

0716282-1

На правах рукописи

САФИН АДЕЛЬ ГАББАСОВИЧ

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-АКРИЛАМИДО-2-  
МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ  
СРЕДАХ

02. 00. 06 - Химия высокомолекулярных соединений

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

г. Казань 2000 г.

Работа выполнена на кафедре технологии пластических масс  
Казанского государственного технологического университета.

Научный руководитель: - доктор химических наук,  
профессор В.Ф. Куренков

Официальные оппоненты: - доктор химических наук,  
профессор В.В. Михеев  
- кандидат химических наук  
С.В. Шулыдин

Ведущая организация: - Саратовский филиал Научно-  
исследовательского института  
химии и технологии полимеров  
им. В.А.Каргина

Защита диссертации состоится «14» июля 2000 года в  
10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 063.37.01 в Казанском  
государственном технологическом университете по адресу: 420015,  
г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского ГТУ.  
Автореферат разослан «11» мая 2000 года.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



0000947785

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат технических наук

Н.А. Охотина

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Водорастворимые полимеры и сополимеры на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоуксусной кислоты (Н-АМС) и её солей имеют высокую гидролитическую стойкость, устойчивость к высаждению солями двухвалентных металлов, термическую стабильность, растворимость в воде, смазывающие, флокулирующие, структурообразующие и загущающие свойства. Обладая комплексом полезных свойств полимеры и сополимеры на основе Н-АМС и её солей находят применение в качестве флокулянтов, дисперсантов, антистатиков, многоцелевых добавок для топлив и масел, в производстве текстиля и бумаги, в медицине и др.

В связи с большой практической значимостью рассматриваемых полимеров представляются актуальными исследования перспективных и малоизученных методов их получения – радикальной полимеризацией в водных растворах и обратных эмульсиях. При этом обеспечивается получение высокомолекулярных полимеров при использовании концентрированных растворов мономера, а в случае обратных эмульсий также обеспечивается легкое удаление выделяющегося при полимеризации тепла, проведение реакции в маловязких средах и получение латексов, которые легко концентрируются путем азеотропной дистилляции и хорошо растворяются в воде.

Как показано в работах В.А.Кабанова и Д.А.Топчиева при (со)полимеризации слабых неперехватных электролитов и в работах В.Ф.Куренкова и В.А.Мягченкова при (со)полимеризации сильных неперехватных электролитов закономерности синтеза полиэлектролитов не могут быть описаны классической теорией, не учитывающей влияние среды на состояние ионогенных групп мономеров и полимеров. Поэтому необычные закономерности полимеризации ионогенных мономеров также обуславливают актуальность изучения радикальной полимеризации Н-АМС и её солей в различных средах.

**Целью данной работы** было изучение основных закономерностей радикальной полимеризации Н-АМС и ее одно- и двухвалентных солей в водных и водно-солевых растворах и обратных эмульсиях с учетом специфических особенностей состояния ионогенных групп мономеров и полимеров в исследуемых средах, а также определение возможности осуществления управляемого синтеза сильных полиэлектролитов при варьировании параметров реакционной системы.

Для достижения данной цели были поставлены следующие основные задачи:

изучить кинетические закономерности радикальной полимеризации Н-АМС и ее солей в водных растворах, оценить влияние ионной силы раствора, а также природы катиона на полимеризацию одно- и двухвалентных солей Н-АМС в водно-солевых средах;

- изучить кинетические закономерности полимеризации Н-АМС и ее солей в обратных эмульсиях, определить коллоидные характеристики водно-гептановых эмульсий при полимеризации солей Н-АМС;
- изучить флокулирующие и термические свойства полимеров Н-АМС и ее одно- и двухвалентных солей;

**Научная новизна.** Впервые изучены основные закономерности радикальной полимеризации Н-АМС и ее одно- и двухвалентных солей в водных и водно-солевых растворах и обратных эмульсиях. С учетом специфических особенностей состояния ионогенных групп мономеров и полимеров в исследуемых средах, определяющих характер электростатических взаимодействий реагирующих частиц в реакционной среде.

В результате установлена возможность получения полимеров с регулируемыми молекулярными характеристиками.

Установлено влияние ионной силы растворов и природы катиона у солей Н-АМС на радикальную полимеризацию в различных средах.

Впервые показаны термические и флокулирующие свойства одно- и двухвалентных солей Н-АМС и установлена взаимосвязь исследованных свойств полимеров от природы катиона.

**Практическая ценность.** Установлена возможность получения высокомолекулярных полимеров Н-АМС и ее солей с заданными характеристиками путем варьирования условий процесса радикальной полимеризации в водных и водно-солевых растворах, а также в обратных эмульсиях. Установлена высокая термическая стойкость поли-2-криламидо-2-метилпропансульфокислоты (Н-ПАМС) и ее солей, что предопределяет возможность применения полимеров при повышенных температурах. Выявлена высокая флокулирующая активность Н-ПАМС и ее солей, что позволяет использовать данные полимеры как эффективные флокулянты для разделения минеральных суспензий, а также для очистки природных вод.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 8 статей и 7 тезисов докладов.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на: - научной сессии, посвященной памяти проф. И.М.Шермергорна, КГТУ, г. Казань, 1997 г.; - XXX и XXXI студенческих научных конференциях, ЧувГУ, г.Чебоксары 1996 и 1997 г.г.; - восьмой и девятой международных конференциях молодых ученых, КГТУ, г. Казань - 1996 и 1998 г.г.; - XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г.Москва - 1998 г.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 149 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 87 наименований и списка публикаций автора. Диссертация включает 31 таблицу и 53 рисунка.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
им. Н. И. Лебачевского  
Казанского гос. университета

В первой главе (литературный обзор) рассмотрены наиболее значимые работы по (со)полимеризации Н-АМС и ее солей в различных средах, а также свойства образующихся (со)полимеров.

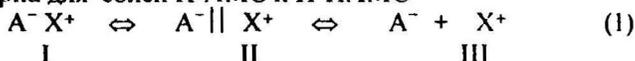
Во второй главе (результаты и их обсуждение) изложены результаты собственных исследований автора.

В третьей главе (экспериментальная часть) приведены характеристики исходных веществ, методика полимеризации и описаны методы анализа.

### Влияние ионной силы раствора и природы катиона на полимеризацию солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты в водно-солевых средах

Сульфонатные группы солей АМС и их макрорадикалов полностью ионизованы в водных растворах и поэтому поведение их при радикальной полимеризации невозможно объяснить без учета специфики внутри- и межмолекулярных взаимодействий в реакционной среде.

Как известно при радикальной полимеризации ионогенных мономеров реакционная среда оказывает влияние не только на распределение электронной плотности на винильной группе, но и состояние ионогенных групп. Рассмотрим упрощенную схему ионизационного равновесия ионогенных групп в растворах солей, которая характерна для солей Н-АМС и Н-ПАМС



где  $\text{A}^-$  – анион мономера или макрорадикала ;  $\text{X}^+$  – катион ; I, II и III – соответственно контактные, разделенные растворителем ионные пары и свободные ионы. Приведенным на схеме (1) состояниям ионогенных групп I - III свойствен различный характер электростатических взаимодействий в актах роста и обрыва цепей, что отражается на реакционной способности мономеров и макрорадикалов.

На ионизационное равновесие (1) влияет диссоциирующая и сольватирующая способность реакционной среды, природа макроионов и противоионов, концентрация мономера, полимера и добавок предельных электролитов, изменение температуры, а также конверсии в ходе полимеризации. Процесс полимеризации осложняется участием различных форм ионогенных групп (I - III), что обуславливает многокомпонентность процесса. Другим осложняющим фактором при полимеризации ионогенных мономеров в ионизирующих средах является непостоянство ионной силы раствора. Среди различных факторов, влияющих на ионизационное равновесие (1), существенна роль ионной силы растворов ( $\mu$ ) и природы катионов ( $\text{X}^+$ ).

Полимеризацию солей Н-АМС проводили в водных растворах при 50°C в присутствии иницилирующей системы пероксосульфат калия (ПК) - дисульфит натрия (ДН). Учитывая эффективность ее использования

системы ПК—ДН в щелочных средах, полимеризацию осуществляли при  $pH=9$  и постоянстве молярного отношения ПК:ДН=1:1, ДН= $7.4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Это обеспечивало постоянство скорости инициирования при изменении концентрации мономеров и добавок низкомолекулярных солей. Полимеризация всех солей АМС осуществлялась в гомогенных условиях и спонтанная полимеризация не наблюдалась.

Кинетика полимеризации изучена dilatометрическим методом.

Отмечено, что значения начальной скорости полимеризации ( $v_0$ ) и средневязкостной молекулярной массы ( $\bar{M}_n$ ) при фиксированных концентрациях мономеров изменяются в ряду Li—АМС < Na—АМС < К—АМС. Установлено увеличение порядка реакции по мономеру ( $\alpha$ ) в области высоких концентраций мономера и при переходе от воды к водным растворам KCl, что связано с увеличением вязкости раствора вследствие увеличения содержания полимера в реакционной смеси.

Зафиксированное изменение  $v_0$  от природы противоиона объясняется увеличением степени связывания противоионов полисульфонат-анионами с уменьшением радиуса гидратированных ионов ( $r$ ). Поэтому в ряду  $Li^+ > Na^+ > K^+$  должны уменьшаться электростатические отталкивания между одноименно заряженными мономерами и макрорадикалами в актах роста и обрыва цепей, т.е. увеличиваться константа скорости роста ( $k_p$ ) и константа скорости обрыва ( $k_o$ ) цепи. Наблюдаемое увеличение отношения  $k_p / k_o^{1/2}$  в ряду Li—АМС < Na—АМС < К—АМС вызвано преобладающим увеличением  $k_p$ , что подтверждается увеличением значений  $\bar{M}_n$  (табл.1).

На процесс полимеризации солей Н-АМС в водных растворах влияло также изменение ионной силы растворов ( $\mu$ ). Увеличение  $\mu$  смещает ионизационное равновесие влево, что сказывается на уменьшении электростатического отталкивания заряженных мономеров и макрорадикалов в актах роста цепи, что способствует увеличению  $k_p$  и  $v_0$ . На рис.1 приведена зависимость относительной скорости полимеризации Li-, Na- и К-АМС от радиуса гидратированных катионов ( $r$ ) при различных  $\mu$ . Рассматриваемая зависимость наиболее выражена при малых  $\mu$  (кривая 1), а при больших  $\mu$  влияние  $r$  на  $v_0$  существенно ослабляется (кривая 2). Последнее обстоятельство является следствием стабилизации реакционной способности солей Н-АМС в результате ослабления электростатических взаимодействий между экранированными противоионами ионогенными группами мономеров и макрорадикалов.

Таблица 1. Параметры полимеризации К-, Na- и Li-солей АМС в воде и водно-солевых растворах  $[PK]=[ДН]=7.4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , 50°C

Мономер	[M]	Добавленная соль	$v_0 \cdot 10^5$ , (моль $\cdot$ л $^{-1}$ с $^{-1}$ )	$k_p \cdot 10^3$ , л $^{0.5}$ / (моль $^{0.5}$ с $^{0.5}$ )	$r \cdot 10^{10}$ , (м)	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$
		моль $\cdot$ л $^{-1}$				
К-АМС	0.4	-	1.50	5.7	2.55	7.4
	0.4	[KCL]=0.5	2.46	-	-	-
	0.4	[KCL]=2.5	4.04	-	-	-
Na-АМС	0.4	-	1.23	3.3	3.52	6.1
	0.4	[NaCL]=0.5	1.46	-	-	-
	0.4	[KCL]=2.5	3.50	-	-	-
Li-АМС	0.4	-	0.80	1.6	4.65	5.4
	0.4	[Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]=0.5	1.20	-	-	-
	0.4	[KCL]=2.5	3.30	-	-	-

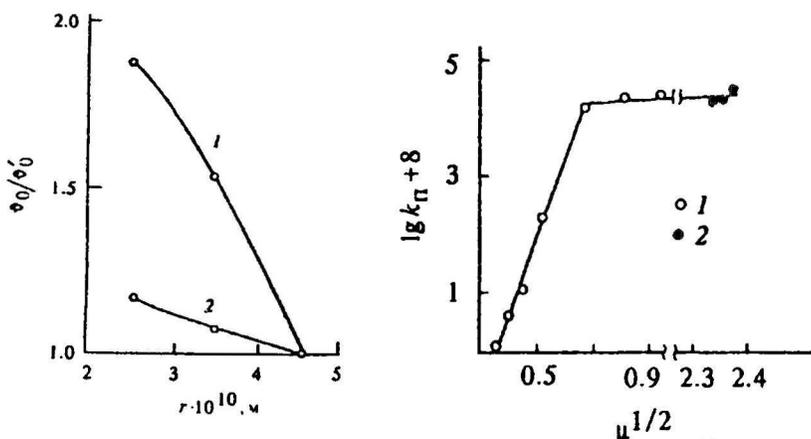


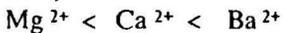
Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации К-, Li- и Na-АМС в воде (1) и 4 моль  $\cdot$  л $^{-1}$  KCL (2) от радиуса гидратированных катионов  $r$  (м).  $[M]=0.4$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ,  $[PK]=[ДН]=7.4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , 50°C.  $v_0^0$  - для Li-АМС (моль  $\cdot$  л $^{-1}$ с $^{-1}$ ) : 1 -  $0.8 \cdot 10^5$ , 2 -  $4.1 \cdot 10^5$ .

Рис. 2. Зависимость  $k_p$  от ионной силы  $\mu^{1/2}$  при полимеризации Na-АМС в воде (1) и в 5 М растворе NaCL (2) при 50°C.  $[ДН]=[PK]=7.39 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ .

На рис.2 показано изменение  $k_p$  от  $\mu$ , которое отнесено к изменению конформации макромолекул, что подтверждается данными вязкостных измерений (см. рис.3). При малых  $\mu$  неизоинность процесса обуславливает полиэлектролитный характер зависимости  $\eta_{уд}/C=f(C)$  (рис. 3. кривая 1), который объясняется увеличением размеров макромолекулярных клубков с уменьшением  $\mu$ . В области больших  $\mu$  уменьшаются электростатические отталкивания между экранированными противоионами ионогенными группами макромолекул, стабилизируется конформационное состояние макрорадикалов и реакционная способность ионогенного мономера, что приводит к постоянству значений  $k_p$  и  $k_0$  и, следовательно,  $k_p/k_0^{1/2}$  (рис. 3).

Кинетические исследования полимеризации двухвалентных солей Н-АМС показали, что при фиксированных концентрациях мономеров и в отсутствие добавок электролитов значения  $\nu_0$  изменяются в ряду  $Mg\text{-АМС} < Ca\text{-АМС} < Ba\text{-АМС}$

Как и при исследовании полимеризации одновалентных солей Н-АМС это обусловлено возрастанием константы скорости полимеризации ( $k_p$ ) в результате увеличения отношения констант  $k_p/k_0^{1/2}$  при постоянном значении константы скорости распада ( $k_{расп} = const$ ). В данном случае в растворах солей связывание катионов полисульфонат-анионами возрастает с увеличением ионного радиуса катиона в последовательности (табл.2)



Поэтому увеличение  $r$  должно было уменьшать электростатические отталкивания между одноименно заряженными частицами в актах роста и обрыва цепей и увеличивать  $k_p$  и  $k_0$ . Превалирующее возрастание  $k_p$  и являлось причиной увеличения отношения  $k_p/k_0^{1/2}$  в ряду

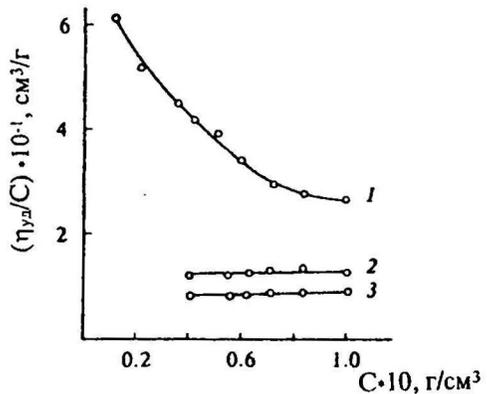
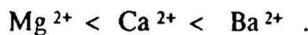


Рис. 3 Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/C$  от концентрации (C) Na-ПАМС с  $\bar{M}\eta=0.89 \cdot 10^5$  при 25 °С. 1 - вода; 2 - 0.2 М Na-АМС; 3 - 0.2 М NaCL.

Таблица 2. Параметры полимеризации Ва-, Са- и Mg- солей Н-АМС в воде

и водно-солевых растворах

Мономер	[M], моль/л	Соль (2.5 моль/л)	$\nu_0 \cdot 10^4$ , моль/л·с	Радиус катиона $r \cdot 10^{10}$ , (м)	$k_p \cdot 10^2$ , л <sup>0.5</sup> / (моль <sup>0.5</sup> ·с <sup>0.5</sup> )
Ва-АМС	0.20	-	0.36	1.42	5.8
	0.25	-	2.30		
	0.25	BaCl <sub>2</sub>	4.76		
	0.37	-	6.40		
	0.37	BaCl <sub>2</sub>	9.70		
Са-АМС	0.20	-	0.32	1.00	5.5
	0.25	-	2.16		
	0.25	CaCl <sub>2</sub>	4.35		
	0.37	-	5.00		
	0.37	CaCl <sub>2</sub>	9.70		
Mg-АМС	0.20	-	0.26	0.72	4.2
	0.25	-	1.66		
	0.25	MgCl <sub>2</sub>	4.75		
	0.37	-	2.00		
	0.37	MgCl <sub>2</sub>	10.00		

Установленное для Ва-, Са- и Mg-АМС влияние  $r$  на  $\nu_0$  согласуется с данными для Li-, Na- и К-АМС, что подтверждает общность характера влияния  $r$  на реакционную способность сильных неперелых электролитов кислотного характера при радикальной полимеризации.

#### Полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и её солей в обратных эмульсиях

Полимеризацию проводили при 60°C в концентрированных водных растворах мономеров ( $[M] = 10-30\%$  при pH 9 в присутствии иницирующей системы ПК=ДН), которые диспергировали механическим перемешиванием в 2%-ном гептановом растворе эмульгатора (Э) типа «вода в масле» сорбитана-С с ГЛБ = 4.7 (соотношение водной и гептановой фаз равно 1:4) с образованием эмульсии со средним размером частиц 182 нм. Использование сорбитана-С обеспечивало создание стабильных обратных эмульсий и этот тип эмульсий не изменялся в ходе полимеризации.

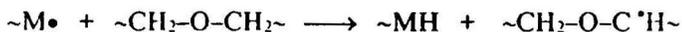
Зафиксировано небольшое различие в средних размерах частиц исходной эмульсии и латекса, что свидетельствовало о протекании полимеризации в присутствии водорастворимой иницирующей системы ПК-ДН - в водном растворе мономера. Протеканием полимеризации в

гептановой фазе можно пренебречь ввиду очень низкой растворимости мономера в гептане (< 0.1% при температуре кипения гептана 98°C), а также небольшой его коллоидной растворимости, которая характерна полярным мономерам.

Кинетические измерения выполняли в дилатометрах, снабженных магнитными мешалками. Из рис.4 видно, что зависимость  $v_0 = f([\text{Э}])$  является экстремальной (кривая 1) и хорошо согласуется с характером изменения  $\bar{M}_n$ . Увеличение  $v_0$  с ростом концентрации эмульгатора (восходящая ветвь кривой 1) очевидно связано с усилением взаимодействий инициатора ПК с молекулами эмульгатора по схеме



Увеличение  $\bar{M}_n$  с ростом концентрации эмульгатора (восходящая ветвь кривой 2) могло быть следствием уменьшения числа активных центров полимеризации по причине рекомбинации радикалов, образовавшихся при распаде инициатора и образовавшихся в результате передачи цепи на молекулы эмульгатора. Наблюдаемое на рис. 4 уменьшение  $v_0$  и  $\bar{M}_n$  (нисходящие ветви кривых 1 и 2). Является следствием увеличения адсорбционной насыщенности эмульсионных слоёв на границе раздела фаз, что могло усиливать влияние реакций передачи цепи на молекулы эмульгатора по схеме



По данным рис.4 была определена оптимальная величина  $[\text{Э}] = 4\%$ , при которой достигаются наибольшие значения  $v_0$  и  $\bar{M}_n$ .

Из табл.3 следует, что с увеличением концентрации инициатора значения  $v_0$  и выхода полимера возрастают, а  $\bar{M}_n$  уменьшается. Полученные данные отвечают общим закономерностям радикальной полимеризации.

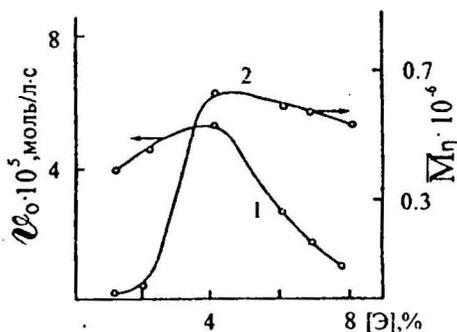


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации Na-АМС  $v_0$  (1) и  $\bar{M}_n$  (2) от концентрации эмульгатора.

$[\text{Na-АМС}] = 0,965$  моль/л,  $[\text{Э}] = 4\%$ .

Таблица 3. Параметры инверсионной эмульсионной полимеризации Na-АМС при различных концентрациях инициатора ПК

[ПК]		$\nu_0 \cdot 10^4$ , моль/л·с	Выход (%)	[ $\eta$ ], см <sup>3</sup> /г	$M_n \cdot 10^{-3}$
%	моль/л				
0.29	0.0086	0.62	51	121	5.0
0.32	0.0117	0.77	63	52	2.0
0.40	0.0148	0.87	74	43	1.0
0.46	0.0172	1.09	84	11	0.3

Было также установлено, что при фиксированной концентрации мономеров и в отсутствие добавок предельных солей значения  $\nu_0$  и выхода полимера при полимеризации в эмульсиях возрастают в ряду  $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$ .

При введении низкомолекулярных электролитов происходило увеличение значения  $\nu_0$  для всех солей Н-АМС. Аналогичное влияние природы катионов было зафиксировано и при полимеризации солей Н-АМС в водных растворах, что свидетельствует об общности закономерностей полимеризации солей Н-АМС в обратных эмульсиях и в водных растворах.

Таблица 4. Параметры полимеризации Н-АМС и её солей в обратных эмульсиях

Мономер	[М] (моль/л)	[Добавленная соль] (моль/л)	$\nu_0 \cdot 10^4$ (моль/л·с)	Выход (%)
Н-АМС	0.872		0.14	41
Li-АМС	0.872		0.49	46
Na-АМС	0.872	[Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 1	0.89	—
	0.872	[NaCl] = 1	0.61	54
K-АМС	0.872		0.77	—
	0.872	KCl] = 1	0.71	84
	0.872		0.81	—

[ПК] = 0.0172 моль·л<sup>-1</sup>, [ДН] = 0.0061 моль·л<sup>-1</sup>

### Некоторые свойства полученных полимеров

#### Термические свойства полимеров

С целью определения влияния температуры на полимеры при хранении и эксплуатации, в данной работе было охарактеризовано

термическое поведение Н-ПАМС и ее одновалентных (Li, Na, K ) и двухвалентных (Mg, Ca, Ba) солей в интервале 20-500°C при помощи методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты приведены в таблице 5. При нагреве всех полимерных образцов, начиная с 40-50°C, происходит постепенное увеличение потери массы, которое заканчивается у Н-ПАМС при 120°C и затем незначительно изменяется до 180°C. Потери массы на первой стадии разложения у полимерных солей являются существенно меньшими по сравнению с Н-ПАМС и заканчиваются при ~150°C, а далее мало изменяются. Эта область стабилизации потерь массы у полимерных солей более широкая по сравнению с Н-ПАМС и простирается до 325, 340 и 345°C соответственно для солей K, Na и Li. Очевидно, наблюдаемая на первой стадии деструкция является результатом удаления влаги и летучих примесей, а также дополнительного выделения аммония вследствие протекания реакции имидизации. Последнее предположение подтверждается идентификацией продуктов термического разложения полиакриламида (ПАА) в температурном интервале 220-335°C.

Согласно данным ДТА и ТГ, дальнейшее повышение температуры приводит к интенсификации термической и возможной в среде воздуха термоокислительной деструкции исследуемых полимеров. Эти деструктивные процессы у Н-ПАМС охватывают область 180-305°C, что

Таблица 5. Поведение полимеров при термической деструкции

Полимер	Область деструкции	Температурный интервал, °C	Потери массы $\Delta m$ , %
Н-ПАМС	1	45-180	34
	2	180-305	100
Na-ПАМС	1	40-340	25
	2	340-500	69
K-ПАМС	1	40-325	27
	2	325-500	74
Li-ПАМС	1	40-345	26
	2	345-500	72
Mg-ПАМС	1	40-360	26
	2	360-500	69
Ca-ПАМС	1	40-325	20
	2	325-500	55
Ba-ПАМС	1	40-330	15
	2	330-500	46
ПАА	1	220-335	23.2
	2	335-400	48.6

согласуется с литературными данными. Для полимерных солей наиболее существенная деструкция наблюдается в интервале 325-355°C (для К-ПАМС), 340-350°C (для Na-ПАМС) и 345-360°C (для Li-ПАМС). Можно допустить, что в указанных температурных областях протекает деструкция основных цепей и имидных циклов, образовавшихся на предшествующей стадии деструкции. Выше верхних границ температурных интервалов деструкции скорость потери массы полимеров существенно уменьшается и сохраняется неизменной до 500°C. При достижении 500°C у всех полимеров образуется углеподобный порошок. Двухвалентные соли полимеров в отличие от одновалентных солей (несмотря на меньшее значение  $M_n$  у двухвалентных солей) характеризуются сравнительно меньшими потерями массы на всех стадиях деструкции и поэтому обладают более высокой термостабильностью. Очевидно, это следствие происходящих в ходе деструкции межмолекулярных сшивок ионами двухвалентных металлов, которые невозможны в случае одновалентных металлов.

В результате проведенных исследований были определены интенсивность и температурные пределы деструкции Н-ПАМС и её солей в интервале 20-500°C и установлена их высокая термостабильность, которая усиливается в последовательности Н-ПАМС < К-ПАМС (Li-ПАМС) < Na-ПАМС < Mg-ПАМС < Ca-ПАМС < Ba-ПАМС

#### ***Флокулирующие свойства полимеров***

Исследования проводили на суспензиях каолина, которые используются в качестве модельных дисперсных систем для оценки флокулирующей способности водорастворимых полимеров, поскольку характеризуются однородностью частиц по размеру и обеспечивают получение стабильных и хорошо воспроизводимых результатов. В условиях эксперимента оценку вклада отдельных факторов в флокулирующий эффект полимеров проводили в условиях, исключающих осложняющее влияние других факторов.

Определение влияния на флокуляцию природы катиона у солей Н-ПАМС проводили при одинаковой степени полимеризации полимеров, поскольку Li-, Na- и К-ПАМС получали нейтрализацией Н-ПАМС одного и того же образца соответствующими гидроксидами щелочных металлов. Анализ данных рис.6, проведенный при  $C_n = \text{const}$ , свидетельствует об увеличении флокулирующего эффекта (D) в ряду К-ПАМС < Na-ПАМС < Li-ПАМС. С уменьшением радиуса гидратированных ионов в ряду  $Li^+ > Na^+ > K^+$  возрастает степень их связывания полисульфонат-анионами. По этой причине в ряду К-ПАМС < Na-ПАМС < Li-ПАМС усиливались электростатические отталкивания фиксированных зарядов полиионов, что увеличивало среднеквадратичные размеры макромолекул и приводило к увеличению D.

Отмечено повышение флокулирующей способности с увеличением концентрации полимеров в растворе, что обусловлено увеличением концентрации полимерных мостиков, образующихся при одновременной адсорбции макромолекулы на поверхности двух или большего числа частиц каолина. В результате отмеченного образовывались крупные агрегаты из частиц каолина и макромолекул и ускорялось их осаждение (рис.7).

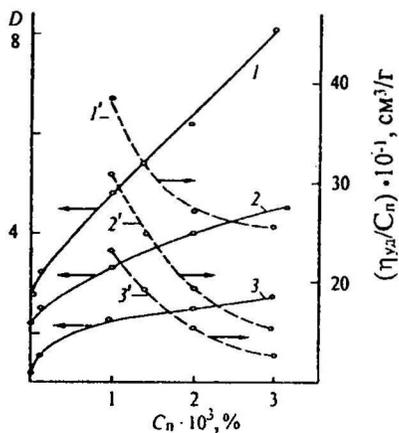
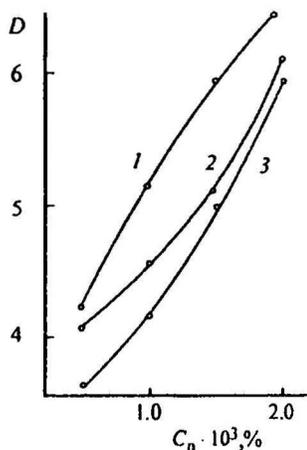


Рис. 6. Зависимость показателя флокуляции  $D$  от  $C_n$ .  
1 - Li-ПАМС, 2 - Na-ПАМС, 3 - K-ПАМС.

Рис. 7. Зависимость показателя флокуляции  $D$  (1 - 3) и приведенной вязкости  $\eta_{sp}/C_n$  (1', 2') от  $C_n$ , 1,1' - Na-ПАМС, 2,2' - ГПАА, 3,3' - ПАА.  $\eta_{sp}/C_n$  измерена в воде при 25°C.

Данные рис.7 позволяют также отметить уменьшение флокулирующего эффекта в ряду Na-ПАМС > ГПАА > ПАА (переход от кривой 1 к кривой 3). Это обусловлено уменьшением эффективных размеров макромолекул  $(r^2)^{1/2}$  в водных растворах, что подтверждалось вязкостными данными. Это способствовало охвату полимерными мостиками меньшего числа частиц каолина и уменьшало  $D$ . По сравнению с Na-ПАМС и ГПАА макромолекулы ПАА не имеют ионогенных звеньев, характеризуются более плотными клубками макромолекул и поэтому имеют более низкие значения  $\eta_{sp}/C_n$  (кривая 3').

Как известно, сильные полиэлектролиты, которыми являются Н-ПАМС и её соли, в водных растворах полностью ионизованы в широкой области рН, однако с увеличением рН уменьшается степень связывания противоионов полисульфонат-анионами в последовательности  $H^+ > Na^+$ . Поэтому с ростом степени нейтрализации Н-ПАМС усиливались

электростатические отталкивания зарядов полииона. Это увеличивало  $(r^2)^{1/2}$  и флокулирующую способность полимеров с ростом pH.

Увеличение концентрации низкомолекулярных солей ( $C_s$ ) существенно уменьшало значения  $D$ . Добавление NaCl и CaCl<sub>2</sub> вызывало экранирование фиксированных зарядов полиионов, уменьшало их взаимное отталкивание и уменьшало  $(r^2)^{1/2}$ , что фиксировалось по изменению  $\eta_{уд}/C_n$  (рис.8, кривые 3,4). Это являлось основной причиной характера зависимости  $D = f([C_s])$ , наблюдаемого на рис.8.

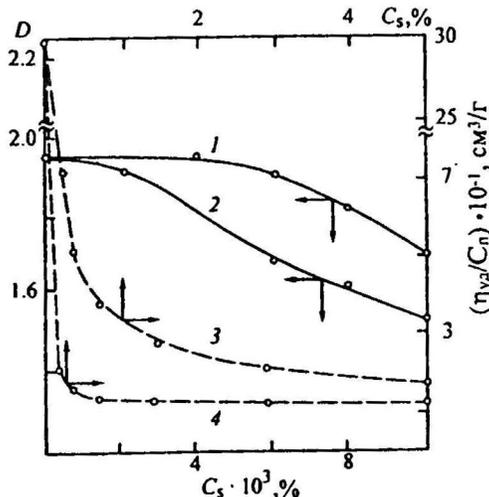


Рис. 8. Зависимость показателя флокуляции  $D$  (1,2) и  $\eta_{уд}/C_n$  (3,4) для Na-ПАМС от концентрации солей ( $C_s$ ) NaCl (2,3) и CaCl<sub>2</sub> (1,4).  $\eta_{уд}/C_n$  измерена в воде ( $C_n = 0,5\%$ ) при 25°C

Увеличение  $D$  при переходе от NaCl к CaCl<sub>2</sub> при  $C_s = \text{const}$  (переход от кривой 2 к кривой 1) является следствием уменьшения агрегативной устойчивости суспензии в результате образования мостиков типа “каолин - макромолекула - Ca - макромолекула - каолин”, которое превалировало над ослаблением флокуляции в результате небольшого поджатия макромолекулярных клубков (переход от кривой 3 к кривой 4).

Полученные данные могут использоваться для оптимизации применения исследованных полимеров в качестве флокулянтов. Эта информация полезна и при использовании Н-ПАМС и её солей в других назначениях, поскольку многие прикладные свойства водорастворимых полиэлектролитов хорошо коррелируют с флокулирующими.

## ВЫВОДЫ

1. Определены механизм и общие закономерности радикальной полимеризации Н-АМС и её одно- и двухвалентных солей в воде и водно-солевых растворах и обратных эмульсиях с учётом специфических особенностей состояния ионогенных групп мономеров и полимеров в исследуемых средах. Установлено отличие кинетических параметров полимеризации от классических систем по причине неизоинности условий синтеза в водных растворах и дополнительного влияния гетерофазности в эмульсиях. Выявлена возможность осуществления управляемого синтеза сильных полиэлектролитов при варьировании параметров реакционной системы.

2. Исследована кинетика гомогенной радикальной полимеризации Н-АМС, К-АМС и Na-АМС в водных растворах и показано увеличение  $v_0$  с ростом концентрации мономеров, добавки KCl (NaCl), инициатора и температуры. В интервале pH 3-11 значения  $v_0$  для Н-АМС мало зависят от pH. Значения  $\bar{M}_n$  возрастают с повышением концентрации мономера и с уменьшением концентрации инициатора. Найдено, что с ростом  $\mu$  (в области малых  $\mu$ ) отношение  $k_p / k_o^{1/2}$  увеличивается вследствие увеличения  $k_p$  и не меняется в области больших  $\mu$ . Это следствие уменьшения электростатических взаимодействий в системе, стабилизации конформационного состояния и реакционной способности макрорадикалов. Величина эффективной энергии активации полимеризации К-АМС не зависит от  $\mu$ .

3. На основании исследования полимеризации Н-АМС и её одно- и двухвалентных солей установлено, что в области малых  $\mu$  значения  $v_0$ , порядка реакции по мономеру и  $\bar{M}_n$  возрастают с увеличением концентрации мономера и в ряду  $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$  (в воде и в эмульсиях) и  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$  (в воде). Увеличение  $v_0$  с ростом радиуса катионов у солей Н-АМС обусловлено увеличением отношения  $k_p / k_o^{1/2}$  вследствие увеличения  $k_p$ . Это следствие изменения электростатических взаимодействий в системе в результате увеличения степени связывания катионов полисульфанатанионами в ряду  $H^+ < Li^+ < Na^+ < K^+$  и  $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ba^{2+}$ . Увеличение  $\mu$  повышает  $v_0$  и ослабляет влияние на  $v_0$  природы катиона у солей Н-АМС вследствие нивелирования электростатических взаимодействий в системе и стабилизации реакционной способности ионогенного мономера.

4. Выявлены кинетические закономерности полимеризации Na-АМС в обратных эмульсиях в присутствии эмульгатора сорбитана С и водорастворимой иницирующей системы ПК-ДН. На основании исследования коллоидных свойств и дисперсионного анализа исходной эмульсии и образующегося латекса установлено протекание

полимеризации в водной фазе и поэтому в кинетическом отношении полимеризация в обратных эмульсиях подобна растворной полимеризации, но осложняется влиянием эмульгатора и гетерофазности. Отмечено, что  $\zeta_0$  и  $\bar{M}_n$  симбатно и экстремально изменяются с ростом концентрации эмульгатора, повышаются с увеличением концентрации мономера и температуры, а также антибатно изменяются с ростом концентрации инициатора.

5. Оценены термические свойства Н-ПАМС и её солей и показана их высокая термостабильность, которая возрастает в ряду Н-ПАМС < К-ПАМС (Li-ПАМС) < Na-ПАМС < Mg-ПАМС < Ca-ПАМС < Ba-ПАМС.

6. В результате кинетических исследований седиментации суспензии каолина подтверждена высокая флокулирующая способность Н-ПАМС и её солей, которая усиливается с увеличением концентрации,  $\bar{M}_n$  и размеров макромолекул полимеров в растворе, значений рН среды и в ряду Li-ПАМС > Na-ПАМС > К-ПАМС, а также при уменьшении концентрации солей (NaCl, CaCl<sub>2</sub>) и при переходе от NaCl к CaCl<sub>2</sub>.

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Куренков В.Ф., Сафин А.Г., Черняева Е.Э., Янушкевич Е.А. Инверсионная эмульсионная полимеризация натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты // Высокомолекул. соединения. – 1999. – Т.41А. - №3. – С. 405-410.
2. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. Роль ионной силы при радикальной полимеризации натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах // ЖПХ. – 1997. – Т.70. - №12. – С. 2030 – 2034.
3. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. Эффект ионной силы при радикальной полимеризации калиевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах // Высокомолекул. соединения. – 1997. – Т.39А. - №11. – С. 1749-1754.
4. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. Влияние катионов лития, натрия и калия на радикальную полимеризацию солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в водных растворах // ЖПХ. – 1998. – Т.71. - №1. – С. 136 – 140.
5. Куренков В.Ф., Сафин А.Г., Мерканина О.Н. Флокуляция суспензий каолина водорастворимыми полимерами 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и её солей // ЖПХ. – 1998. – Т.71. - №9. – С. 1015 – 1018.
6. Куренков В.Ф., Сафин А.Г. Термическая деструкция поли- 2-акриламидо-2- метилпропансульфокислоты и её одновалентных и двухвалентных солей // ЖПХ. – 1998. – Т.71. - №11. – С. 1927 – 1929.
7. Куренков В.Ф., Сафин А.Г., Янушкевич Е.А., Черняева Е.Э. Кинетика радикальной полимеризации 2-акриламидо-2-

- метилпропансульфоукислоты и её солей в обратных эмульсиях // ЖПХ. – 1999. – Т.72. - №2. – С. 271 – 275.
8. Куренков В.Ф., Сафин А.Г., Алмазова Е.И. Радикальная полимеризация бариевой, кальциевой и магниевой солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты в водных растворах // ЖПХ. – 1998. – Т.71. - №10. – С. 1704 – 1708.
  9. Радикальная полимеризация одновалентных солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты в водных растворах / Сафин А.Г., Алмазова Е.И., Куренков В.Ф. // Научная сессия, посвященная памяти профессора И.М.Шермергорна. Тез. Докл.–г.Казань 1997.–с. 72.
  10. Влияние ионной силы на радикальную полимеризацию 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в водных растворах / Белова Л.И., Сафин А.Г., Баширова Е.В., Куренков В.Ф. // Материалы ХХХ студенческой научной конференции. Тез. докл. – г.Чебоксары – 1996. – с. 85.
  11. Влияние катионов лития, натрия и калия на радикальную полимеризацию солей 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты в водных растворах / Сафин А.Г., Антонова М.В., Куренков В.Ф. // Материалы ХХХI студенческой научной конференции. Тез. докл. – г.Чебоксары – 1997. – с. 110-111.
  12. Влияние ионной силы на радикальную полимеризацию 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в водных растворах / Белова Л.И., Баширова Е.В., Куренков В.Ф., Сафин А.Г. // Восьмая международная конференция молодых ученых. «Синтез и исследования свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Тез докл.–г.Казань–1996.–с. 17.
  13. Радикальная полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты и её солей в различных средах / Куренков В.Ф., Сафин А.Г. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. – г.Москва – 1998. – с. 364.
  14. Флокуляция свойства поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты и её солей / Меркашпа О.Н., Сафин А.Г., Черняева Е.Э., Куренков В.Ф. // Девятая международная конференция молодых ученых. Тез. докл.–г.Казань–1998.–с. 83-84.
  15. Инверсионная эмульсионная полимеризация натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты / Сафин А.Г., Япушкевич Е.А., Черняева Е.Э., Куренков В.Ф. // Девятая международная конференция молодых ученых. Тез. докл. – г.Казань – 1998. – с. 40-41.

Соискатель



А.Г. Сафин

Заказ 145

Тираж 80 экз

Офсетная лаборатория Казанского государственного  
технологического университета  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.



200