействие, естественно, должно проявляться в большей степени при увеличении концентрации полимера, что, по-видимому, и обуславливает наблюдаемое влияние степени превращения на константы сополимеризации акриламида с ДМСК.

Исследовано также влияние состава исходной мономерной смеси на кинетику совместной полимеризации акриламида с ДМСК и молекулярные характеристики образующихся сополимеров. Реакцию проводили при постоянной суммарной концентрации мономеров 1 моль/л и температуре 35°C под действием персульфата калия ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л). Величину pH исходной мономерной смеси при всех содержаниях ДМСК доводили до 3.5, что по данным потенциометрического титрования гарантировало присутствие аминоэфирного сомономера в реакционной смеси исключительно в ионной форме.

Во всем интервале составов мономерной смеси реакция протекает практически без индукционного периода с постоянной начальной скоростью, которую рассчитывали из наклона линейной части кинетических кривых. Следует отметить, что, несмотря на относительно низкую температуру полимеризации и невысокую концентрацию инициатора, процесс характеризуется большой скоростью, что вызвано высокой реакционной способностью участвующих в сополимеризации мономеров.

Зависимость начальной скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси приведена на рис. 5. Из этих данных видно, что скорость гомополимеризации акриламида выше скорости полимеризации ДМСК. Добавление уже небольших количеств ДМСК (10 мол. %), к акриламиду приводит к существенному уменьшению скорости реакции, которая практически не

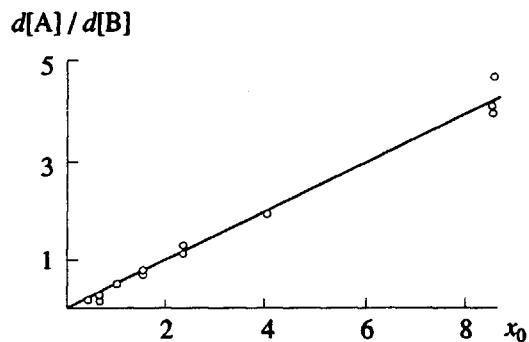


Рис. 4. Зависимость отношения количества мономерных звеньев в сополимере  $d[A]/d[B]$  от состава исходной мономерной смеси  $X_0$ .

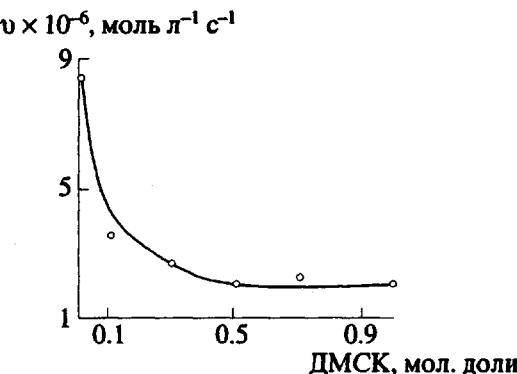


Рис. 5. Зависимость начальной скорости сополимеризации акриламида с ДМСК от состава исходной мономерной смеси. Сплошная линия — расчет по уравнению А.Д. Абкина.

изменяется при дальнейшем увеличении содержания ДМСК в мономерной смеси.

На рис. 5 представлена также расчетная зависимость общей скорости сополимеризации от состава мономерной смеси, вычисленная по уравнению А.Д. Абкина [10] с использованием найденных нами значений констант сополимеризации и величин скоростей раздельной полимеризации акриламида и ДМСК. Сравнение экспериментальных данных с расчетной кривой (сплошная линия) свидетельствует об их хорошем совпадении.

Исследование влияния состава исходной мономерной смеси на молекулярные характеристики сополимеров, образующихся при конверсии, близкой к 100%, в условиях, аналогичных приведенным выше, показало, что эта зависимость имеет практически такой же характер, что и зависимость общей скорости полимеризации, приведенная на рис. 5. Действительно, характеристическая вязкость поликариламида выше характеристической вязкости гомополимера ДМСК, синтезированного в аналогичных условиях (величина  $[\eta]$  для этих полимеров составляет соответственно 14 и 8 дл/г). В то же время сополимеры, полученные из мономерной смеси,

содержащей от 10 до 70 мол. % катионного сомономера, имеют практически одинаковую характеристическую вязкость, находящуюся в пределах от 6 до 8 дл/г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chemistry and Technology of Water Soluble Polymers / Ed. Finch C.A. New York; London: Plenum Press, 1983.
2. Громов В.Ф., Телешов Э.Н. // Пласт. массы. 1984. № 10. С. 9.
3. Бунэ Е.В., Громов В.Ф., Корнеева Г.П., Телешов Э.Н. // Использование новых технологий в решении задач предотвращения загрязнения окружающей среды. Хабаровск, 1991.
4. Балакина Т.Д., Кондакова Е.И., Бунэ Е.В., Корнеева Г.П., Громов В.Ф. // Технология древесных плит и пластиков. Свердловск, 1991. С. 33.
5. Бунэ Е.В., Шейнкер А.П., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1347.
6. Бунэ Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1981.
7. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
8. Громов В.Ф., Богачев Ю.С., Бунэ Е.В., Журавлева И.Л., Телешов Э.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 4. С. 871.
9. Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Булгакова С.А., Князева Т.Е., Шерстяных В.И., Славницкая Н.Н. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 2. С. 411.
10. Абкин А.Д. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 75. № 3. С. 403.

## Radical Copolymerization of Acrylamide with Dimethylaminoethyl Methacrylate Sulfate

V. F. Gromov, Yu. S. Bogachev, E. V. Bune, I. L. Zhuravleva, and E. N. Teleshov

*Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract** – The radical copolymerization of acrylamide with dimethylaminoethyl methacrylate sulfate in aqueous solution is studied.  $^1\text{H}$  NMR showed that the composition of the resulting copolymers was enriched with the units of the second monomer. The composition was almost independent of the degree of polymerization up to the conversion of 50 to 70% of the monomers. Equations were derived for calculating the monomer reactivity ratios at different conversions. The reactivity ratios, found using the Fineman-Ross method from the data obtained at small conversions, were  $r_1 = 0.52 \pm 0.05$  and  $r_2 = 1.9 \pm 0.2$  at  $35^\circ\text{C}$ . The addition of cationic comonomer to the acrylamide resulted in a noticeable decrease in the polymerization rate. The latter remained almost constant while increasing the amount of comonomer in the mixture up to 100%.