

На правах рукописи

СИВОХИН АЛЕКСЕЙ ПАВЛОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ АССОЦИАЦИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
(МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ИХ
РАДИКАЛЬНУЮ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Дзержинском политехническом институте (филиале) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор **Казанцев Олег Анатольевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **Смирнова Лариса Александровна**
доктор химических наук,
профессор **Мельникова Нина Борисовна**

Ведущая организация: ФГУП “Научно-исследовательский институт химии
и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина”

Защита диссертации состоится " 12 " мая 2008 года в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " 10 " апреля 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Захарова О. Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Водорастворимые (со)полимеры на основе азотсодержащих (мет)акриловых мономеров (АММ) применяются при очистке сточных вод, в нефтедобыче, при производстве бумаги, косметических препаратов, в текстильной и других отраслях промышленности. К наиболее важным АММ относятся акриламид (АА), акрилонитрил (АН), соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ), N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида (ДМАПМА), 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСК). Наиболее простым, дешевым и экологичным способом получения указанных выше полимеров является полимеризация в водных растворах. По экономическим соображениям ее целесообразно проводить при максимально технологически допустимой концентрации мономеров. В то же время в большей части многочисленных исследований, посвященных различным аспектам полимеризации АММ в воде, изучаются относительно разбавленные и умеренно концентрированные растворы. В последние годы для ряда полимеризационных систем было показано, что на состав и микроструктуру сополимеров могут влиять исходная концентрация мономеров, ионная сила растворов, молекулярная масса (ММ) образующихся продуктов и др. При этом важную роль играют ассоциативные взаимодействия (предполимеризационные или сопутствующие росту макрорадикала). Эти взаимодействия рассматриваются, в частности, в моделях “bootstrap” (избирательной сольватации макрорадикалов мономерами), CDSD (конформационно-зависимого планирования распределения звеньев в сополимерах), работах группы Королева Г.В. (модель “благоприятных” и “неблагоприятных” мономерных заготовок для радикальной полимеризации).

Цель и задачи работы. Целью данной работы было исследование влияния ассоциации с участием молекул мономеров на процессы гомо- и сополимеризации солей ДМАЭМ, ДМАПМА, АМПСК, АА, АН и других азотсодержащих (мет)акриловых мономеров в водных растворах.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

-изучение ассоциации АММ в воде путем исследования влияния концентрации на физические свойства и спектральные характеристики растворов;

-изучение концентрационных эффектов при инициированной и самопроизвольной гомополимеризации АММ в воде;

-исследование влияния исходной концентрации мономеров и инициатора на начальный состав сополимеров и динамику его изменения с ростом конверсии при сополимеризации различных пар ионогенных и неионогенных АММ в водных растворах.

Объекты исследования. В работе были использованы промышленные мономеры ДМАЭМ и АН (очищались двукратной перегонкой); АА, ДМАПМА и АМПСК (фирмы “Sigma-Aldrich”) применялись без дополнительной очистки; 4-акриламидо-4-метилтетрагидротиофен-1,1-диоксид-3-сульфоуксусная кислота (АМС), 2-акриламидоуксусная кислота (АУК), 2-акриламидогексановая кислота (АГК) синтезировались по известным методикам и очищались двукратной перекристаллизацией. Строение указанных мономеров представлено в таблице 1. Соли аминокислотосодержащих мономеров с серной кислотой (СК) или хлористоводородной кислотой (ХК) - ДМАЭМ·СК, ДМАЭМ·ХК, ДМАПМА·СК, ДМАПМА·ХК, а также натриевые соли кислотосодержащих мономеров (АМСН, АМСН, АУКН, АГКН) получали добавлением к водным растворам мономеров эквивалентных количеств соответствующих нейтрализующих агентов.

Методы исследования. Водные растворы мономеров исследовались методами вискозиметрии, рефрактометрии, ЯМР-спектроскопии, кондуктометрии и измерением поверхностного натяжения. Для определения состава мономерных смесей в ходе полимеризации применяли бромид-броматное титрование, газо-жидкостную и жидкостную хроматографию. Выделенные полимеры изучали с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии, вискозиметрии.

Научная новизна

- Впервые исследовано влияние исходной концентрации реагентов на началь-

ный состав продуктов и динамику его изменения с ростом конверсии при сополимеризации в воде мономерных пар (соотношение 1:1): ДМАЭМ·СК-АА (I), ДМАЭМ·СК-АН (II), АМПСКН-АА (III), АМПСКН-АН (IV), ДМАПМА·СК-АА (V), ДМАПМА·СК-АН (VI), АУКН-АН (VII). При концентрировании происходит обогащение сополимеров ионогенными звеньями (в системах II, III, IV, V) или неионогенными звеньями (в системах I, VI); практически отсутствует влияние концентрации в системе VII.

- Впервые показана взаимосвязь начальной концентрации инициатора и состава образующихся продуктов при сополимеризации перечисленных выше пар АММ в водных растворах: при понижении концентрации инициатора происходит обогащение сополимеров более гидрофобным мономером (в системах с участием АН; ДМАЭМ·СК) или мономером, легче ассоциирующимся со звеньями макрорадикала (при сополимеризации (мет)акриламидных АММ).
- Методами ЯМР-спектроскопии, вискозиметрии, кондуктометрии, рефрактометрии и измерения поверхностного натяжения зафиксированы процессы ассоциации АММ в водных растворах.
- Показана взаимосвязь начальной концентрации ионогенных АММ с возможностью протекания их самопроизвольной полимеризации в воде.
- На основе комплекса проведенных исследований предложена модель, объясняющая влияние процессов ассоциации с участием АММ на их полимеризацию в водных растворах.

Практическая значимость. Разработаны рекомендации для снижения вероятности протекания неконтролируемой самопроизвольной полимеризации АММ в водных растворах. Полученные в ходе работы результаты могут быть использованы при разработке рецептур сополимеризации АММ с целью производства полимеров с повышенной однородностью состава (за счет подбора оптимального соотношения начальной концентрации мономеров и инициатора). Найденные закономерности сополимеризации АА и сернокислой соли ДМАЭМ применены при разработке катионного флокулянта «Кафлор-101», про-

шедшего успешные опытные испытания.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на III Молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 26-27 мая 2004 г.), IX Нижегородской сессии молодых ученых («Голубая Ока», 25-30 апреля 2004 г.), II Межрегиональной научно-технической конференции «Химическая и пищевая промышленность: современные задачи техники, технологии, автоматизации, экономики» (Дзержинск, октябрь 2004 г.), X Нижегородской сессии молодых ученых («Голубая Ока», 17-22 апреля 2005 г.), XI Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2006» (Самара, 16-20 октября 2006 г.).

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 7 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 107 наименований и 1 приложения, изложена на 131 странице машинописного текста, включает 22 таблицы, 56 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре описаны работы по влиянию ассоциации мономеров на кинетику радикальной гомополимеризации и данные о процессах спонтанной полимеризации виниловых мономеров в водных растворах, инициированной сополимеризации amino- и сульфокислотных (мет)акриловых производных с неионогенными мономерами в водных растворах.

В экспериментальной части приведены характеристики объектов исследования, описаны экспериментальные методы исследования, представлены результаты анализов выделенных продуктов.

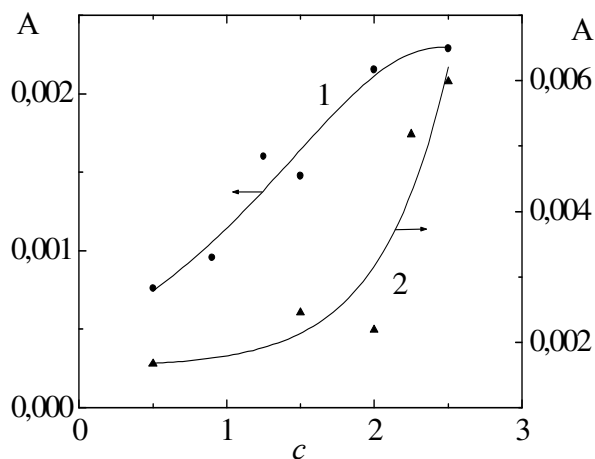


Рис.1. Влияние концентрации мономеров (c) на отношение констант $k_p(2fk_r/k_o)^{0.5}$ (A) при полимеризации ДМАПМА·ХК (1), ДМАЭМ·ХК (2) в присутствии ПСК, 50°C .

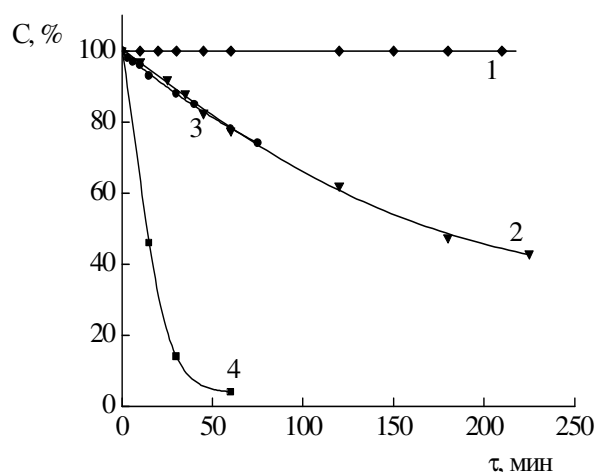


Рис. 2. Расход мономеров при спонтанной полимеризации ДМАЭМ·ХК (1), ДМАЭМ·СК (2, 3) и ДМАЭМ·ДМС (4). 70°C (1, 2), 40°C (3), 50°C (4); $[M]_0, M$: 2.0 (1, 2), 2.6 (3), 3.4 (4).

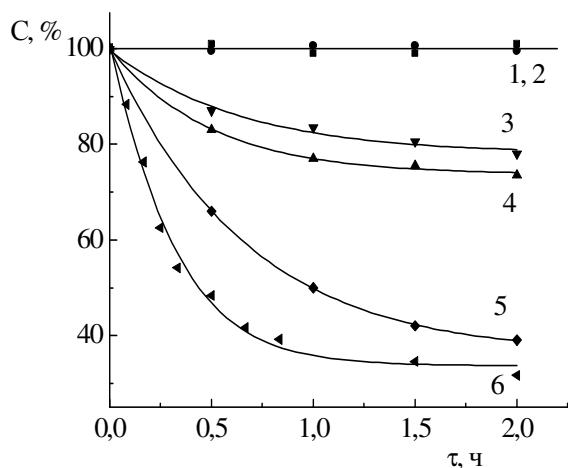


Рис. 3. Расход мономеров при спонтанной полимеризации ДМАПМА·СК (1, 2, 4), ДМАПМА·ХК (3), АУК (5) и АМПСК (6). $T=70^\circ\text{C}$ (1-5), 50°C (6). $[M]_0, \%$ масс.: 50 (1-5), 51,5 (6); $[M]_0: [H^+]_0=1:0$ (1), 1:0.5 (2), 1:1 (3, 4); $[M]_0: [NaOH]_0=2:1$ (5, 6).

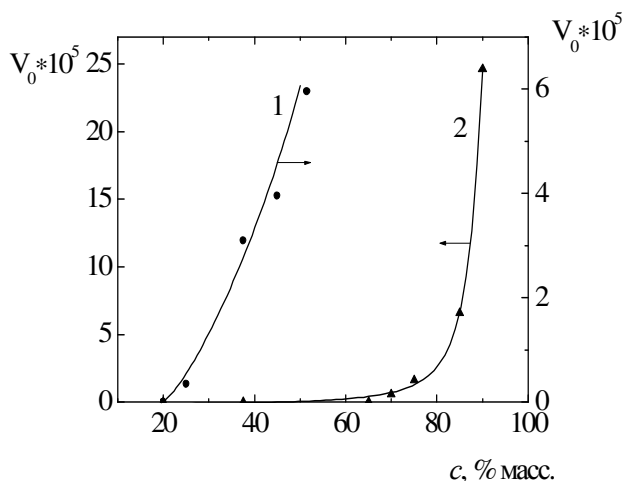


Рис. 4. Начальная скорость V_0 (моль·г⁻¹·мин⁻¹) спонтанной полимеризации АМПСК (1) и ДМАЭМ·ДМС (2). $T=50^\circ\text{C}$. $[AMPCK]_0: [NaOH]_0 = 2:1$.

Таким образом, для процессов инициированной и спонтанной гомополимеризации исследуемых групп мономеров в воде зафиксированы концентрационные эффекты, что может быть связано с предполимеризационными взаимодействиями мономерных молекул. Для рассмотрения этих взаимодействий были исследованы свойства водных растворов ионогенных АММ. На рис. 5-9 представлены вязкостно-концентрационные зависимости (ВКЗ): во всех случа-

ях, начиная с определенной концентрации, наблюдалось резкое возрастание вязкости, в случае увеличения числа экспериментальных точек и укрупнения масштаба ВКЗ представляют собой ломаные линии с несколькими точками перегиба (рис. 6-9). В случае свободных аминных мономеров ВКЗ имеет максимум. Характер найденных зависимостей аналогичен известным для классических ПАВ, для которых точки перегиба связывают с переходом от сферических мицелл к анизотропным и далее к ламелям.

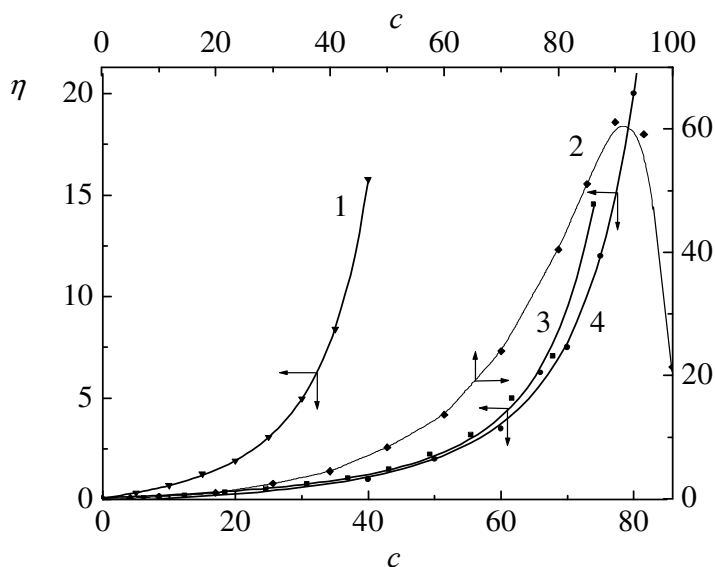


Рис. 5. Зависимость удельной вязкости η водных растворов от концентрации c (масс. %) мономеров АУКН (1), ДМАЭМА (2), ДМАЭМ·ХК (3) и ДМАЭМ·ДМС (4). $T=25^{\circ}\text{C}$

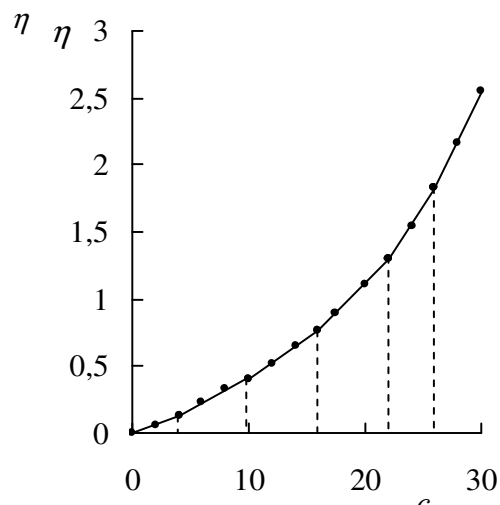


Рис. 6. Зависимость удельной вязкости η водных растворов АМПК от концентрации c (масс. %). $[\text{АМПК}]:[\text{NaOH}]=2:1$. $T=25^{\circ}\text{C}$

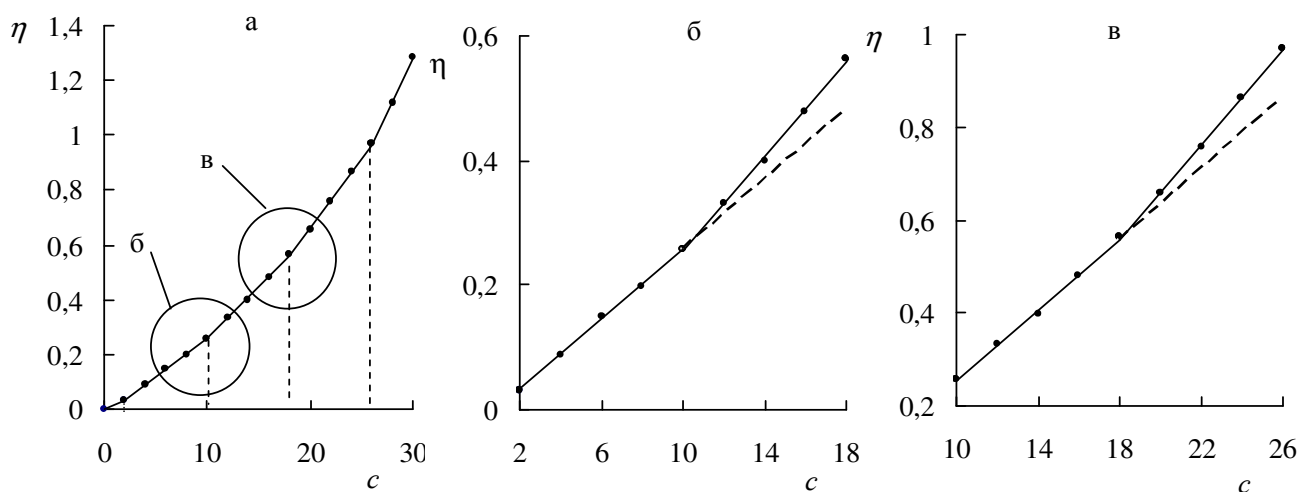


Рис. 7. Зависимость удельной вязкости η водных растворов ДМАЭМ·СК от концентрации c (масс. %) (а). $T=25^{\circ}\text{C}$; вторая (б) и третья (в) точки перегиба в увеличенном масштабе.

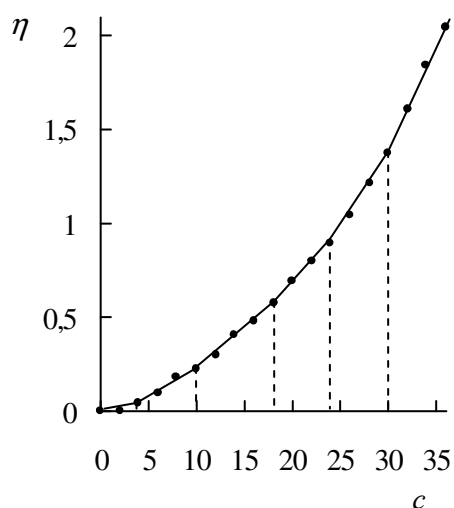


Рис. 8. Зависимость удельной вязкости η водных растворов ДМАПМА·ХК от концентрации c (масс. %). $T=25^{\circ}\text{C}$

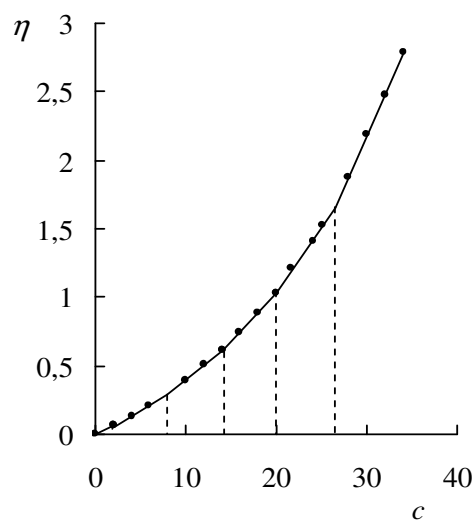


Рис. 9. Зависимость удельной вязкости η водных растворов ДМАПМА·СК от концентрации c (масс. %). $T=25^{\circ}\text{C}$

Из данных по поверхностному натяжению разбавленных растворов мономеров (рис. 10) видно, что изменение наклона зависимости $\sigma - c$ происходит в интервале концентраций 0.5-1.0 % (ДМАЭМ·ДМС) и 1-2 % (ДМАПМА·СК). Таким образом, ассоциация исследуемых мономеров начинается уже в разбавленных растворах.

Измерение показателя преломления позволило зафиксировать изменение

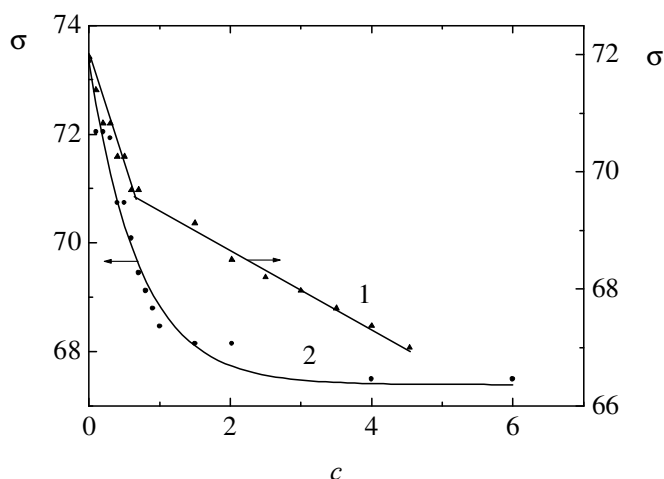


Рис. 10. Зависимость поверхностного натяжения σ ($\text{мДж}/\text{м}^2$) водных растворов ДМАЭМ·ДМС (1) и ДМАПМА·СК (2) от концентрации c (масс. %). $T = 16^{\circ}\text{C}$.

структуры мономерных агрегатов и для высококонцентрированных растворов. Так, на концентрационной зависимости коэффициента рефракции ДМАПМА наблюдается несколько отчетливых перегибов, соответствующих концентрациям 62, 76, 80, 88 и 92 % (в области концентраций 0-62 % эта зависимость является линейной), для ДМАПМА·ХК в интервале концен-

траций 0-75 % имеется один перегиб, соответствующий концентрации ~ 34 %.

Для изучения процессов ассоциирования мономеров были получены также ^1H и ^{13}C ЯМР спектры. Так, в спектре ЯМР ^{13}C при концентрировании растворов ДМАЭМ·ДМС наблюдается смещение сигналов различных атомов углерода в сильное или слабое поле, что свидетельствует об изменении электронной плотности на этих атомах. Это может быть связано с перестройкой или разрушением части водородных связей между карбонильным и (или) сложноэфирным атомами кислорода и молекулами воды в процессе концентрирования раствора. Концентрирование раствора мономера отражается и на спектрах ЯМР ^1H : сигналы всех протонов мономера смещаются в область слабого поля, и наблюдается заметное торможение подвижности протонов (что следует из сравнения полуширины сигналов протонов при изменении концентрации аминоэфира в растворе), что говорит об усилении межмолекулярных взаимодействий между молекулами мономера. Аналогичные данные получены для растворов АМПСКН.

Таким образом, представленные экспериментальные данные показывают, что исследуемые аминные и кислотные мономеры в водных растворах обладают высокой ассоциирующей способностью. По мере концентрирования растворов происходит развитие ассоциативных взаимодействий мономеров, что и является одной из важных причин возникновения концентрационных эффектов при протекании процессов гомополимеризации (как спонтанной, так и в присутствии инициаторов).

Влияние процессов ассоциации на сополимеризацию акриламидосульфокислот с акриламидом и акрилонитрилом.

Сильные концентрационные эффекты проявились и при изучении процессов сополимеризации АММ. Из рис. 11, 12 видно, что для систем АМПСКН – АН и АМПСКН – АА увеличение общей начальной концентрации мономеров приводит к резкому повышению доли ионогенных звеньев в полимере – при конверсии 10-15 % это повышение достигает 15 % (в сополимере с АН) и 40-50 % (в сополимере с АА).

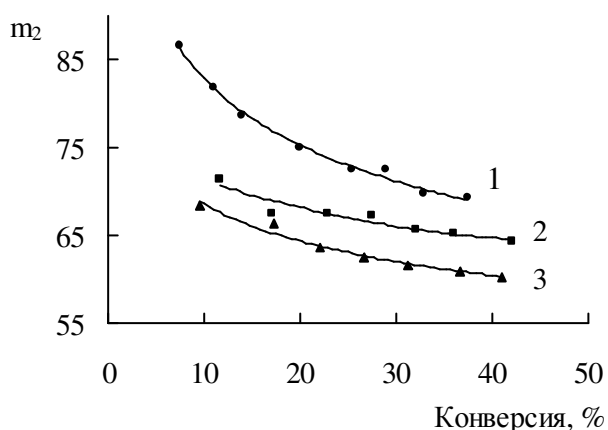


Рис.11. Содержание звеньев АН m_2 (мол. %) в продукте сополимеризации АМПСКН и АН (5:5). $\Sigma[M]_0$, $M = 1.0$ (1), 2.0 (2), 3.0 (3). $[K_2S_2O_8]=0.1$ мол. %, $50^\circ C$.

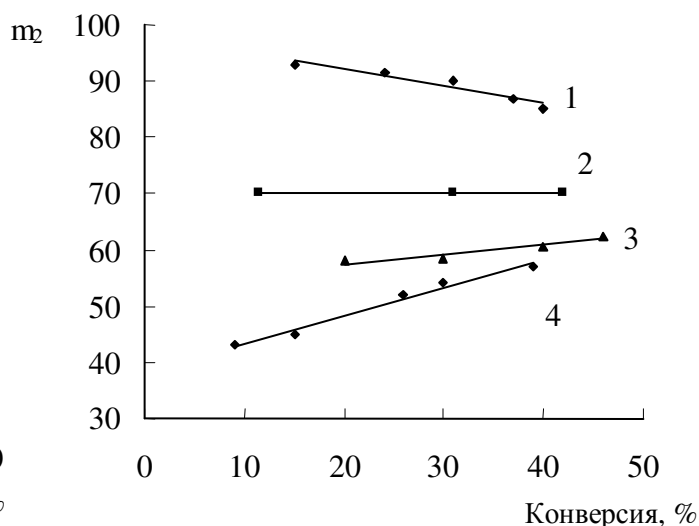


Рис.12. Содержание звеньев АА m_2 (мол. %) в продукте сополимеризации АМПСКН и АА (5:5). ΣM_0 , $M = 0.5$ (1), 1.0 (2), 1.25 (3), 1.5 (4); $[K_2S_2O_8] = 0.3$ мол. %; $50^\circ C$.

Согласно моделям “bootstrap” и CDSD, в случае ассоциации мономеров со звеньями растущих макрорадикалов на состав сополимеров значительное влияние оказывает молекулярная масса образующихся продуктов. Для оценки влияния этого фактора была проведена серия экспериментов, в которых варьировались концентрации мономеров и инициатора (см. табл. 2; рис. 13, 14).

Таблица 2. Молекулярная масса и состав продуктов сополимеризации АМПСКН с АА (5:5).

№	$[I]_0$, M	ΣM_0 , M	Содержание в сополимере звеньев АА, %	$M_w \cdot 10^{-6}$
1	0.0015	0.5	78	16.02
2	0.0045	1.5	56	5.53
3	0.0035	0.5	50	0.92

Влияние концентрации инициатора на состав продуктов для пары АМПСКН – АН особенно ярко проявляется в области повышенных начальных концентраций мономеров; при разбавлении “фактор инициатора” вырождается (рис. 13). В паре АПСКН-АА, напротив, влияние количества инициатора на состав сополимера больше проявляется в разбавленных растворах и выражается в резком обогащении сополимера звеньями АА при росте ММ (рис. 14).

Обнаруженные эффекты свидетельствуют о существенном воздействии процессов ассоциации с участием мономеров на бинарную полимеризацию кислотных и неионогенных АММ в водных растворах, а также указывает на широкие возможности управления составом сополимеров в исследуемых системах путем варьирования значений исходных концентраций мономеров и инициатора.

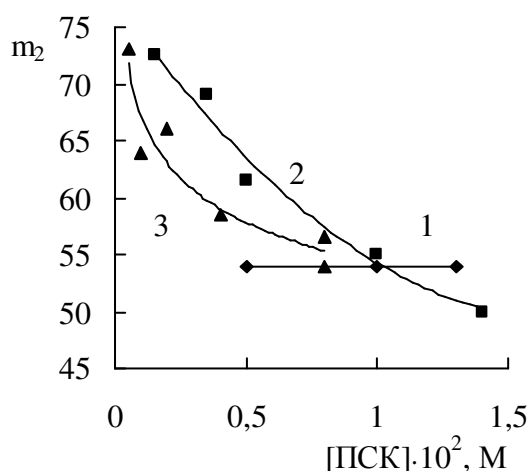


Рис.13. Содержание звеньев АН m_2 (мол. %) в продукте сополимеризации АМПСКН и АН (5:5). $\Sigma[M]_0$, М =0.5 (1), 1.0 (2), 2.0 (3); 50 °С.

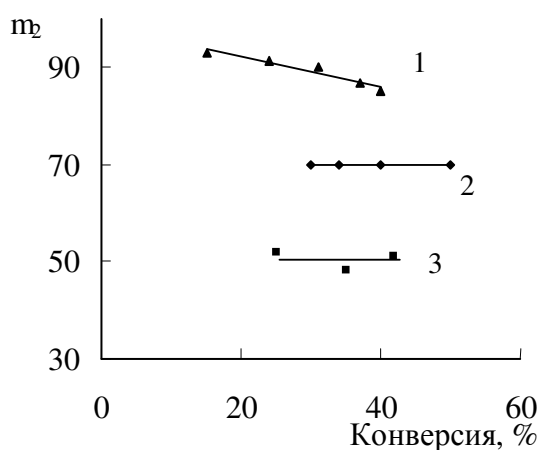


Рис. 14. Содержание звеньев АА m_2 (мол. %) в продукте сополимеризации АМПСКН и АА (5:5). $\Sigma M_0 = 0.5$ М; [PCK], мол. %: 0.3 (1), 0.5 (2), 0.7 (3); 50 °С.

Одной из причин наблюдаемых отличий в поведении систем с участием АА и АН является, вероятно, различный характер мономерного ассоциирования. Так, в отличие от АА акрилонитрил в области своей растворимости в воде не проявляет склонности к ассоциированию (зависимость удельной вязкости растворов от концентрации линейна) и, вероятно, дестабилизирует ассоциаты сульфокислоты.

К таким выводам приводит рассмотрение данных ¹Н-ПМР спектроскопии: при введении АН в разбавленный водный раствор АМПСКН заметного изменения положения и полуширины сигналов протонов молекул сульфокислоты не происходит; в более концентрированном растворе АМПСКН (т.е. при возрастании влияния мономерной ассоциации) добавка АН вызывает существенное уменьшение полуширины сигналов протонов молекул АМПСКН. Эти данные подтверждают предположение о том, что молекулы акрилонитрила спо-

способны внедряться в ассоциаты сульфомономера и “разрыхлять” их, т.е. снижать плотность упаковки молекул АМПСК.

О важной роли мономерной ассоциации в бинарных системах свидетельствует и протекание спонтанной сополимеризации АМПСК с неионогенными АММ. В водном растворе АМПСКН и АА при температуре 50 °С самопроизвольная сополимеризация проходит с заметной скоростью при суммарной концентрации мономеров, превышающей 1.2 М (аналогично индивидуальным растворам АМПСКН). При этом концентрация мономерного раствора определяет состав сополимера: при концентрации 1.5 - 1.75 М на начальных стадиях процесса в сополимере преобладают звенья АА, а при концентрации 2.0-2.5 М содержание звеньев АА в 2-3 раза ниже, чем в исходной смеси мономеров (табл. 3). Таким образом, как и при инициированной сополимеризации, при повышении начальной концентрации мономеров наблюдается явная тенденция обогащения сополимера сульфокислотными звеньями.

Таблица 3. Состав продуктов спонтанной полимеризации АМПСК и АА.

[АМПСК] ₀ : [АА] ₀	ΣM ₀ , М	Содержание звеньев АА в сополимере, % мол.	
		Конверсия 10 %	Конверсия 20 %
5:5	1.5	60	59
5:5	1.75	60	50
5:5	2.0	26	42
5:5	2.5	16	20
3:7	2.0	-	33
7:3	2.0	-	9

(не менее 5-кратного) избытке ионогенного мономера по отношению к акрилонитрилу. Это еще раз указывает на неблагоприятное воздействие АН на ассоциацию молекул АМПСК.

Влияние ассоциации мономеров на сополимеризацию аминокислотных и неионогенных АММ в воде.

Как и для сополимеризации кислотных АММ, для систем с участием солей ДМАЭМ и ДМАПМА было исследовано влияние начальной концентрации мономеров и инициатора на состав продуктов. Данные для сополимеризации

ДМАЭМ·СК и АА в воде показаны на рис. 15. При повышении исходной концентрации мономеров с 1.2 до 3.5 М более чем на 10 % возрастает содержание амидных звеньев в сополимерах (при низких конверсиях). Кроме того, во всех опытах наблюдаются участки, характеризующиеся постоянством состава сополимеров при увеличении степени превращения (протяженность этих участков зависит от степени начального обогащения сополимера звеньями аминоэфира).

Другая картина наблюдается при сополимеризации ДМАЭМ·СК с АН. Из рис. 16 видно, что сополимер ДМАЭМ·СК и АН тоже обогащен звеньями соли аминоэфира, однако в опытах с начальной мольной долей нитрила более 10 %

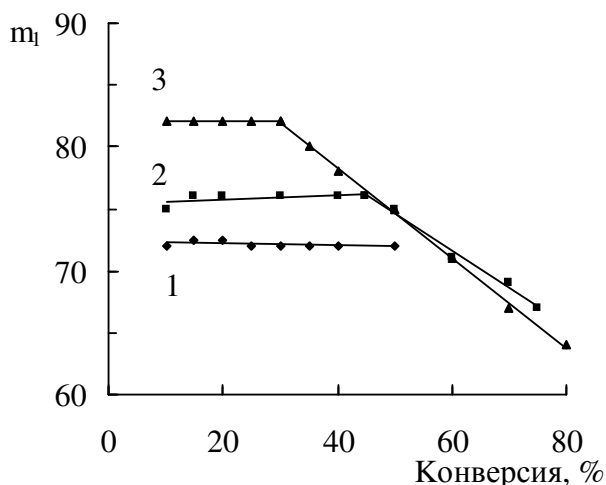


Рис. 15. Содержание звеньев ДМАЭМ·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАЭМ·СК и АА (5:5). $[ДМАЭМ·СК]_0$, М: 1.75 (1), 1.45 (2), 0.60 (3); 50 °С.

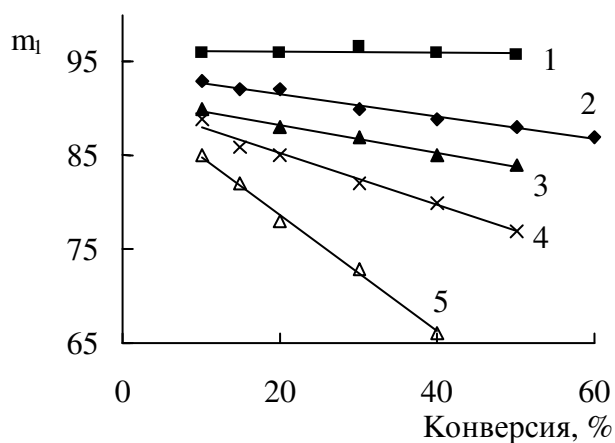


Рис. 16. Содержание звеньев ДМАЭМ·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАЭМ·СК и АН. $\sum M_0=1.0$ М, $[K_2S_2O_8] = 0.8$ % мол. Состав исходной смеси ДМАЭМ·СК:АН, мол. %: 90:10 (1), 80:20 (2), 70:30 (3), 50:50 (4), 30:70 (5).

состав продукта постоянно изменяется с ростом конверсии, т.е. отсутствуют участки постоянства состава. Кроме того, если при сополимеризации ДМАЭМ·СК с АА увеличение начальной концентрации мономеров приводит к уменьшению доли аминоэфирных звеньев, то при сополимеризации ДМАЭМ·СК с АН, напротив, происходит обогащение продукта звеньями ионогенного мономера (рис. 17).

При уменьшении концентрации инициатора происходит увеличение в сополимере звеньев АН, причем снижение исходной концентрации мономеров

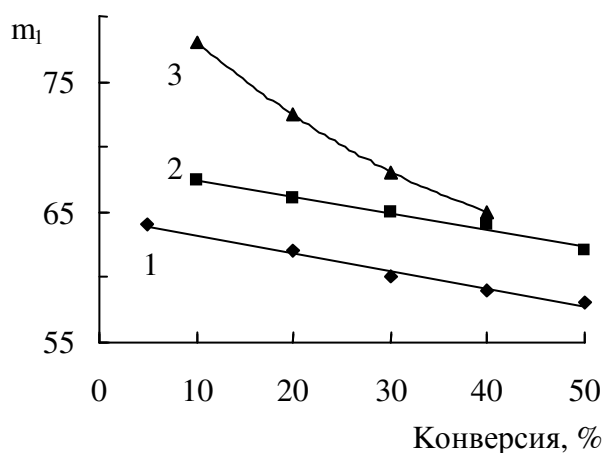


Рис. 17. Содержание звеньев ДМАЭМ·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАЭМ·СК и АН (5:5). $[K_2S_2O_8] = 0.15$ мол. %. $[ДМАЭМ·СК]_0, M = 0.5$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3).

приводит к ослаблению этого эффекта (рис. 18). Уменьшение концентрации инициатора в системе ДМАЭМ·СК-АА, наоборот, приводит к обогащению сополимеров звеньями соли аминокислоты (рис. 19).

При замене солей ДМАЭМ на их акриламидные аналоги (соли ДМАПМА) при центрировании исходных мономерных растворов продукт обогащается звеньями аминоксида при сополимеризации в системе ДМАПМА·СК-АА (рис. 20) и звеньями нитрила в системе ДМАПМА·СК-АН (рис. 21).

нономерных растворов продукт обогащается звеньями аминоксида при сополимеризации в системе ДМАПМА·СК-АА (рис. 20) и звеньями нитрила в системе ДМАПМА·СК-АН (рис. 21).

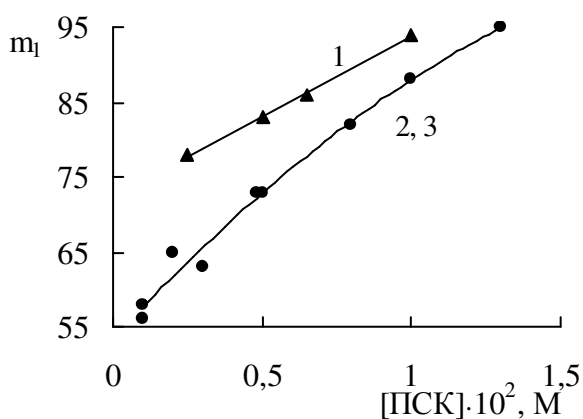


Рис. 18. Содержание звеньев ДМАЭМ·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАЭМ·СК и АН (5:5); конверсия мономеров 10%; $[ДМАЭМ·СК]_0, M = 0.25$ (1), 0.50 (2), 1.0 (3).

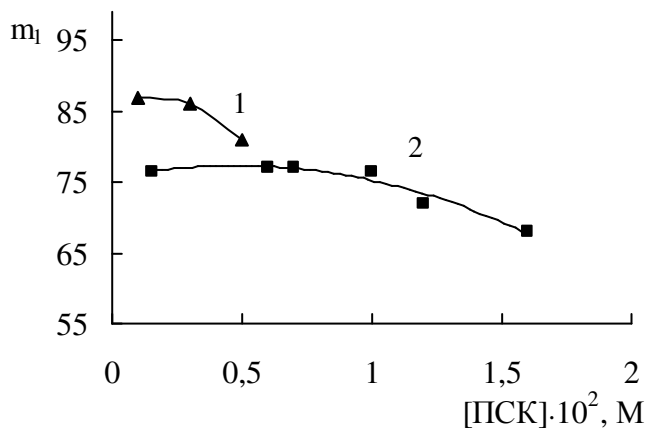


Рис. 19. Содержание звеньев ДМАЭМ·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАЭМ·СК и АА (5:5); конверсия мономеров 10%; $[ДМАЭМ·СК]_0, M = 0.50$ (1), 1.0 (2).

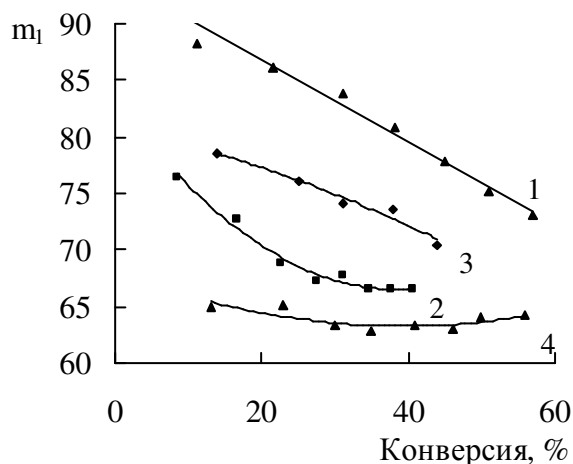


Рис. 20. Содержание звеньев ДМАПМА·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАПМА·СК и АА (5:5). $\Sigma[M]_0$, М: 3,0 (1), 2,0 (2), 1,0 (3), 0,5 (4). $[K_2S_2O_8]=0,6$ мол. %. $T=50^\circ C$.

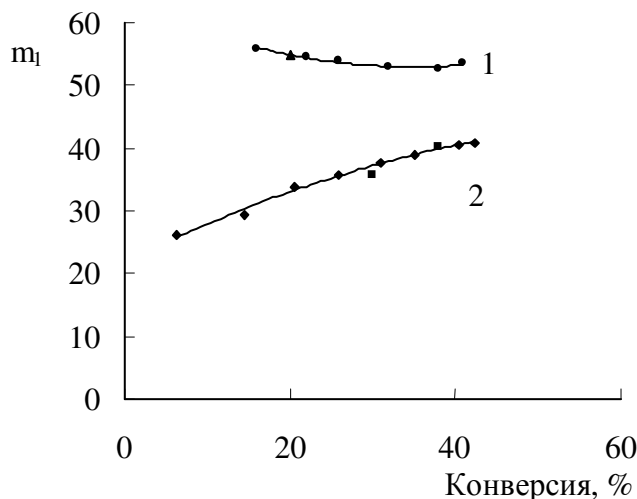


Рис. 21. Содержание звеньев ДМАПМА·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАПМА·СК с АН (5:5). $\Sigma[M]_0$, М = 1,0 (1), 3,0 (2); $[K_2S_2O_8]=1,0$ мол. %, $T=50^\circ C$.

Для пары ДМАПМА·СК – АА начальная концентрация инициатора оказывает влияние на состав сополимеров лишь в концентрированных мономер-

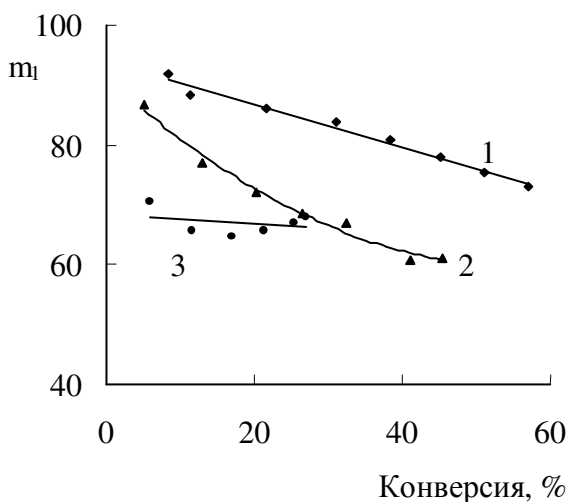


Рис. 22. Содержание звеньев ДМАПМА·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАПМА·СК и АА (5:5); $[K_2S_2O_8]$, мол. %: 0,6 (1), 0,3 (2), 0,1 (3); $\Sigma M_0=3,0$ М. $T=50^\circ C$.

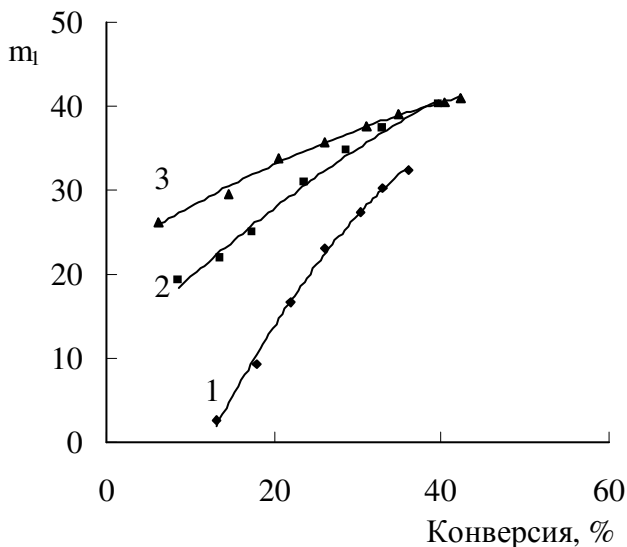


Рис. 23. Содержание звеньев ДМАПМА·СК m_1 (мол. %) в продукте сополимеризации ДМАПМА·СК и АН (5:5); $[K_2S_2O_8]$, мол. %: 0,2 (1), 0,6 (2), 1,0 (3); $\Sigma M_0=3,0$ М. $T=50^\circ C$.

ных растворах, при этом с ее уменьшением продукт обогащается звеньями АА (рис. 22). В системе ДМАПМА·СК – АН это влияние заметно как в разбавленных, так и в концентрированных растворах (однако в первом случае эффект наиболее ярко выражен лишь на начальных стадиях процесса, при конверсиях

до 20 %), с понижением концентрации инициатора происходит обогащение сополимера звеньями нитрила (рис. 23).

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о сильном влиянии начальных концентраций мономеров и инициатора на состав сополимеров для всех изученных мономерных пар, причем характер этого влияния является весьма разнообразным. Эти результаты указывают на абсолютную неприемлемость использования относительных активностей r_1 и r_2 для описания радикальной сополимеризации АММ в воде.

Обобщающая модель влияния процессов ассоциации азотсодержащих (мет)акриловых мономеров на их радикальную сополимеризацию в водных растворах.

Анализ полученных результатов показывает, что они не могут быть удовлетворительно объяснены с использованием какой-либо одной из разработанных в последние десятилетия для гомогенных полимерных систем моделей, связанных с учетом электростатических взаимодействий ионогенных мономеров с макрорадикалами (работы Куренкова В.Ф.), способностью гидрофобных мономеров избирательно сольватировать растущие макрорадикалы (работы Семчикова Ю.Д.) или внедряться в ядро глобул типа “ядро-оболочка”, образованных макрорадикалами (работы Громова В.Ф., Хохлова А.Р., Халатура П.Г.).

Из представленных выше данных следует, что дополнительным важным фактором, влияющим на радикальную сополимеризацию в парах ионогенный АММ – неионогенный АММ в водных растворах, является ассоциация мономеров. Разнонаправленность воздействия этого и перечисленных выше факторов и является причиной многовариантности характера влияния начальной концентрации мономеров и инициаторов на состав сополимеров.

В относительно разбавленных растворах, в которых значительная доля мономеров не входит в ассоциаты, состав сополимера определяется конкуренцией реакций роста цепи, протекающих с участием ассоциированных и неассоциированных молекул. По мере концентрирования для всех АММ (кроме АН)

возрастает влияние мономерных ассоциатов. В случаях, когда основные движущие силы межмолекулярного связывания (гидрофобные взаимодействия, водородные связи, ионные взаимодействия) отличаются для полимеризующихся мономеров, наиболее вероятным является наличие в концентрированных растворах областей ассоциирования с преобладающим сосредоточением одного из мономеров. При этом общий состав сополимеров зависит от соотношения скоростей полимеризации в ассоциатах разного типа (которое во многом определяется структурой ассоциата – плотностью “упаковки” мономеров и ее благоприятностью для роста цепи).

Это позволяет объяснить такие факты, как резкое снижение содержания АА в продуктах его инициированной или спонтанной сополимеризации с АМПСКН при концентрировании мономерных растворов – вероятно, при росте концентрации АМПСКН образует более “благоприятные” для полимеризации ассоциаты, чем АА. Предположение о протекании полимеризации в концентрированных растворах АМПСКН и АА в мономерных ассоциатах разного типа (с преобладанием одного из сомономеров) подтверждается характером кривых ДСК выделенных продуктов – наличием двух основных фазовых переходов (как и в механической смеси гомополимеров), в то время как в разбавленном растворе образуется полимер, имеющий один основной фазовый переход.

При рассмотрении концентрационных закономерностей необходимо иметь в виду, что при увеличении начальных концентраций возрастает ионная сила растворов. Это способствует снижению отталкивания ионогенных АММ от макрорадикала. Однако этот фактор не является преобладающим, поэтому концентрирование не во всех случаях дает обогащение продукта ионогенными звеньями.

В таблице 4 представлены основные возможные варианты влияния мономерной ассоциации (концентрационного эффекта) на состав сополимеров АММ, полученных в водных растворах.

Из полученных экспериментальных данных следует также, что другим важнейшим фактором, влияющим на состав сополимеров, является начальная концентрация инициатора (напрямую влияющая на ММ образующихся продуктов). Наличие “эффекта $[I]_0$ ” указывает на то, что для водной полимеризации АММ применимы представления, связанные с различной способностью мономеров внедряться в гидрофобную глобулу растущего макрорадикала. Характер влияния снижения $[I]_0$ и повышения $[M]_0$ на состав образующихся сополимеров во многих рассмотренных системах является противоположным, причем по ме-

Таблица 4. Варианты влияния концентрационного эффекта на состав сополимеров АММ

Вариант	Характер влияния роста ΣM_0	Пары мономеров	
		M_1	M_2
1. M_1 и M_2 активно ассоциируются*	При концентрировании СПЛ обогащается мономером M_2 , у которого больше “уплотняются” ассоциаты	ДМАЭМ·СК АА АА	АА АМПСН ДМАПМА·СК
1.1. M_1 и M_2 в основном образуют гомоассоциаты			
1.2. M_1 и M_2 образуют бинарные ассоциаты	При концентрировании состав практически не меняется	АА	ВП
2. Активно ассоциируется только M_1 *	При концентрировании СПЛ обогащается M_1	ДМАЭМ·СК АМПСН	АН АН
3. M_1 и M_2 в бинарной системе не образуют ассоциаты с высокой плотностью мономеров	Эффект ассоциирования действует слабее других факторов (влияния ММ)	АУКН ДМАПМА·СК	АН АН

* С образованием многомолекулярных структур с высокой концентрацией мономеров в них.

ре роста начальной концентрации мономеров “эффект инициатора” обычно проявляется сильнее, поскольку в разбавленных растворах растущие макрорадикалы в основном сольватированы молекулами воды, а при концентрировании вода все больше вытесняется из зоны реакции молекулами мономеров. В табл. 5 представлены варианты влияния “эффекта $[I]_0$ ” на состав сополимера. АН является наиболее гидрофобным мономером из всех исследованных АММ, поэтому при росте ММ, сопровождающимся увеличением гидрофобности полимерной глобулы, сополимеры обогащаются звеньями АН (так как снижается вероятность подхода к активному центру более гидрофильного сомономера).

Таблица 5. Варианты влияния $[I]_0$ на состав сополимеров АММ (при отсутствии преобладающего влияния мономерной ассоциации)

Вариант	Характер влияния снижения $[I]_0$	Пары мономеров	
		M_1	M_2
1. M_1 заметно гидрофобнее, чем M_2	Обогащение M_1	АН АН АН АН ДМАЭМ·СК	ДМАЭМ·СК ДМАПМА·СК АМПСКН АУКН АА
2. M_1 и M_2 гидрофильны, M_1 легче ассоциируется с макрорадикалом	Обогащение M_1	АА АА	АМПСКН ДМАПМА·СК
3. M_1 и M_2 гидрофильны и близки по способности к ассоциации с макрорадикалом	Нет заметного влияния	АА	ВП

В паре ДМАЭМ·СК – АА аминоэфир имеет гидрофобный метакрилоилоксиэтильный фрагмент, который способствует более активному вовлечению этой молекулы в область реакционного центра (в макрорадикальную глобулу) по сравнению с АА, у которого отсутствуют гидрофобные фрагменты. В то же время АА имеет возможность образования сильных водородных связей с амидными звеньями, расположенными на периферии макрорадикальной глобулы. Поэтому, при увеличении размеров макрорадикалов активность АА выше, чем у гидрофильных солей АМПСК и ДМАПМА, у которых движущие силы “внедрения” в полимерный клубок выражены слабее, а наличие в этих мономерных заряженных групп приводит к электростатическому отталкиванию от одноименно заряженного полимерного клубка.

ВЫВОДЫ

1. Методами вискозиметрии, кондуктометрии, рефрактометрии и измерения поверхностного натяжения показано, что изменение физических свойств водных растворов АММ при их концентрировании имеет характерный для ассоциирующихся органических соединений нелинейный вид с наличием точек перегиба и участков интенсивного изменения свойств. С помощью ЯМР-спектроскопии зафиксировано перераспределение электронной плотности в мономерных молекулах при увеличении концентрации растворов.
2. Показано, что при достижении определенных концентраций ионогенных

АММ (соли ДМАЭМ, ДМАПМА, АМПСК, АГК) в водных растворах происходит резкое ускорение инициированной полимеризации и начинается протекание спонтанной радикальной полимеризации. Это связано с ассоциированием мономеров, которое приводит к образованию в растворах областей с повышенной концентрацией винильных групп.

3. Показано, что при сополимеризации в воде акрилонитрила с ионогенными АММ (1:1) при увеличении начальной концентрации сомономеров в полимерах повышается содержание ионогенных звеньев (ДМАЭМ·СК, АМПСКН), неионогенных звеньев (ДМАПМА·СК) или отсутствует заметное влияние (при сополимеризации с АУКН); для всех систем рост молекулярной массы полимеров сопровождается их обогащением нитрилом.
4. Найдено, что при сополимеризации в воде АА с эквимольными количествами ионогенных акриламидных производных (АМПСКН, ДМАПМА·СК) при концентрировании исходных растворов значительно снижается содержание звеньев АА в продукте, при увеличении молекулярной массы полимеров происходит их обогащение звеньями АА. При спонтанной сополимеризации с повышением начальной концентрации мономеров зафиксирована аналогичная тенденция.
5. Показано, что при сополимеризации в воде АА и ДМАЭМ·СК (1:1) с ростом молекулярной массы полимеров происходит некоторое обогащение продуктов звеньями аминоэфира, а при увеличении концентрации реагентов наблюдается обратный эффект.
6. На основе систематического исследования радикальной гомо- и сополимеризации АММ в водных растворах, а также физических свойств этих растворов представлена модель сополимеризации, учитывающая влияние мономерной ассоциации и предреакционных взаимодействий мономеров с растущими макрорадикалами. Предложены мероприятия по управлению процессами (со)полимеризации АММ в концентрированных водных растворах.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Казанцев, О.А. Спонтанная полимеризация солей N-(3-диметиламинопропил)метакриламида в концентрированных водных растворах / О.А. Казанцев, К.В. Ширшин, **А.П. Сивохин** и др. // Журнал прикладной химии.- 2004.- Т.77.- № 2.- С.306-309.
2. Ширшин, К.В. Особенности сополимеризации сульфолансодержащей акриламидосульфокислоты с акриламидом и акрилонитрилом в воде / К.В. Ширшин, О.А. Казанцев, А.В. Иголкин, В.Л. Краснов, **А.П. Сивохин** // Журнал прикладной химии.- 2004.- Т.77.- № 10.- С.1684-1688.
3. **Сивохин, А.П.** Спонтанная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с акриламидом и акрилонитрилом в концентрированных водных растворах / **А.П. Сивохин**, О.А. Казанцев, К.В. Ширшин // Журнал прикладной химии.-2007.- Т.80.- № 8.- С.1355-1360.
4. Ширшин, К.В. Концентрационные эффекты при сополимеризации сернокислотной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с акрилонитрилом и акриламидом в водных растворах / К.В. Ширшин, О.А. Казанцев, **А.П. Сивохин** и др. // Журнал прикладной химии.-2007.- Т.80.- № 8.- С.1365-1369.
5. **Сивохин, А.П.** Изучение сополимеризации сульфата N,N-диметиламиноэтилметакрилата с акрилонитрилом в водных растворах / **А.П. Сивохин**, А.П. Малышев, К.В. Ширшин // Тезисы докл. III Молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки». Нижний Новгород.-2004 г. – С.296-297.
6. **Сивохин, А.П.** Изучение особенностей сополимеризации Na-соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты с акрилонитрилом в водных растворах / **А.П. Сивохин**, А.П. Малышев, К.В. Ширшин // Тезисы докл. IX Нижегородской сессии молодых ученых, Нижний Новгород.- 2004 г. – С.52-53.
7. Ширшин, К.В. Ассоциация (мет)акриловых мономеров в водных растворах / К.В. Ширшин, О.А. Казанцев, А.П. Малышев, **А.П. Сивохин** // Труды НГТУ «Химическая и пищевая промышленность: современные задачи техники, тех-

- нологии, автоматизации, экономики». Нижний Новгород.-2004 г.-Т.45.-С.21-23.
8. Ширшин, К.В. Влияние ассоциации (мет)акриловых мономеров на их радикальную гомополимеризацию в водных растворах / К.В. Ширшин, О.А. Казанцев, **А.П. Сивохин** и др. // Труды НГТУ «Химическая и пищевая промышленность: современные задачи техники, технологии, автоматизации, экономики». Нижний Новгород.-2004 г.-Т.45.-С.24-25.
9. Ширшин, К.В. Влияние мономерно-полимерной ассоциации производных метакриловой кислоты на их радикальную сополимеризацию в водных растворах / К.В. Ширшин, **А.П. Сивохин**, Т.А. Хохлова и др. // Труды НГТУ «Химическая и пищевая промышленность: современные задачи техники, технологии, автоматизации, экономики». Нижний Новгород.-2004 г.-Т.45.-С.26-28.
10. **Сивохин, А.П.** Влияние ассоциации мономеров на сополимеризацию сульфата N,N-диметиламиноэтилметакрилата с акриламидом и акрилонитрилом в воде / **А.П. Сивохин**, А.П. Малышев // Тезисы докл. X Нижегородской сессии молодых ученых. Нижний Новгород.- 2005 г. - С. 206-207.
11. **Сивохин, А.П.** Особенности спонтанной (со)полимеризации 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты и неионогенных акриловых мономеров в концентрированных водных растворах / **А.П. Сивохин**, А.П. Малышев, К.В. Ширшин и др. / Тезисы докл. XI Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2006». Самара.- 2006 г.- Т.2.-С. 16-17.