

УДК 541.64:542.952:547.39

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ СРЕДЫ
НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ЛИТИЕВОЙ СОЛИ
2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ
С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ¹

© 2002 г. В. Ф. Куренков, О. А. Зайцева, С. В. Карягина

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

Поступила в редакцию 12.02.2001 г.
Принята в печать 29.05.2001 г.

Исследованы кинетические закономерности радикальной сополимеризации литиевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (M_1) с N-ванилпирролидоном (M_2) в воде и в водных растворах Li_2CO_3 при $\text{pH} 9$ и 50°C . Скорость реакции и ММ сополимеров возрастают с повышением концентрации M_1 и M_2 и проходят через максимум в зависимости от состава мономерной смеси. Эффективная константа скорости реакции возрастает с увеличением ионной силы раствора μ , но при $\mu^{1/2} > 1$ перестает меняться. Результаты интерпретированы с учетом состояния ионогенных групп мономера M_1 и растущих цепей в ходе процесса и особенностей электростатических взаимодействий между реагирующими частицами в изученных условиях.

Сополимеры солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (**Н-АМС**) с N-ванилпирролидоном (**ВП**) являются эффективными флокулянтами [1], обладают хорошими адгезионными и антистатическими свойствами [2] и представляют интерес для различных отраслей промышленности и медицины [3, 4]. Перспективным и недостаточно изученным методом получения указанных сополимеров является радикальная сополимеризация мономеров в водных растворах. Как известно [5–7], на кинетику радикальной полимеризации и сополимеризации в ионизующих средах сильных непредельных электролитов, к которым относятся соли Н-АМС, существенное влияние может оказывать ионная сила растворов μ и природа катионов. Ранее было исследовано влияние природы катиона на сополимеризацию литиевой, натриевой и калиевой солей Н-АМС с ВП [8] и показано,

что скорость сополимеризации, ММ и выход сополимеров изменяются в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. В настоящей работе изучено влияние ионной силы на кинетику сополимеризации Li-АМС с ВП в водных растворах. Использование в качестве сомономера ВП исключало влияние μ на реакционную способность этого мономера и соответствующего ему радикала роста [9], а также обеспечивало ценные технические свойства образующимся сополимерам [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Н-АМС фирмы “Lubrizol Corp.” (Англия) применяли без дополнительной очистки, $T_{\text{пл}} = 185^\circ\text{C}$. Li-АМС получали нейтрализацией Н-АМС в водном растворе под действием 20%-ного раствора LiOH до $\text{pH} 9$ и использовали в виде водного раствора. ВП фирмы “Merck” (Германия) очищали двукратной перегонкой в вакууме в присутствии 0.1%-ного KOH, $n_D^{20} = 1.5119$. Использовали воду бидистilledированную, остальные реактивы – квалификации х. ч.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда исследований в области фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации (код проекта 97-0-9.4-59) и фонда НИОКР Республики Татарстан (код проекта 19-03/2000).

E-mail: kuren@cnit.ksu.ras.ru (Куренков Валерий Федорович).

Методика сополимеризации и техника эксперимента были аналогичны описанным в работе [10]. Начальную скорость сополимеризации v_0 определяли при малых конверсиях ($x < 3\%$) дилатометрическим методом. При этом контроль уровня мениска в капилляре дилатометра фиксировали катетометром КМ-8. Конверсию x определяли из соотношения

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

где V и ΔV – соответственно первоначальный объем реакционного раствора в дилатометре и его изменение со временем; K – фактор контракции для сополимеризации при температуре реакции, значение которого рассчитывали по формуле

$$K = K_1\omega + K_2(100 - \omega)$$

Здесь K_1 и K_2 – соответственно факторы контракции для гомополимеризации Li-АМС и ВП [10], ω – содержание Li-АМС в исходной мономерной смеси. Значения K_1 и K_2 находили по формуле

$$K_1, K_2 = (\rho_n - \rho_m)/\rho_n$$

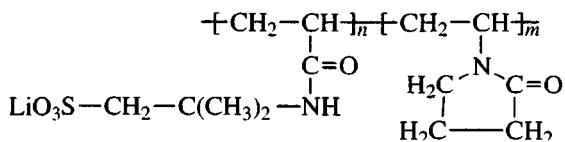
(ρ_n и ρ_m – соответственно плотность полимера и мономера).

Сополимеры осаждали из водных растворов в ацетон, фильтровали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при 40°C до постоянной массы и хранили в вакуум-экскаторе.

ММ сополимеров определяли вискозиметрически и расчитывали из зависимости $[\eta] \sim M$, в соответствии с уравнением Марка–Куна–Хаувинка. Значения $[\eta]$ определяли в вискозиметре ВПЖ-3 (диаметр капилляра 0.56 мм) в 0.5 М NaCl при 30°C .

Значения приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c_n$ сополимера H-АМС с ВП в воде в присутствии добавок Li₂CO₃, измеряли при фиксированной концентрации сополимера $c_n = 0.1$ мас. % при 30°C . Сополимер H-АМС с ВП получали ионным обменом из растворов сополимера Li-АМС с ВП ($[\eta] = 180 \text{ см}^3/\text{г}$, содержание ионогенных звеньев 89 мол. %) с использованием катионита КУ-2 × 8 в H-форме.

Состав сополимеров Li-АМС с ВП



устанавливали по содержанию звеньев Li-АМС, которые рассчитывали из данных элементного

анализа по сере, содержание которой определяли по методике [11].

Величины pH измеряли pH-милливольтметром pH 121 со стеклянным индикаторным электродом (ЭСЛ-63-07) и хлорсеребряным электродом сравнения (ЭВЛ 1М3) при 25°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризацию Li-АМС (M_1) с ВП (M_2) проводили в воде и в водных растворах Li₂CO₃ при pH 9 и 50°C в присутствии редокс-системы пероксосульфат калия–бисульфит натрия. Поддержание pH 9 предотвращало гидролиз Li-АМС [12] и ВП [13] и обеспечивало эффективность инициирования указанной системой [14] и постоянство скорости инициирования при изменении μ [15]. В условиях эксперимента сополимеризация протекала в гомогенных условиях, и в отсутствие инициирующей системы спонтанного образования сополимеров не наблюдалось.

В общем случае величина μ раствора при сополимеризации ионогенных мономеров определяется вкладом трех составляющих: низкомолекулярного неполимеризующегося электролита μ_e , ионогенных групп мономера μ_m и ионогенных звеньев сополимера μ_c : $\mu = \mu_e + \mu_m + \mu_c$. С повышением конверсии в ходе сополимеризации возрастает заряд полимера и увеличивается доля связанных им противоионов. В результате уменьшения концентрации свободных ионов понижается μ . Непостоянство μ по причине изменения концентрации ионогенного мономера в ходе сополимеризации обуславливает неизоионность условий синтеза и вызывает непостоянство “констант” скорости элементарных реакций полимеризации и “констант” сополимеризации r_1 и r_2 . Вследствие отмеченного классические уравнения с фиксированными значениями r_1 и r_2 не могут быть использованы для описания сополимеризации с участием ионогенного мономера.

Влияние концентрации ионогенного мономера на сополимеризацию в воде оценивали в интервале $[Li\text{-AMC}] = 0.44\text{--}1.38$ моль/л при неизменных остальных условиях. Изменение начальной скорости сополимеризации v_0 в зависимости от концентрации Li-АМС показано на рис. 1 (кривая 1). Видно, что значения v_0 возрастают с увеличением концентрации Li-АМС. Аналогично изменялась v_0 и при добавлении низкомолекулярного электролита Li₂CO₃. С повышением концентрации Li-АМС симбатно изменению v_0 изменялась и ММ сополимера (рис. 2, кривая 1). Приведенная

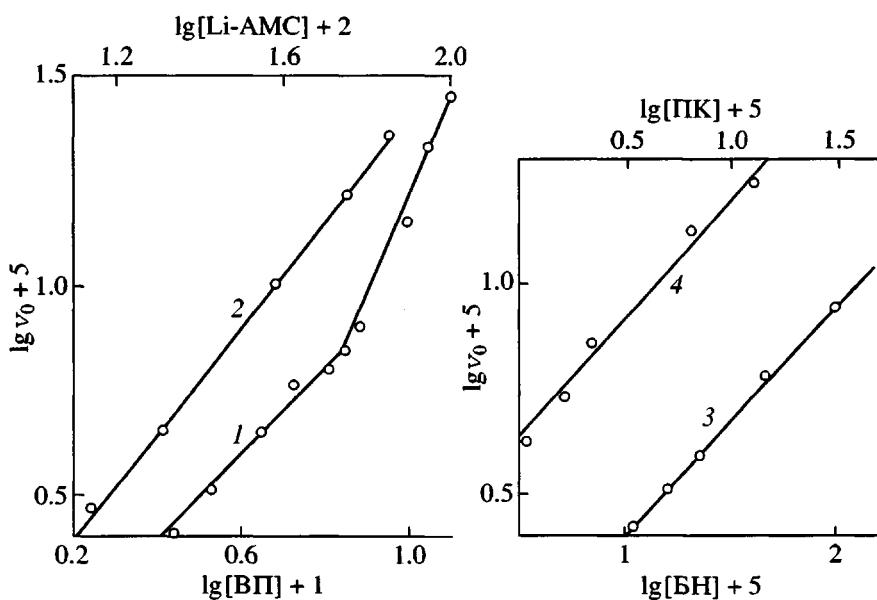


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации Li-AMC с ВП в воде от концентрации Li-AMC (1), ВП (2), пероксосульфата калия (ПК) (3) и бисульфита натрия (БН) (4) в билогарифмических координатах. $[\text{BIP}] = 0.46 \text{ моль/л}$ (1, 3, 4), $[\text{Li-AMC}] = 0.46 \text{ моль/л}$ (2–4), $[\text{пероксосульфат калия}] = 1.18 \times 10^{-3}$ (1, 2) и $0.07 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$ (3), $[\text{бисульфит натрия}] = 1.07 \times 10^{-3}$ (1, 2) и $0.07 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$ (4).

на рис. 1 зависимость $\lg v_0 = f(\lg [\text{Li-AMC}])$ делится изломом на две области концентраций мономера, для которых порядки реакции α оказываются различными ($\alpha_1 = 1.0$ в области низких концентраций и $\alpha_2 = 2.3$ в области высоких концентраций). Увеличивался порядок реакции (в области малых концент-

раций мономера) и при переходе от Na-AMC ($\alpha_1 = 0.86$) [10] к Li-AMC. Зависимость α от природы катиона проявляется и при гомополимеризации Li-, Na- и K-солей H-AMC [16] и изменении концентрации ионогенного мономера при сополимеризации Na-AMC с ВП [10] и полимеризации солей H-AMC [16] и N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлоридов [17]. Наблюдаемое в настоящей работе увеличение α с ростом концентрации Li-AMC, очевидно, может быть связано с повышением вязкости реакционной смеси, что подтверждалось увеличением α , обнаруженным в области малых концентраций мономера при полимеризации K-AMC и при добавлении полимера K-ПАМС [18].

Для установления уравнения общей скорости сополимеризации Li-AMC с ВП проводили эксперименты при различных концентрациях ВП, пероксосульфата калия и бисульфита натрия. При варьировании концентрации указанных компонентов в каждой серии опытов остальные условия сополимеризации оставались неизменными.

Влияние концентрации ВП на сополимеризацию изучали в интервале 0.18–0.92 моль/л. Увеличение концентрации ВП приводило к повышению v_0 (рис. 1, кривая 2) и ММ сополимера (рис. 2, кривая 2). По данным рис. 1 порядок реакции по ВП равен 1.3. В исследованном узком интервале концентраций ВП не наблюдалось необычных кинетических эффектов, свойственных полиме-

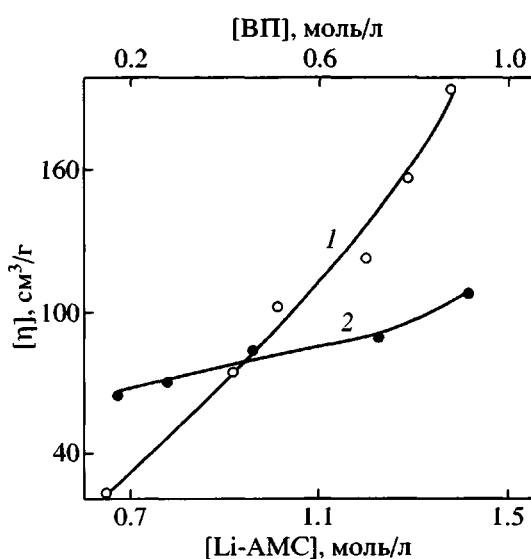


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ сополимеров Li-AMC с ВП от начальной концентрации Li-AMC (1) и ВП (2). Условия сополимеризации те же, что и на рис. 1.

ризации этого мономера в водных средах при варьировании его концентрации в очень широких пределах, вплоть до полимеризации в масе [19].

Влияние концентрации пероксосульфата калия и бисульфита натрия на v_0 показано на рис. 1. Увеличение концентрации пероксосульфата калия в интервале $(0.19-1.48) \times 10^{-3}$ моль/л и концентрации бисульфита натрия в интервале $(0.24-2.19) \times 10^{-3}$ моль/л приводило к увеличению v_0 (рис. 1, кривые 3 и 4). Порядки реакции по пероксосульфату калия и бисульфиту натрия оказались равными 0.5. На основании полученных данных было установлено эмпирическое уравнение общей скорости сополимеризации Li-АМС с ВП в воде

$$v = k_c [\text{Li-AMC}]^{1.0} [\text{ВП}]^{1.3} \times \\ \times [\text{пероксосульфат калия}]^{0.5} \times \\ \times [\text{бисульфит натрия}]^{0.5} \quad (1)$$

По уравнению (1) были рассчитаны значения кажущейся константы скорости сополимеризации $k_c = (k_p/k_0^{1/2})(2fk_{\text{расп}})^{1/2}$, где k_p , k_0 и $k_{\text{расп}}$ – соответственно константы скорости роста и обрыва цепей и распада инициатора, f – эффективность инициирования. Изменения найденных значений k_c от μ может быть охарактеризовано упрощенным уравнением Дебая–Хюкеля, согласно которому взаимосвязь между μ и константой скорости реакции между ионами А и В определяется соотношением

$$\ln k = \ln k_1 + 2Z_A Z_B \gamma \mu^{1/2} \quad (2)$$

Здесь k_1 – константа скорости реакции при $\mu = 0$; Z_A и Z_B – соответственно степени окисления ионов А и В, γ – постоянная для данного растворителя и температуры. Зависимость k_c от μ в координатах уравнения (2) представлена на рис. 3. Видно, что значения k_c в области малых μ возрастают с увеличением μ по причине повышения концентрации Li-АМС (кривая 2) и добавок Li_2CO_3 (кривая 1). Наблюдаемое увеличение k_c с изменением μ (в области малых μ) обусловлено увеличением отношения $k_p/k_0^{1/2}$, так как в условиях эксперимента $k_{\text{расп}} = \text{const}$.

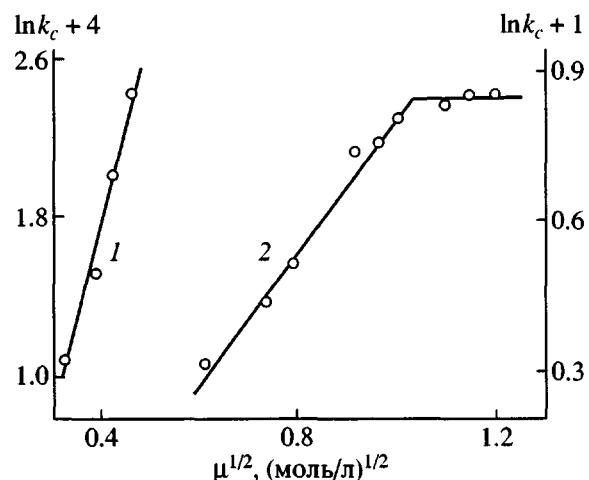
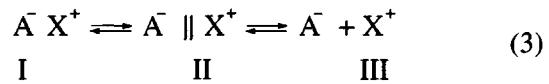


Рис. 3. Зависимость $\ln k_c$ от $\mu^{1/2}$, создаваемой изменением концентрации Li_2CO_3 (1) и Li-АМС (2) при сополимеризации Li-АМС с ВП. 1 – [ВП] = 0.46, [пероксосульфат калия] = 1.18×10^{-3} , [бисульфит натрия] = 0.07×10^{-3} моль/л. 2 – $[M_1] + [M_2] = 15$ мас. %, мольное отношение $[M_1] : [M_2] = 7 : 3$, [пероксосульфат калия] = 1.18×10^{-3} , [бисульфит натрия] = 1.0×10^{-3} моль/л.

Для объяснения обнаруженных кинетических эффектов рассмотрим схему ионизационного равновесия ионогенных групп мономера Li-АМС и его макрорадикала в растворах солей



(A^- – анион мономера или макрорадикала; X^+ – катион; I, II и III – соответственно контактные и разделенные растворителем ионные пары и свободные ионы). Увеличение μ смещает ионизационное равновесие (3) влево. Это ослабляет электростатические взаимодействия между одноименно заряженными мономером Li-АМС и макрорадикалом с концевыми звенями Li-АМС, а также между фиксированными зарядами макромолекул. Последнее приводит к изменению конформационного состояния растущих цепей. Отмеченные факторы сказываются на реакционной способности ионогенных мономеров и их макрорадикалов при сополимеризации.

Очевидно, в исследуемой системе увеличение μ уменьшает электростатическое отталкивание заряженных частиц в актах роста и обрыва цепей, что должно приводить к росту k_p и k_0 . Преоблада-

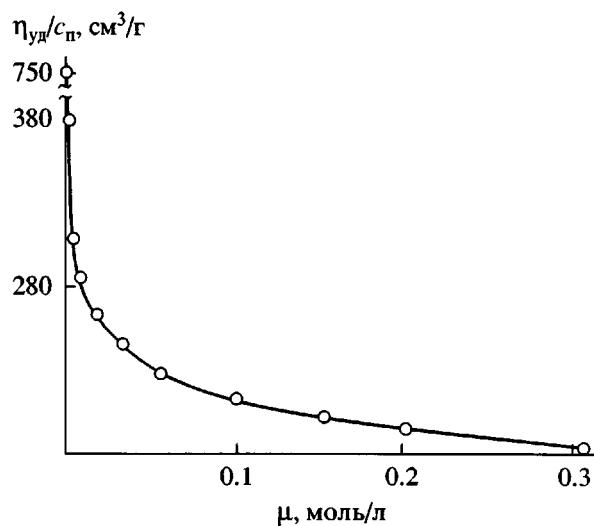


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{уд}/c_п$ ($c_п = 0.1$ мас.%) водных растворов сополимера H-AMC с ВП ($[\eta] = 180$ см³/г, содержание звеньев H-AMC 89 мас.%) от μ , создаваемой добавкой Li_2CO_3 .

ющее увеличение k_p , что подтверждается повышением ММ (рис. 2, кривая 1), является основной причиной наблюдаемого увеличения k_c с повышением μ .

С изменением μ меняется и конформационное состояние макромолекул сополимера, о чем свидетельствуют данные рис. 4. При повышении μ (добавление Li_2CO_3) уменьшается электростатическое отталкивание фиксированных зарядов вдоль цепи, поэтому сокращаются эффективные размеры макромолекулярных клубков, что отражается на величине приведенной вязкости $\eta_{уд}/c_п$ при $c_п = \text{const}$ (рис. 4). При высоких μ приближается к насыщению экранирование противоионами Li^+ фиксированных зарядов полианиона и стабилизируются размеры макромолекулярных клубков (рис. 4). Это может способствовать "стабилизации" реакционной способности макрорадикалов и приводить к наблюдаемому в области больших μ постоянству значений k_c (рис. 3, кривая 2).

Рассмотрим влияние состава исходной мономерной смеси на v_0 , ММ и состав сополимера. Эксперименты проводили при постоянной концентрации смеси $[M_1] + [M_2]$ и других условий сополимеризации. Из рис. 5 следует, что с увеличением содержания Li-AMC в исходной мономерной смеси (M_1) значения v_0 и ММ изменились

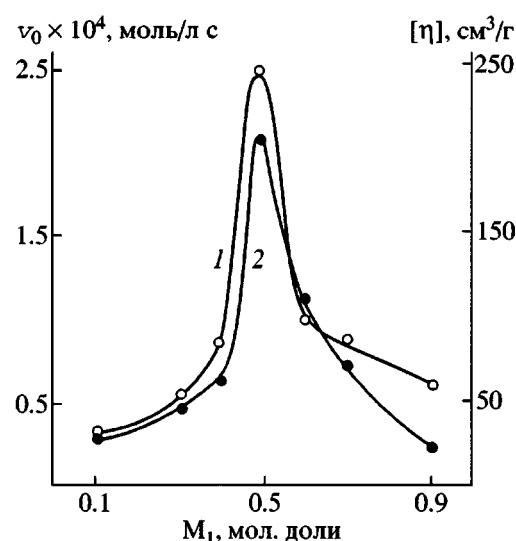


Рис. 5. Зависимость начальной скорости (1) сополимеризации Li-AMC с ВП в воде и $[\eta]$ сополимера (2) от содержания Li-AMC (M_1) в исходной мономерной смеси. $[M_1] + [M_2] = 10$ мас. %, [пероксосульфат калия] = [бисульфит натрия] = 0.07×10^{-3} моль/л.

экстремально и симбатно. Максимальные значения v_0 и ММ достигались при эквимольном соотношении мономеров. Характер приведенных на рис. 5 зависимостей хорошо согласуется с литературными данными по сополимеризации Na-AMC с ВП [20] и свидетельствует о донорно-акцепторном взаимодействии солей H-AMC с ВП.

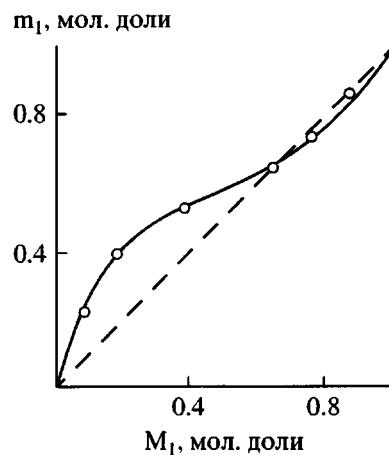


Рис. 6. Зависимость содержания звеньев Li-AMC в сополимере (m_1) (при конверсии $x < 3\%$) от содержания Li-AMC (M_1) в исходной мономерной смеси при сополимеризации Li-AMC с ВП в воде. $[M_1] + [M_2] = 15$ мас. %, [пероксосульфат калия] = [бисульфит натрия] = 0.07×10^{-3} моль/л.

На рис. 6 показана зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси. Характер приведенной зависимости соответствует значениям кажущихся "констант" сополимеризации $r_1 < 1$ (для Li-АМС) и $r_2 < 1$ (для ВП). Здесь $r_1 > r_2$, что согласуется с литературными данными [21]: $r_1 = 0.66$ (для Na-АМС) и $r_2 = 0.13$ (для ВП) при сополимеризации в водных растворах при 60°C в присутствии инициатора ДАК. Соотношение $r_1 > r_2$ указывает на большую реакционную способность Li-АМС при сополимеризации по сравнению с ВП.

Приведенные выше данные свидетельствуют о возможности получения высокомолекулярных сополимеров Li-АМС с ВП с регулируемыми значениями ММ и химического состава макромолекул путем радикальной сополимеризации мономеров в водных растворах. При этом величина μ является эффективным фактором управления стадией роста цепей с участием ионогенного мономера и его макрорадикала, что находится в хорошем согласии с данными по сополимеризации Na-АМС с акриламидом [22] и гомополимеризации К-АМС [18] и подтверждает общность механизмов образования сильных полиэлектролитов на основе солей Н-АМС в воде и в водно-солевых растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куренков В.Ф., Шарапова З.Ф., Хайруллин М.Р. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1374.
2. Шевцова С.А., Зайцева О.А., Куренков В.Ф.// Вестн. Казанского гос. технологич. ун-та. Казань, 2000. № 1/2. С. 126.
3. Лисовцев В.В., Ростокин Г.А., Куликова А.Е. // Хим. пром-сть. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М.: НИИТЭХим, 1984. С. 1.
4. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
5. Кабанов В.А.. Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
6. Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. № 9. P. 849.
7. Куренков В.Ф., Мягченков В.А. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 6. С. 881.
8. Куренков В., Зайцева О.А., Карягина С.В. // Вестн. Казанского гос. технологич. ун-та. Казань, 2000. № 1/2. С. 121.
9. Топчиев Д.А., Шакиров Р.З., Калинина Л.П., Карапутадзе Т.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 3. С. 581.
10. Куренков В.Ф., Сироткин Р.О., Берячкова Е.А., Хайруллин М.Р. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1374.
11. Шарло Г. // Методы аналитической химии. М.: Химия, 1969. С. 988.
12. 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid Monomer. The Lubrizol Corp., Wickliffe, Ohio, USA, 1994.
13. Breitenbach Y.W. // J. Polym. Sci. 1957. V. 23. № 104. P. 949.
14. Холоднова Л.В., Павлюченко В.Н., Алексеева З.М., Андреева А.И. // Каталитические инициирующие системы для синтеза и модификации полимеров. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1984. С. 9.
15. Kolthoff I.M., Miller I.K. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 3055.
16. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 1. С. 136.
17. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 636.
18. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1749.
19. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1129.
20. Polymers in Aqueous Media. Performance Through Association. Advances in Chemistry / Ed. Glass. J.E. Series 223. Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1989. P. 113.
21. Schulz D.N., Kitano K., Danik J.A., Kaladas J.J. // Polym. Mater. Eng. 1987. V. 57. P. 149.
22. Куренков В.Ф., Утикеева А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 587.

**Copolymerization of the Lithium Salt
of 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic Acid with N-Vinylpyrrolidinone.
Effect of Ionic Strength**

V. F. Kurenkov, O. A. Zaitseva, and S. V. Karyagina

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

Abstract—The kinetics of free-radical copolymerization of the lithium salt of 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid (M_1) with N-vinylpyrrolidinone (M_2) in water and the aqueous solutions of Li_2CO_3 at pH 9 and 50°C were studied. The reaction rate and the molecular masses of the produced copolymers increase as the concentrations of M_1 and M_2 rise and pass through a maximum as a function of the monomer mixture composition. The effective rate constant increases as the ionic strength μ of solution grows but does not change at $\mu^{1/2}$ greater than unity. The results were interpreted taking into account the state of the ionogenic groups of monomer M_1 and of the growing chains in the course of copolymerization, as well as the specificity of electrostatic interactions between reacting particles under the conditions studied.