

УДК 541(64+515):532.73

ЭФФЕКТ ИОННОЙ СИЛЫ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАЛИЕВОЙ СОЛИ  
2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1997 г. В. Ф. Куренков, А. Г. Сафин

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

Поступила в редакцию 28.10.96 г.  
Принята в печать 20.12.96 г.

Изучены кинетические закономерности гомогенной радикальной полимеризации калиевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в воде и водных растворах KCl при 50°C в присутствии инициирующей системы пероксосульфат калия–бисульфит натрия. Установлено увеличение начальной скорости полимеризации, порядка реакции по мономеру, молекулярной массы и выхода полимера с увеличением концентрации мономера в воде. Порядок реакции по инициатору пероксосульфату калия близок 0.5. Каждаясь константа скорости полимеризации возрастает с увеличением ионной силы в области малых значений ионной силы и не меняется в области больших ее значений. При переходе к водным растворам KCl начальная скорость полимеризации повышается, а величина эффективной энергии активации общей скорости полимеризации не меняется.

Интерес к радикальной полимеризации и со- полимеризации солей 2-акриламидо-2-метилпро- пансульфокислоты (АМС) вызван необычными в рамках классической теории закономерностями полимеризации ионогенных мономеров [1–3] и разнообразными возможностями применения сильных полизелектролитов на основе АМС, которые являются эффективными флокулянтами [4, 5], загустителями, структурообразователями и поверхностно-активными веществами [6].

На кинетику радикальной полимеризации ионогенных мономеров в ионизующих средах и свойства образующихся полимеров существенное влияние оказывает природа реакционной среды, и прежде всего ионная сила растворов. Это обусловлено влиянием ионной силы на состояние ионогенных групп мономеров и макрорадикалов, что определяет характер внутри- и межмолекулярных электростатических взаимодействий в реакционной системе и конформационное состояние макрорадикалов. Эти факторы в совокупности отражаются на реакционной способности ионогенных мономеров и макрорадикалов в полиреакциях [1–3]. Влияние ионной силы на полимеризацию сильных непредельных электролитов кислотного характера было отмечено для натриевой соли этиленсульфокислоты [7], 2-сульфоэтилметакрилата натрия [8] и солей *n*-стиролсульфокислоты [2] и не изучено для солей АМС. В связи с этим в настоящей работе рассмотрено влияние ионной си-

лы растворов на основные закономерности полимеризации калиевой соли АМС (К-АМС) в воде и водных растворах KCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АМС использовали с  $T_{\text{пл}} = 186^\circ\text{C}$  после перекристаллизации из уксусной кислоты. К-АМС получали нейтрализацией АМС в водных растворах KOH и применяли в виде водного раствора. Пероксосульфат калия (ПСК) очищали двукратной перекристаллизацией из воды, содержание основного вещества 99.6%. Воду применяли дистилированную, гелий – “высокой чистоты”. Остальные реагенты были квалификации х. ч. и ч. д. а.

Полимеризацию К-АМС в воде и водных растворах KCl проводили при 50°C в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы ПСК–бисульфит натрия (БН). С учетом особенностей взаимодействия компонентов системы ПСК–БН в водных растворах и эффективности применения системы ПСК–БН для инициирования полимеризации водорастворимых мономеров в щелочных средах [9] полимеризацию К-АМС проводили при pH 9 с использованием малых концентраций БН ( $7.41 \times 10^{-4}$  моль/л) и при постоянстве мольного отношения ПСК : БН = 1 : 1. Поддержание указанных условий обеспечивало постоянство скорости инициирования в исследуемой системе при варьировании концентрации

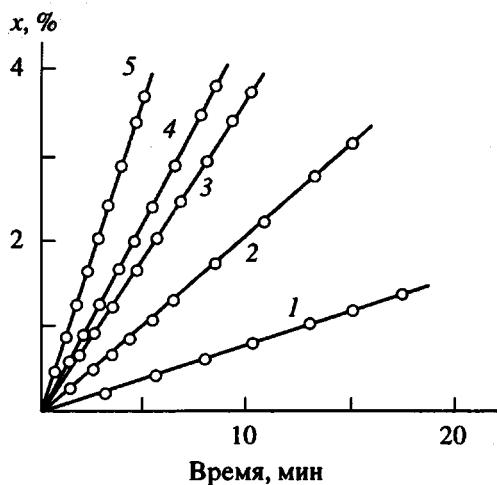


Рис. 1. Начальные участки кинетических кривых полимеризации К-АМС в воде при 50°C при концентрации мономера 0.33 (1), 0.47 (2), 0.51 (3), 0.92 (4) и 1.22 моль/л (5).  $[ПСК] = [БН] = 7.4 \times 10^{-4}$  моль/л.  $x$  – конверсия.

мономера и добавок KCl, поскольку скорость распада ПСК в щелочных водных средах не зависит от ионной силы [10].

Кинетические измерения выполняли с помощью дилатометрического метода. Полимеры получали при полимеризации в бюксах до глубоких конверсий в течение 2 ч. Для проведения полимеризации в стеклянном стакане растворяли в воде АМС и нейтрализовали ее при перемешивании и охлаждении 0.1 N раствором KOH до pH 9. Приготовленный раствор К-АМС помещали в герметичный сосуд с самозатягивающейся каучуковой пробкой и барботировали через него гелий в течение 30 мин. Затем к раствору мономера добавляли водные растворы БН и ПСК, реакционный раствор загружали с помощью шприца в дилатометр и бюкс и терmostатировали при 50°C. При дилатометрических измерениях конверсию  $x$  рассчитывали по формуле

$$x = [\Delta V/(VK)] \times 100\%,$$

где  $V$  и  $\Delta V$  – соответственно первоначальный объем реакционного раствора в дилатометре и его изменение со временем;  $K$  – фактор контракции, значение которого рассчитывали по формуле

$$K = (\rho_p - \rho_m)/\rho_p$$

( $\rho_p$  и  $\rho_m$  – соответственно плотности полимера и мономера). При расчетах вводили поправку

$$K' = K[1 + \alpha_m(T_1 - T_2)],$$

где  $\alpha_m$  – коэффициент объемного расширения раствора мономера,  $T_1$  и  $T_2$  – соответственно температуры опыта и заполнения дилатометра.

Полимеры переосаждали из водных растворов в ацетон, фильтровали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Выход полимера определяли гравиметрически. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  (в дL/г) растворов полимеров измеряли при 25°C в 0.5 моль/л NaCl в вискозиметре Уббелоде с  $d_k = 0.5$  мм. Перед измерением вязкости растворы полимера и растворитель фильтровали через стеклянные фильтры. Значения средневязкостной молекулярной массы  $\bar{M}_n$  рассчитывали по уравнению [11]

$$[\eta] = 1.95 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.83}$$

Значения pH растворов измеряли pH-милливольтметром pH = 121 со стеклянным (ЭСЛ-63-07) и хлор-серебряным (ЭВЛ-1М3) электродами при 25°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В условиях эксперимента полимеризация К-АМС протекала в гомогенных условиях, и спонтанной полимеризации не наблюдалось. На рис. 1 приведены отдельные кинетические кривые полимеризации, полученные с помощью дилатометрического метода. По данным рис. 1 определяли при малых конверсиях (<3%) начальные скорости полимеризации  $v_0$ , значения которых приведены в таблице. Видно, что с увеличением концентрации мономера и неполимеризующейся соли (KCl) значения  $v_0$  возрастают. Симбатно изменению  $v_0$  изменялись  $\bar{M}_n$  и выход полимера, что является характерным для полимеризации ионогенных мономеров [1, 2]. Наблюдаемые изменения  $v_0$  являются следствием изменения эффективной ионной силы раствора  $\mu$ , которая определяется вкладом дополнительного введенного низкомолекулярного предельного электролита  $\mu_0$ , ионогенного мономера  $\mu_1$  и полиэлектролита  $\mu_2$

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 + \mu_2$$

При переходе ионогенного мономера в цепь макромолекул в ходе полимеризации возрастает заряд полииона и увеличивается степень связывания полиионом противоионов. В результате понижения концентрации свободных ионов уменьшается  $\mu$ . Таким образом, неизоионность полимеризации ионогенных мономеров вызывает изменение электростатических взаимодействий реагирующих частиц в актах роста и обрыва

Параметры полимеризации К-АМС в водных растворах при 50°C ( $[ПСК] = [БН] = 7.4 \times 10^{-4}$  моль/л)

[M] моль/л	[KCl]	$\mu$ , моль/л	$v_0 \times 10^5$ , моль/л с	$M_n \times 10^{-5}$	Выход, % (за 2 ч)
0.33	—	0.33	0.46	3.8	25
0.40	—	0.40	1.31	6.3	53
0.82	—	0.82	5.56	13.5	80
0.92	—	0.92	6.86	16.6	87
1.22	—	1.22	14.77	20.4	97
0.40	0.5	0.95	1.75	—	—
0.40	2.5	2.9	3.60	—	—
0.40	4.0	4.4	4.40	—	—

цепей и изменение конформационного состояния макрорадикалов. Это приводит к непостоянству констант скоростей элементарных реакций полимеризации. Влияние  $\mu$  на константу скорости реакции между ионами в водных растворах определяется, согласно теории Дебая–Хюккеля для разбавленных растворов электролитов [12], упрощенным уравнением

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

где  $k'$  и  $k'_0$  – соответственно константы скорости реакции для  $\mu$  и  $\mu = 0$ ;  $z_A$  и  $z_B$  – заряды реагирующих частиц А и В;  $\gamma$  – постоянная для данной системы растворитель–температура. Если реагирующие ионы одноименно заряжены, то с увеличением  $\mu$  возрастает  $k'$ . Следует отметить, что теория Дебая–Хюккеля не применима к умеренным и концентрированным растворам полиэлектролитов, поэтому уравнение (1) может использоваться лишь для качественной оценки характера влияния  $\mu$  на кажущуюся константу скорости полимеризации  $k_n$  при синтезе полиэлектролитов. Так, в соответствии с уравнением (1), установлен симбатный характер изменения  $k_n$  с изменением  $\mu$  для различных ионогенных мономеров [1–3].

Для определения влияния  $\mu$  на полимеризацию К-АМС проводили эксперименты при разных концентрациях мономера и при добавлении KCl. Значения  $k_n$  определяли из уравнения общей скорости полимеризации

$$-d[M]/dt = k_n [M]^{\alpha} [I]^{\beta}, \quad (2)$$

где  $[M]$  и  $[I]$  – соответственно концентрации мономера и инициатора,  $k_n = (k_p/k_o^{1/2}) k_i^{1/2}$  ( $k_p$ ,  $k_o$  и  $k_i$  – константы скорости роста, обрыва цепей и инициирования). Первоначально были определены порядки

реакции в уравнении (2) по концентрации мономера  $\alpha$  и инициатора  $\beta$  по данным рис. 2. При полимеризации в воде в исследованной области концентраций К-АМС на зависимости  $\lg v_0 - \lg [M]$  обнаружен излом (кривая 1) и наличие двух областей

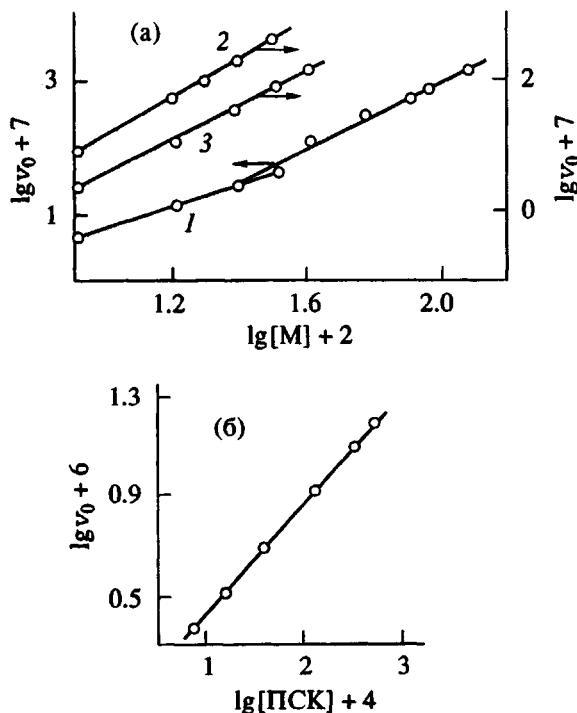


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации К-АМС в водных растворах при 50°C в отсутствие (а, кривая 1; б) и в присутствии 0.5 моль/л KCl (2) и 0.012 осново-моль/л К-ПАМС с  $\bar{M}_n = 0.64 \times 10^6$  (3) от концентрации мономера (а) и инициатора ПСК (б).  $[ПСК] = 7.4 \times 10^{-4}$  моль/л (а),  $[БН] = 7.4 \times 10^{-4}$  моль/л (а, б).

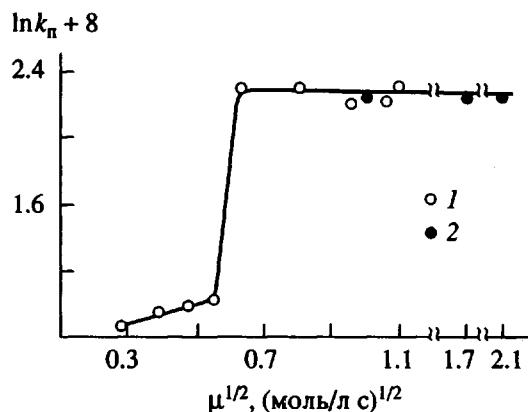


Рис. 3. Зависимость  $\ln k_n$  от  $\mu^{1/2}$  при полимеризации К-АМС в воде (1) и в 4 моль/л KCl (2) при 50°C. [ПСК] = [БН] =  $7.4 \times 10^{-4}$  моль/л.

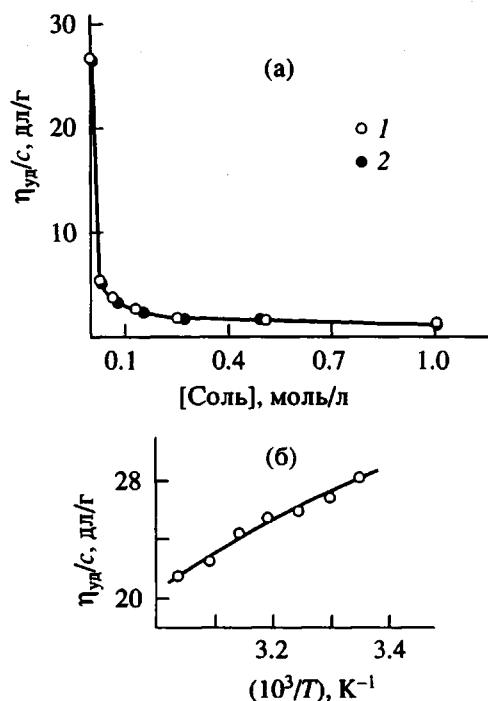


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{ud}/c$  (для  $c = 0.5\%$ ) в водных растворах К-ПАМС с  $M_\eta = 0.64 \times 10^6$  от концентрации KCl (1) и NaCl (2) (а) и температуры (б).

концентраций мономера, соответствующих двум различным значениям порядка  $\alpha$ . В области  $[M] = 0.08-0.33$  моль/л значение  $\alpha = 1.56$ , а при  $[M] = 0.24-1.22$  моль/л значение  $\alpha = 2.2$ . При полимеризации в водных растворах с добавкой 0.5 моль/л KCl в области  $[M] = 0.08-0.33$  моль/л значение  $\alpha = 2.7$  (рис. 2, кривая 2). Наблюдаемое увеличение порядка  $\alpha$  в области высоких концен-

траций мономера (рис. 2, кривая 1) и при переходе от воды к водным растворам KCl (рис. 2, кривая 2) может быть связано с повышением вязкости реакционной смеси. Подтверждением этому является порядок  $\alpha = 2.4$ , найденный при полимеризации K-АМС с добавкой полимера К-ПАМС в области  $[M] = 0.08-0.41$  моль/л (рис. 2, кривая 3). Подобное зафиксированному в нашем эксперименте увеличение порядка  $\alpha$  в области высоких концентраций мономера и повышенные значения  $\alpha$  по сравнению с классическими системами наблюдались и при полимеризации кадмиевой соли *n*-стиролсульфокислоты [13], гидрохлорида диэтиламиноэтилметакрилата [14], N,N-диаллил- и N,N-диалкиламмонийхлоридов [14]. Это свидетельствует об общем характере и более сложном механизме полимеризации сильных непредельных электролитов по сравнению с классическими системами. По данным рис. 2б был определен порядок реакции по инициатору  $\beta$ , который оказался равным 0.5. Величина порядка  $\beta$  свидетельствует о бимолекулярном обрыве кинетических цепей в исследуемой системе.

Учитывая найденный порядок  $\alpha$  и  $\beta$  и пользуясь уравнением (2), были определены значения  $k_n$ . Экспериментальные данные, обработанные в координатах уравнения (1), приведены на рис. 3. Как видно, с увеличением  $\mu$  значения  $k_n$  возрастают и, достигнув предельного значения, в дальнейшем не изменяются. Характерно, что в области значений  $\mu$ , соответствующих предельным величинам  $k_n$ , наблюдается увеличение порядка реакции по мономеру  $\alpha$  (рис. 2а, кривая 1). Зафиксированное на рис. 3 изменение  $k_n = (k_p/k_o)^{1/2} k_n$  вызвано увеличением отношения  $k_p/k_o^{1/2}$ , поскольку в условиях эксперимента  $k_n = \text{const}$  [10].

Рассмотрим возможные причины изменения отношения  $k_p/k_o^{1/2}$ . В области малых ионных сил увеличение  $\mu$  уменьшает электростатические отталкивания одноименно заряженных мономеров и макрорадикалов в актах роста и обрыва кинетических цепей, т.е. должно увеличивать  $k_p$  и  $k_o$ . Наличие восходящей ветви на кривой рис. 3 является следствием увеличения отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  с повышением  $\mu$  в результате преобладающего возрастания  $k_p$ , что подтверждается увеличением значений  $M_\eta$  (таблица). В области малых  $\mu$  изменялось и конформационное состояние макромолекул К-ПАМС, что подтверждалось результатами вискозиметрических измерений, приведенными на рис. 4а. Зафиксированное на рис. 4а уменьшение значений приведенной вязкости растворов ( $\eta_{ud}/c$ ) при  $c = \text{const}$  для К-ПАМС в водных растворах KCl и NaCl с увеличением  $\mu$  в области малых  $\mu$  является следствием сокращения эффективных

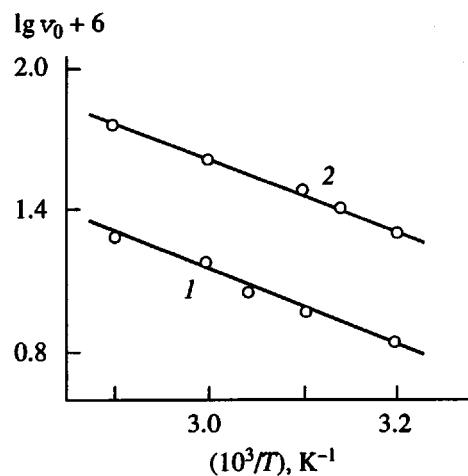


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации K-АМС в водных растворах в отсутствие (1) и в присутствии 1 моль/л KCl (2) от температуры. [M] = 0.33 моль/л, [ПСК] = [БН] =  $7.4 \times 10^{-4}$  моль/л.

размеров макромолекулярных клубков, так как  $(\eta_{уд}/c) \sim (\bar{r}^2)^{3/2}$  [16], в результате уменьшения электростатических отталкиваний между группами  $-\text{SO}_3^-$  в цепи макромолекул. В области больших  $\mu$  повышение  $\mu$  (в результате добавления KCl) приводило к экранированию фиксированных зарядов полииона и уменьшало их электростатические отталкивания, что стабилизировало конформационное состояние макромолекул K-ПАМС (рис. 4а) и реакционную способность ионогенного мономера. Это способствовало постоянству значений  $k_p$  и  $k_o$  и, следовательно, отношения  $k_p/k_o^{1/2}$ , что фиксировалось независимостью значений  $k_p$  от изменений  $\mu$  (рис. 3).

Для выяснения влияния температуры на полимеризацию K-АМС опыты проводили в интервале 30–70°C. С ростом температуры наблюдалось уменьшение эффективных размеров макромолекулярных клубков, что подтверждалось характером изменения с температурой значений  $\eta_{уд}/c$  для K-ПАМС при  $c = \text{const}$  (рис. 4б). Это должно было способствовать снижению локальных концентраций мономера в сфере активных центров и наблюдавшемуся на рис. 5 уменьшению  $v_0$ . Экспериментальные данные, представленные в координатах уравнения Аррениуса, являлись линейными (рис. 5), что соответствует эффективной суммарной энергии активации  $E_{\text{сум}} = 30.7$  кДж/моль. Как видно из рисунка, добавление низкомолекулярной соли увеличивало  $v_0$ , однако не влияло на значение  $E_{\text{сум}}$ . Отсутствие влияния  $\mu$  на значение  $E_{\text{сум}}$  наблюдалось и при полимеризации 2-сульфо-

этилметакрилата натрия с увеличением концентрации мономера от 0.06 до 0.5 моль/л [8] и акрилата натрия при переходе от воды к водным растворам NaCl [17, 18].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
2. Бектуров Е.А., Мягченков В.А., Куренков В.Ф. Полимеры и сополимеры стиролсульфокислоты. Алма-Ата: Наука, 1989.
3. Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. Styrenesulfonic Acid and its Salts. In: Polymeric Materials Encyclopedia. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 10. P. 442.
4. Куренков В.Ф., Шипова Л.М. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 6. С. 1004.
5. Куренков В.Ф., Шипова Л.М. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 1. С. 153.
6. Лисовцев В.В., Ростокин Г.А., Куликова А.Е. // Химическая промышленность. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М.: НИИТЭХим, 1984. С. 1.
7. Breslow D.S., Kutner A. // J. Polym. Sci. 1958. V. 27. P. 295.
8. Kangas D.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 7. P. 1813.
9. Холоднова Л.В., Павлюченко В.Н., Алексеева З.М., Андреева А.И. // Каталитические и инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л.: ОНПО “Пластполимер”, 1984. С. 9.
10. Kolthoff T.M., Miller I.K. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 3055.
11. Fisher L.W., Sochor A.R., Tan J.S. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 949.
12. Frost A.A., Pearson R.G. Kinetics and Mechanism. New York: Wiley, 1953.
13. Куренков В.Ф., Вагапова А.К., Мягченков В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1653.
14. Логинова Н.Н., Гавурина Р.К., Александрова М.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 643.
15. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.
16. Fisher L.W., Sochor A.R., Tan J.S. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 955.
17. Ohachi I., Ito H., Suzuki S. // J. Soc. Organ. Synth. Chem. Jpn. 1956. V. 59. P. 619.
18. Ohachi I., Ito H. // J. Chem. Soc. Jpn Ind. Chem. Sect. 1956. V. 59. P. 717.

# The Effect of Ionic Strength on the Radical Polymerization of Potassium Salt of 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid in Aqueous Solutions

V. F. Kurenkov and A. G. Safin

Kazan State Technological University,  
ul. Karla Markska 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

**Abstract**—The kinetics of homogeneous radical polymerization of potassium salt of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid was studied in water and aqueous solutions of KCl at 50°C in the presence of potassium peroxosulfate–sodium bisulfite initiating system. It was established that the initial rate of polymerization, the reaction order with respect to the monomer, and the molecular mass and the yield of the polymer increase as the concentration of the monomer in water increases. The reaction order with respect to potassium peroxosulfate initiator is close to 0.5. The apparent rate constant of polymerization increases with the rise in the ionic strength in the region of low ionic strengths and remains unchanged in the region of high ionic strengths. On transfer to aqueous solutions of KCl, the initial rate of polymerization grows, while the effective activation energy for the total rate of polymerization does not change.