

УДК 541.64.539.199

DOI: 10.54503/0321-1339-2024.124.3-4-27

М.Л. Ерицян

Радикальная сополимеризация акриловой кислоты с акриламидом в различных средах

(Представлено академиком Л.А. Тавадяном 9/X 2024)

Ключевые слова: *полярность среды, активность мономера, сополимер, константа сополимеризации, ионогенность среды.*

В данном сообщении приводятся результаты исследования по радикальной сополимеризации акриловой кислоты (АК) и акриламида (АА) в различных по полярности средах. Показано, что степень полярности растворителя в основном влияет на активность АК в реакции сополимеризации с АА из-за его нахождения в высокополярных средах в частично ионогенной форме. В различных растворителях определены численные значения констант сополимеризации АК с АА. Определены средние мол. массы сополимеров, полученных в различных растворителях.

Регулирование звеньев состава сополимеров при радикальной сополимеризации виниловых мономеров в прикладном отношении имеет важное значение с целью получения полимерных продуктов с заданными свойствами. По проблеме изучения влияния природы растворителей на звеньевой состав продуктов радикальной сополимеризации АК с различными производными акрилатов опубликованы работы авторов [1, 4 – 7, 9].

В данном сообщении приводятся результаты исследования реакции радикальной сополимеризации АК с АА в воде, диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФА), этиловом спирте (ЭС) и в смеси указанных органических растворителей с водой. В табл. 1–7 приводятся данные по зависимости мольных соотношений числа звеньев в сополимерах АК с АА от мольных соотношений этих же мономеров в исходной смеси.

Зависимость звеньев состава сополимеризующихся мономеров от их мольного состава в исходной смеси описывается уравнением Файнемана-Росса [8]

$$(F/f) \times (f-1) = (F^2/f) \times r_1 - r_2,$$

где $F = [AK]/[AA]$ и $f = [AK]/[AA]$ – мольное соотношение в исходной смеси и сополимере соответственно r_1 и r_2 – константы сополимеризации.

Таблица 1

Зависимость мольных соотношений мономерных звеньев АК и АА в сополимерах, полученных в водной среде, от их мольных соотношений в исходной смеси и в сополимере соответственно. $[AK] = 1.0$ моль/л

[AA] моль/л	F	f	$(F/f) \times (f-1)$	F^2/f
0.1	10.0	8.78	8.86	11.29
0.2	5.0	4.56	3.90	5.48
0.3	3.3	2.41	1.90	3.12
0.4	2.5	2.31	1.46	2.58

Таблица 2

Зависимость мольных соотношений мономерных звеньев АК и АА в сополимерах, полученных в ДМСО, от их мольных соотношений в исходной смеси. $[AK] = 1.0$ моль/л

[AA] моль/л	F	f	$(F/f) \times (f-1)$	F^2/f
0.10	10.0	13,14	9.24	7.61
0.15	6.70	8.91	5.95	5.04
0.30	3.33	4.57	2.60	2.43
0.45	2.22	3.08	1.50	1.60
0.60	1.67	2.38	0.97	1.17

Таблица 3

Зависимость мольных соотношений мономерных звеньев АК и АА в сополимерах, полученных в ДМФА, от их мольных соотношений в исходной смеси. $[AK] = 1.0$ моль/л

[AA] моль/л	F	f	$(F/f) \times (f-1)$	(F^2/f)
1	2	3	4	5
0.1	10.0	20,95,25	9.52	4.27
0.15	6.7	13.95	6.19	3.19
0.2	5.0	10.45	4.52	2.39
0.3	3.33	6.95	2.85	1.59
0.5	2.0	4.16	1.52	0.96

Таблица 4

Зависимость мольных соотношений мономерных звеньев АК и АА в сополимерах, полученных в C_2H_5OH , от их мольных соотношений в исходной смеси. $[AK]=1.0$ моль/л

[AA] моль/л	F	f	$(F/f) \times (f-1)$	(F^2/f)
0.1	10.0	18.56	9.46	5.39
0.2	5.00	10.32	4.51	2.42
0.3	3.33	6.32	2.80	1.75
0.4	2.50	5.69	2.06	1.10
0.5	2.00	3.90	1.49	1.02

Таблица 5

Зависимость мольных соотношений мономерных звеньев АК и АА в сополимерах, полученных в смеси ДМСО-Вода (0.8:0.2 по объёму), от мольных соотношений мономеров в исходной смеси. $[AK]=1.0$ моль/л

[AA] моль/л	F	f	$(F/f) \times (f-1)$	(F^2/f)
0.1	10.0	11.42	9.12	9.54
0.2	5.0	5.91	4.15	4.23
0.3	3.3	4.05	2.51	2.74
0.4	2.5	3.12	1.70	2.00
0.5	2.0	2.56	1.20	1.56

Таблица 6

Зависимость мольных соотношений мономерных звеньев АК и АА в сополимерах в смеси ДМФА-Вода (4:1 по объёму) от их мольных соотношений в исходной смеси. $[AK]=1.0$ моль/л

[AA] моль/л	F	f	$(F/f) \times (f-1)$	F^2/f
0.1	10.0	11.25	9.38	6.15
0.2	5.0	8.29	4.40	3.01
0.3	3.3	5.62	2.74	1.97
0.4	2.5	4.29	1.92	1.46
0.5	2.0	3.48	1.42	1.15

Таблица 7

Зависимость мольных соотношений мономерных звеньев АК и АА в сополимерах, полученных в смеси $C_2H_5OH-H_2O$ (0.8–0.2 по объёму), от их мольных соотношений в исходной смеси. $[AK]= 1.0$ моль/л

[AA] моль/л	F	f	$(F/f) \times (f-1)$	F^2/f
0.1	10.0	13.45	9.26	7.43
0.2	5.0	6.93	4.28	3.60
0.3	3.3	4.74	2.63	2.34
0.4	2.5	3.65	1.81	1.71
0.5	2.0	3.00	1.33	1.34

Используя уравнение Файнемана-Росса [8] и данные, приведённые в табл. 1–7, построив зависимости $(F/f) \times (f-1)$ от (F^2/f) , определены константы сополимеризации r_1 и r_2 для мономеров АК и АА, как в вышеприведённых растворителях, так и их водных смесях (рис.1 и 2).

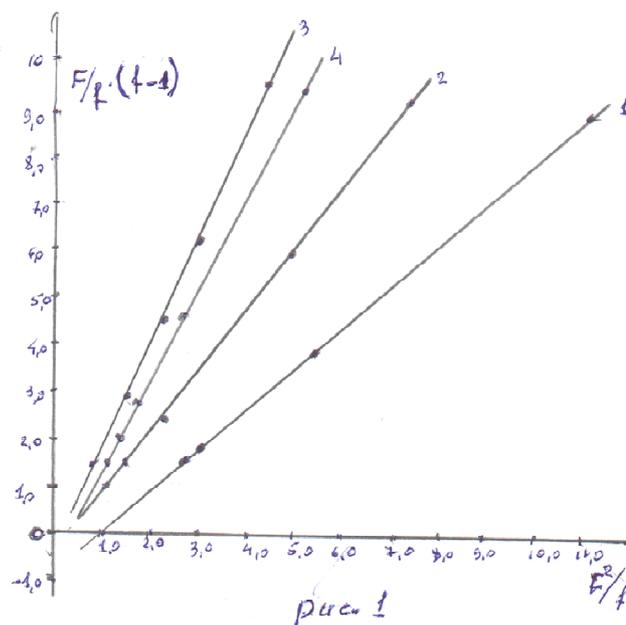


Рис. 1. Зависимость $(F/f) \times (f-1)$ от F^2/f , полученных в присутствии растворителей:

1) вода; 2) ДМСО; 3) ДМФА; 4) этиловый спирт.

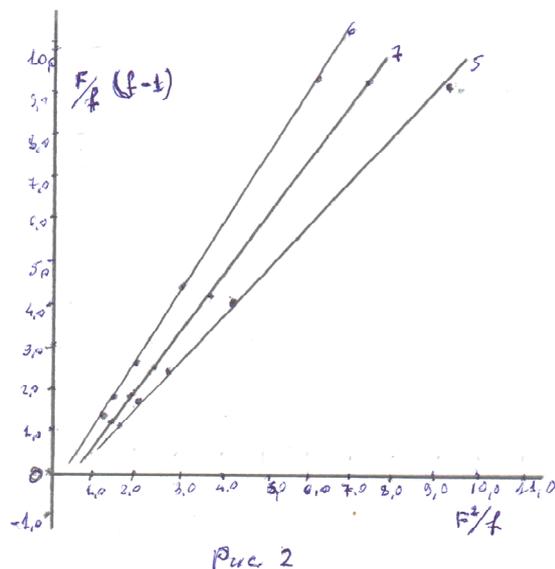
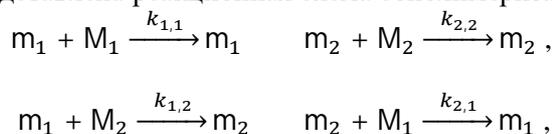


Рис. 2. Зависимость $(F/f)(f-1)$ от F^2/f , полученных в смеси растворителей:
5) ДМСО-вода; 6) ДМФА-вода; 7) этиловый спирт-вода.

Ниже представлена реакционная схема сополимеризации АК с АА



где $r_1 = k_{1,1}/k_{1,2}$; $r_2 = k_{2,2}/k_{2,1}$ ($k_{1,1}$ и $k_{1,2}$ – константы скорости реакции присоединения акрилового радикала к своему мономеру АК и АК радикала к мономеру АА соответственно; $k_{2,2}$ и $k_{2,1}$ – константы скорости присоединения акриламидного радикала к своему мономеру АА и АА радикала к мономеру АК соответственно).

Ниже приводится зависимость численных значений констант сополимеризации (r_1 и r_2) от природы сополимеризационной среды.

Таблица 8

Зависимость констант сополимеризации мономеров АК с АА (r_1 и r_2) от реакционной среды

Среда сополимеризации	Константы сополимеризации		Диэлектрическая проницаемость (ϵ)
	r_1	r_2	
H ₂ O	0.84±0.02	0.70±0.02	81.0
ДМСО	1.28±0.02	0.50±0.03	45.0
ДМФА	2.10±0.02	0.50±0.02	36.7
C ₂ H ₅ ОН	1.83±0.03	0.45±0.03	24.3
ДМСО-H ₂ O	1.10±0.04	0.50±0.02	-

ДМФА-Н ₂ О	1.59±0.02	0.40±0.01	-
С ₂ Н ₅ ОН-Н ₂ О	1.30±0.01	0.41±0.01	-

Из табл. 8 следует, что природа среды существенно влияет на численное значение r_1 , т.е. на активность присоединения радикала АК к своему мономеру, в то время, как такие воздействия на величину константы r_2 практически отсутствуют.

Известно, что АК при радикальной полимеризации в апротонных растворителях или в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, в основном находится в недиссоциированной – в димерной форме [2]. В воде и в водных растворах органических растворителей АК, находясь в мономерной форме, значительно диссоциирует с образованием акрилатных анионов $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}^-]$. В процессе радикальной полимеризации АК в воде или в смеси вода-органический растворитель рост полимерной цепи в основном осуществляется присоединением анионного радикала к аниону мономера АК. Из-за наличия силы отталкивания между этими отрицательно заряженными частицами существенно уменьшается значение константы скорости присоединения анионного радикала АК к анионному мономеру АК. Наличие вышеупомянутых электростатических взаимодействий обстоятельно описано в монографии [2]. По этой причине константа сополимеризации r_1 в воде ниже, чем в вышеприведённых растворителях. АК в ДМСО, ДМФА и этиловом спирте будучи в димерной форме, в структурном и соответственно в энергетическом отношении находится в более выгодном положении, этим обеспечивая более высокое значение r_1 в органических растворителях, по сравнению с водной средой.

Также были определены численные значения средних молекулярных масс сополимеров АК с АА, полученных как в указанных индивидуальных растворителях, так и в их водных растворах. Молекулярные массы сополимеров определялись изопиестическим методом [2]. В качестве стандартного сополимера служил сополимер АК с АА со средней молекулярной массой 45.0 кДа. Ниже в табл. 9 и 10 приведены численные значения средних мол. масс сополимеров, полученных при мольном соотношении мономеров АК/АА равном 5.0.

Таблица 9

Зависимость средней мол. массы сополимеров, полученных в различных растворителях

Растворитель	Время сополимеризации, мин	Мол.масса сополимеров, кДа
Н ₂ О	55 ± 2	40 ± 3
ДМСО	48 ± 3	58 ± 3
ДМФА	44 ± 2	68 ± 3
С ₂ Н ₅ ОН	46 ± 3	63 ± 2

Сополимеры были получены в смесях органический растворитель-вода, при их объёмном соотношении 4:1.

Таблица 10

Зависимость средней мол. массы сополимеров, полученных в смеси растворителей

Смесь растворителей	Время сополимеризации, мин	Мол. масса сополимера, кДа
ДМСО-Н ₂ О	45 ± 3	45 ± 2
ДМФА-Н ₂ О	43 ± 3	52 ± 3
С ₂ Н ₅ ОН-Н ₂ О	47 ± 2	47 ± 2

Экспериментальная часть. В исследованиях были использованы очищенные и перегнанные растворители с температурами кипения, °С: Н₂О-100; ДМСО-189; ДМФА-153; С₂Н₅ОН-78.37 соответственно. Молекулярная масса эталонного сополимера АК с АА определена методом криоскопии [3] по формуле:

$$M=K \times (g_2/g_1) \times 1000/\Delta T,$$

где K – криоскопическая постоянная (для воды равна 1,86); g_2 и g_1 – массы исследуемого сополимера и воды в граммах соответственно; ΔT – разность температур заморзания водного раствора и воды соответственно. Средняя мол. масса сополимеров определена изопиестическим методом [3]. В качестве растворителя использован водный бидистиллят:

$$M_n = M_s \times (C_n/C_s),$$

где M_n и M_s – мол.массы исследуемого и эталонного сополимеров соответственно; C_n и C_s – концентрации исследуемого и эталонного сополимеров соответственно. В качестве инициатора был использован (NH₄)₂S₂O₈.

Получение сополимеров АК с АА в различных растворителях и их смесях с водой. В реактор загружалось необходимое количество растворителя, 1.0 моль/л АК и АА в количествах, соответствующих мольным соотношениям АК/АА, приведённых в табл. 1–7 и (NH₄)₂S₂O₈ в количестве 0.8% от мольного состава сополимеризующихся мономеров. Независимо от природы растворителя и соотношения сополимеризующихся мономеров реакция сополимеризации проводилась при температуре (65±0.3)°С в течение времени, приведённых в табл. 9 и 10. Затем синтезированный сополимер высаживался в изопропиловом спирте и далее был обильно промыт смесью этиловый спирт-изопропиловый спирт, при объёмном соотношении 0.3:1.0. Конечный продукт высушивался в вакуумном сушильном шкафу под давлением (1.5–2.0) мм рт.ст. при (60–65)°С до достижения постоянной массы.

Армянский государственный педагогический университет им. Х. Абовяна
e-mail: mezhlum.yeritsyan@mail.ru

Մ.Լ. Երիցյան

Радикальная сополимеризация акриловой кислоты с акриламидом в различных средах

Изучение зависимости активности мономеров при радикальной сополимеризации от природы реакционных сред представляет повышенный интерес. Особенно актуальны исследования, в которых рассматриваются задачи получения сополимеров заданной структуры и свойств путём выбора соответствующих реакционных сред и условий проведения радикальной сополимеризации виниловых мономеров.

Մ.Լ. Երիցյան

Ակրիլաթթվի և ակրիլամիդի ռադիկալային համապոլիմերումը տարբեր միջավայրերում

Ռադիկալային համապոլիմերման ժամանակ մոնոմերների ակտիվության կախվածությունը միջավայրի բնույթից, մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում: Արդիական են հատկապես այն հետազոտությունները, որոնք դիտարկում են տվյալ կառուցվածքի և հատկությունների համապոլիմերների ստացման խնդիրները՝ ընտրելով համապատասխան ռեակցիայի միջավայրեր և պայմաններ վինիլային մոնոմերների ռադիկալային համապոլիմերացման համար:

M.L. Yeritsyan

Radical Copolymerization of Acrylic Acid with Acrylamide in Various Environments

Studies of the dependence of monomer activity on radical copolymerization from the nature of the reaction media is of increased interest. The studies that consider the problems of obtaining copolymers of a given structure and properties by choosing appropriate reaction media conditions for carrying out radical copolymerization of vinyl monomers are particularly relevant.

Լիտերատուրա

1. *Гальперин Н.И., Громов В.Ф., Хоменковский П.М., Абкин А.Д., Моисеев В.А.* Высокомолек. соед. Серия Б. 1976, т. 18, № 5, с. 384–387.
2. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* Изд. АН СССР, М., 1963, с. 299.

3. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Изд. АН СССР, М., 1963, с. 335.
4. Томс Р.В., Балашев М.С. и др. Высокомогл. соед. Серия Б. 2020, т. 62, № 2, с. 114–129.
5. Шахатуни А.А., Мовсисян А.С., Шагинян А.А., Шахатуни А.Г. Известия НАН Армении, физика. 2021, т. 56, № 1, с. 106–111.
6. Betz K.C., Westhues A., Pauer W. Appl. Sci., 2021, V. 11, 9719. <https://doi.org/10.3390/app11209719>.
7. Debie C., Coudert N., Guigner J.-M., Coumes F., Guibert C., Harrison S., Stoffelbach F., Colombani O., Rieger J. Polym. Chem., 2024, V. 15, pp. 2462-2475. <https://doi.org/10.1039/D4PY00373J>.
8. Fineman M., Ross S. J. Polym. Sci., 1950, V.5 (2), pp. 259–262. <https://doi:10.1002/pol.1950.120050210>.
9. Vettori I., Macchiagodena M., Pagliai M., Bassu G., Fratini E., Baglioni P. J. Mol. Liq., 2022, V.360, 2022, 119428. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119428>