

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ АКРИЛАМИДО-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И ВИНИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ПРИ ИХ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Синтезированы водорастворимые сополимеры – полиэлектролиты 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и винилового эфира этиленгликоля в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы при низких степенях превращения. На основе определения констант сополимеризации, кинетического и вискозиметрического исследований, а также статического анализа состава сополимера показана более низкая относительная активность простого винилового эфира по сравнению с акриламидопроизводным при радикальной совместной полимеризации.

Методом Скейста изучено влияние конверсии на состав сополимера.

В последние годы огромный интерес вызывают исследования сополимеризации солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АМС) [1, 2].

Это связано с тем, что сополимеры на основе АМС являются водорастворимыми полиэлектролитами и обладают ценными, для практического применения, свойствами.

С целью расширения ассортимента водорастворимых полимеров с полиэлектролитными свойствами нами синтезированы сополимеры 2-акрил-амидо-2-метилпропансульфоната натрия с простым виниловым эфиром – виниловым эфиром этиленгликоля. Виниловый эфир этиленгликоля $\text{ОНСН}_2\text{СН}_2\text{ОСН}=\text{СН}_2$ содержит явно выраженные реакционные центры: кратную связь, оксониевый кислород и гидроксид с подвижным водородом. Такое строение эфира может придать ему ряд особенностей, несвойственные для других простых виниловых эфиров [3].

В настоящей работе получены сополимеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с виниловым эфиром этиленгликоля и изучены относительные активности мономеров при их радикальной сополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту (Н-АМС) производства фирмы «Avocado» Research Chemicals Ltd (Швейцария), использовали без дополнительной очистки.

Виниловый эфир этиленгликоля (ВЭЭГ) дважды перегоняли при пониженном давлении после обезвоживания над гидроксидом натрия. $T_{\text{кип.}} = 345\text{K}/30 \text{ кПа}$, $n_{\text{D}}^{20} = 1.4356$.

Персульфат калия очищали перекристаллизацией из воды.

Гидросульфит натрия синтезировали по методике [4].

Очистку органических растворителей проводили по стандартным методикам.

Реакции сополимеризации винилового эфира этиленгликоля с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (Na-АМС) проводили при различных мольных соотношениях исходных мономеров в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы гидросульфита натрия и персульфата калия при 60°C в атмосфере аргона. Инициатор использовали в количестве 0,1 % от суммарной массы мономеров. Объемное соотношение растворитель: мономеры составляло 1:1.

pH реакционной смеси регулировали добавлением раствора NaOH.

Полученный сополимер дважды переосаждали из водного раствора ацетоном и сушили в вакууме до постоянной массы.

Составы синтезированных сополимеров определили из данных элементного анализа и потенциометрического титрования. Потенциометрическое титрование осуществляли на иономере ЭВ-74 с использованием стеклянного (измерительного) и хлорсеребряного (вспомогательного) электродов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают получение нового полимерного соединения – водорастворимого сополимера ВЭЭГ – Na-АМС линейной структуры. В спектре ВЭЭГ обнару-

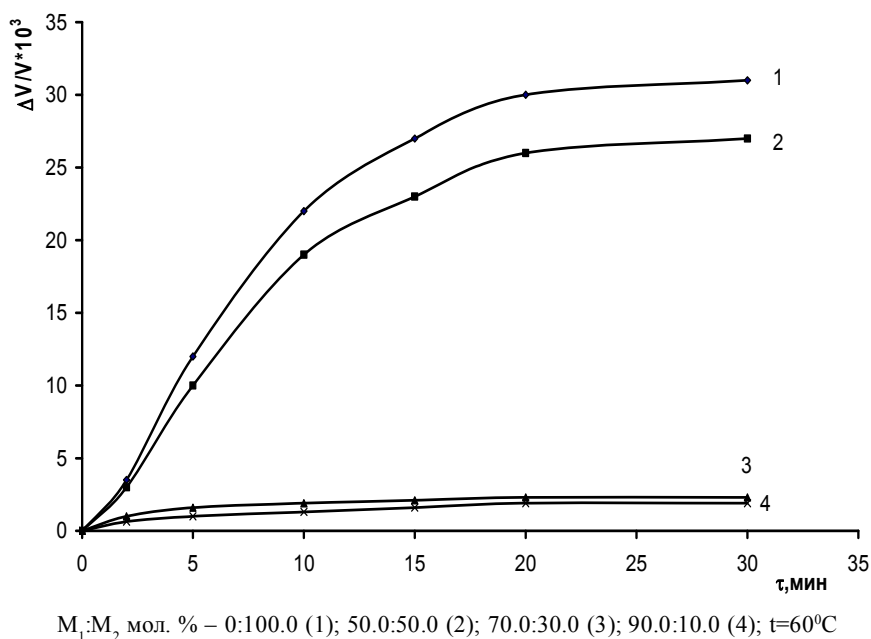


Рис. 1. Кинетические кривые реакции сополимеризации ВЭЭГ(M_1) – Na-АМС(M_2)

живается полоса поглощения в области 1620 см^{-1} , характерная для двойной $C=C$ связи, в то время как в спектрах поли- Na-АМС и сополимера при этой частоте вышеуказанная полоса отсутствует. В спектре поли-Na-АМС наблюдается полоса поглощения при 1647 см^{-1} , которая характерна для валентного колебания карбонильной группы $C=O$. В спектре же сополимера ВЭЭГ -Na-АМС карбонильная полоса поглощения смещена в высокочастотную область (1713 см^{-1}) и присутствуют широкие полосы в области $3327\text{--}3444\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям гидроксидных и амидных групп, тогда как в спектрах чистых ВЭЭГ и поли- Na-АМС валентным колебаниям этих групп соответствуют частоты при 3375 и 3308 см^{-1} .

Кинетические кривые зависимости $\Delta V/V$ (где V – объем исходной смеси мономеров, ΔV – изменение объема смеси в данном промежутке времени) от времени, полученные дилатометрическим методом (рис. 1), показывают уменьшение относительной скорости реакции с увеличением мольной доли ВЭЭГ в исходной мономерной смеси.

При исследовании зависимости приведенной вязкости водных растворов сополимеров от концентрации обнаружено, что сополимеры ВЭЭГ – Na-АМС являются типичными полиэлектролитами. Значение вязкости раствора сополимера понижается с увеличением мольной доли ВЭЭГ в

исходной смеси мономеров. Это объясняется меньшей активностью простого винилового эфира по сравнению с Na-АМС, в радикальных реакциях.

Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли по дифференциальному уравнению состава сополимеров, полученных при низких степенях превращения, методом Майо-Льюиса и Файнмана-Росса.

Значения констант сополимеризации $r_1 = 0,075$ для ВЭЭГ(M_1), $r_2 = 2,5$ для Na-АМС (M_2) свидетельствуют о большей активности мономера Na-АМС по сравнению с ВЭЭГ. Согласно значениям $1/r_1$ и $1/r_2$, радикал Na-АМС легко взаимодействует как со своим, так и с чужим мономером, в то время как радикалы ВЭЭГ предпочтительно реагируют с молекулами Na-АМС.

На основании экспериментально найденных значений r_1 и r_2 рассчитаны вероятности образования различных структур в сополимерах (таблица 1) [5]: где $f_{M_1M_1}$, $f_{M_1M_2}$, $f_{M_2M_2}$ – вероятности образования соответствующих структур в полимерной цепи; M_1 , M_2 – исходные концентрации мономеров, мол. %.

Как видно из данных таблицы 1, при увеличении содержания ВЭЭГ в исходной смеси, значения f_{M_1} , f_{M_2} возрастает, а длина однотипных звеньев уменьшается, что свидетельствует о возрастании вероятности чередования.

Таблица 1. Вероятности образования различных структур (f) и средняя длина последовательности однотипных звеньев (L) в сополимере ВЭЭГ (M₁)-Na-АМС (M₂)

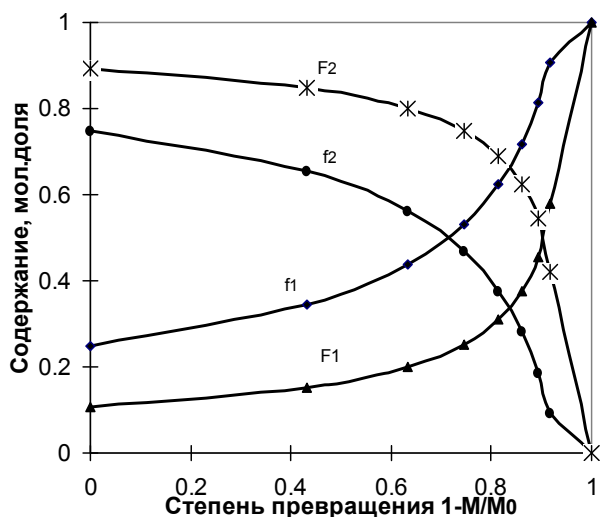
Состав ИМС, мол. %		f _{M1} -f _{M1}	f _{M1} -f _{M2}	f _{M2} -f _{M2}	L _{M1}	L _{M2}
M ₁	M ₂					
50	50	0.016	0.22	0.550	1.07	3.5
70	30	0.054	0.31	0.330	1.17	2.07
75	25	0.074	0.33	0.270	1.22	1.82
90	10	0.230	0.34	0.094	1.68	1.28

Таблица 2. Статистический анализ характеристических параметров ВЭЭГ (M₁) и Na-АМС (M₂)

Состав ВЭЭГ : Na-АМС	P ₂₂	P ₂₁	S	N _{M2}	t ₂₂	t ₂₁	H _s
90:10	0.21	0.79	0.88	1.27	0.12	0.44	0.03
70:30	0.52	0.48	0.65	2.06	0.35	0.33	0.08
50:50	0.70	0.29	0.46	3.35	0.54	0.23	0.10
30:70	0.85	0.15	0.26	6.81	0.74	0.13	0.08
10:90	0.96	0.04	0.08	23.4	0.92	0.04	0.04

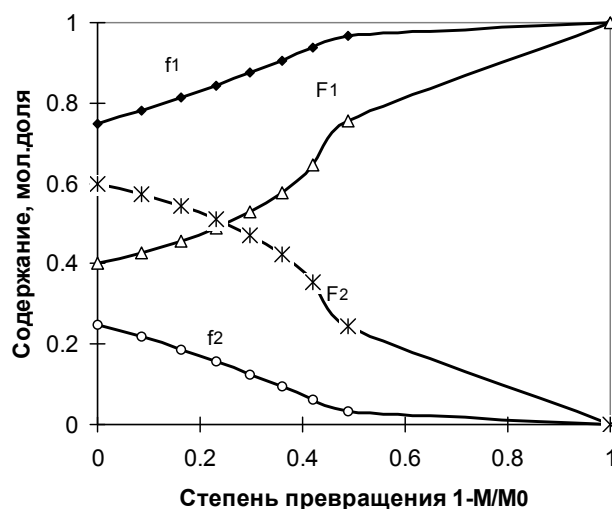
Таблица 3. Изменение состава мономерной смеси и сополимера (мол. доли) от степени превращения

Исходная смесь, M ₁	Интервал конверсии, %	Изменение M ₁ в составе мономерной смеси	Изменение m ₁ в составе сополимера
0.25	43-92	0.34-0.91	0.24-0.65
0.50	20-74	0.56-0.94	0.11-0.58
0.75	8-49	0.78-0.97	0.4-0.75



f₁ и f₂-содержание исходной смеси; F₁ и F₂-состав сополимеров; (f₁)₀=0.25, (f₂)₀=0.75 и r₁=0.075, r₂=2.5

Рис. 2. Зависимость «мгновенного» состава смеси мономеров и сополимеров от степени превращения для системы ВЭЭГ – Na-АМС



f₁ и f₂-содержание исходной смеси; F₁ и F₂-состав сополимеров; (f₁)₀=0.75, (f₂)₀=0.25 и r₁=0.075, r₂=2.5

Рис. 3. Зависимость «мгновенного» состава смеси мономеров и сополимеров от степени превращения для системы ВЭЭГ – Na-АМС

Такая вероятность чередования также подтверждается статистическим расчетом распределения мономерных звеньев в макромолекуле по методу Тоси (таблица 2). Полный *статистический расчет параметров* образующихся сополимеров по методу Тоси (когда одна из констант равна нулю) проводили на основе нижеприведенных уравнений [6]:

$$1. P_{22} = \frac{2m-1}{m}; P_{21} = \frac{1-m}{m}; P_{12} = 1; P_{11} = 0; \quad (1)$$

$$\text{где } m = \frac{1+r_2F}{2+r_2F}; \text{ а } F = \frac{M_2}{M_1}; r_1=0 \quad (2)$$

P_{ij} – вероятность присоединения мономерного элемента j к растущей цепи, содержащей на конце звено i .

2. Отношение полного числа последовательностей обоих мономеров в сополимере к числу мономерных звеньев:

$$S=2(1-m); \quad (3)$$

$$3. N_{M_2} = \frac{m}{1-m}; N_{M_1} = 1; \quad (4)$$

– среднее число звеньев последовательностей M_1 и M_2 , соответственно.

$$4. t_{22} = 2m - 1; t_{21} = 1 - m; t_{11} = 0; \quad (5)$$

– отношение числа связей к полному числу связей между мономерными звеньями в сополимере.

$$5. H_s = -2m^3 + 3m^2 - m; \quad (6)$$

– индекс гомогенности последовательностей.

Как видно из таблицы 2, максимальные значения S и t_{21} , а также минимальное значение индекса гомогенности последовательностей H_s соответствуют случаю, когда мономерная смесь содержит 90 % ВЭЭГ, что свидетельствуют о значительном существовании эффекта чередования.

Влияние конверсии мономерной смеси на состав образующихся сополимеров определяли методом Скейста [7], что позволяет вычислить изменения в составе смеси мономеров и составе сополимера в ходе реакции.

На рис. 2-4 изображена зависимость состава мономеров и сополимеров от степени превращения, которая определяется как $1-M/M_0$,

$(f_1)_0$ и $(f_2)_0$ – состав исходной смеси мономеров (мольные доли)

Как видно из данных рисунков 2,3 и таблицы 3, по мере возрастания степени конверсии смесь мономеров обогащается виниловым эфиром этиленгликоля, что ведет к увеличению содержания ВЭЭГ в сополимере при высоких степенях превращения. Максимальное вхождение звеньев, малоактивного в радикальных реакциях простого винилового эфира, в сополимер достигается при относительно небольших конверсиях сополимеризации и избытке его в мономерной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куренков В.Ф., Родина Ю.Г. // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, вып. 10. – С. 1699 -1704.
2. Куренков В.Ф., Антонович О.А., Хусаинова А.Ф. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 10. – С. 1707 – 1711.
3. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры. – М., 1952. – 280 с.
4. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия. 1974. – 160 с.
5. Абкин А.Д., Медведев С.С. // Журн. физ. химии. – 1947. – Т. 21, № 7. – С. 1269 – 1272.
6. Tosi K. Statistical Treatment of Alternating Copolymers // Die Makromolekulare Chemie. – 1970. – Vol. 138. – P. 299 – 303.
7. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 560 с.

Резюме

Тотығу- тотықсыздану инициаторының қатысуында төменгі конверсияда 2-акриламид-2-метилпропансульфон қышқылының натрий тұзы мен этиленгли-кольдің винил эфирінің суда ерігіш полиэлектролиттік қасиеттері бар сополимерлері синтезделді. Сополимерлену константаларын анықтау, кинетикалық және вис-козиметрлік зерттеулер, сонымен қатар сополимер құрамын статистикалық талдау негізінде жәй винил эфирінің акриламидтуындысына қарағанда салыстырмалы бел-сенділігі төменірек екені көрсетілді.

Сополимер құрамына конверсияның әсері Скейст әдісімен анықталды.

Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева,
г. Алматы

Поступила 25.03.2008 г.