

DOI: 10.32864/polymmattech-2022-8-2-25-29

УДК 541.64:536.7

## ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАКРИЛАМИДА И 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Л. Б. ЯКИМЦОВА<sup>1+</sup>, Э. Т. КРУТЬКО<sup>2</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

*Радикальной полимеризацией в водном растворе синтезированы сополимеры метакриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с различным содержанием мономерных звеньев. Состав сополимеров определяли методом инфракрасной спектроскопии. Для получения впоследствии сополимера трехмерной структуры с оптимальными свойствами необходимо осуществить целенаправленный выбор соотношения исходных сомономеров в реакционной смеси.*

Цель работы — установить распределение звеньев метакриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в сополимере. Для достижения цели решена задача по определению относительных активностей мономеров методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдоша. Установлено, что произведение относительных активностей мономеров меньше единицы, что свидетельствует о статистическом характере распределения звеньев метакриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в сополимере. Показано, что относительные активности мономеров, рассчитанные разными методами, мало различаются. Относительная активность метакриламида (1,42 и 1,45) превышает относительную активность 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (0,17 и 0,19) приблизительно в 8 раз.

**Ключевые слова:** радикальная сополимеризация, метакриламид, 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия, относительная активность, метод Файнмана-Росса, метод Келена-Тюдоша.

## RELATIVE ACTIVITIES OF METHACRYLAMIDE AND 2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANE SODIUM SULFONATE IN THE RADICAL COPOLYMERIZATION REACTION

L. B. YAKIMTSOVA<sup>1+</sup>, E. T. KRUTKO<sup>2</sup><sup>1</sup>Belarusian State University, Nezavisimosti Ave, 4, 220030, Minsk, Belarus<sup>2</sup>Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

*Copolymers (CPs) of methacrylamide (MMA) and 2-acrylamido-2-methylpropane sodium sulfonate (Na-AMPS) with different contents of monomer units were synthesized by radical polymerization in an aqueous solution. The composition of CPs was determined with infrared spectroscopy. It is necessary to make a purposeful choice of the ratio of the initial comonomers in the reaction mixture to subsequently obtain a three-dimensional structure CP with optimal properties.*

*The aim of the work is distribution determining of the MAA and Na-AMPS units in the CP.*

*The problem of determining the relative activities of monomers by the Fineman-Ross method and Kelen-Tüdös method has been solved to achieve this goal. It was found that the product of the relative activities of monomers is less than one which indicates the statistical nature of the MAA units and Na-AMPS units*

<sup>1</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: yakimtsova@bsu.by

*distribution in the CP. It is shown that the relative activities of monomers calculated with different methods differ little. The relative activity of MAA (1.42 and 1.45) exceeds the relative activity of Na-AMPS (0.17 and 0.19) by approximately 8 times.*

**Keywords:** radical copolymerization, methacrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropane sodium sulfonate, relative monomer activity, Finemann-Ross method, Kelen-Tüdös method.

## Введение

Сополимеры (СП) 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСНа) находят разнообразное применение, определяемое их химическим строением, молекулярной массой, соотношением и распределением звеньев сомономеров в макромолекуле, конфигурацией полимерной цепи. Радикальной сополимеризацией АМПСНа и N-винилпирролидона в различных средах получены линейные СП для адгезионных и антистатических покрытий, стабилизаторов суспензий каолина [1]. Синтезированные по механизму радикальной полимеризации в водных, водно-солевых и водно-органических растворах СП акриламида с АМПСНа и другими солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты, а также их комплексы с поливиниловым спиртом и формальдегидом, могут применяться в качестве адгезионно-активных покрытий на подложках из промышленных полимеров и пропиточных составов для бумаги [2]. Сшиванием линейных сополимеров акриламида и АМПСНа солями поливалентных металлов получают полизелектролитные гидрогели, используемые в нефтедобывающей промышленности в технологиях ограничения водопритоков в нефтяных пластах [3]. Синтезированы СП АМПСНа с солями акриловой [4–5] и метакриловой кислот [6] и установлена возможность формирования гидрогелей за счет взаимодействия водных растворов сополимеров АМПСНа с раствором ацетата хрома под действием повышенной температуры, моделирующей пластовые температуры.

Другой способ получения спицких СП АМПСНа заключается в совместной полимеризации мономеров в водном растворе в присутствии сшивающего агента. Синтезированные таким образом полизелектролитные гидрогели находят применение в медицине в качестве мембран и носителей лекарственных соединений, используются в сельском хозяйстве для структурирования почв и инкустации семян сельскохозяйственных культур [7]. Набухание полизелектролитных гидрогелей определяется не только степенью поперечного спшивания, но также соотношением и порядком чередования в СП ионогенных звеньев АМПСНа и неионогенных звеньев, какими являются звенья акриламида и метакриламида (МАА). Поскольку определить распределение звеньев в спицком сополимере не представляется возможным, целесообразно в аналогичных условиях синтезировать линейный сополимер в отсутствие сшивающего агента и по произведению относительных активностей мономеров установить характер чередова-

ния звеньев.

В работе [8] опубликованы данные о составе линейного СП МАА и АМПСНа при разном соотношении мономеров, впервые синтезированного методом радикальной полимеризации. Однако распределение звеньев МАА и АМПСНа в сополимере установлено не было. Величины относительной активности мономеров  $r_1$  и  $r_2$  в литературе отсутствуют, тогда как их знание позволяет осуществить выбор соотношения исходных сомономеров в реакционной смеси, чтобы впоследствии получить сополимер трехмерной структуры с оптимальными свойствами.

Цель работы — установить распределение звеньев МАА и АМПСНа в сополимере 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия, полученном методом радикальной полимеризации в водном растворе.

Для достижения цели необходимо определить относительные активности МАА и АМПСНа в реакции радикальной сополимеризации методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдоша.

## Материалы и методы исследования

Условия синтеза гомо- и сополимеров МАА и АМПСНа, а также методика определения состава СП с помощью ИК-спектроскопии подробно изложены в [8]. Для синтеза СП МАА и АМПСНа использовали метакриламид с содержанием основного вещества 98,0% («Sigma-Aldrich», США), очищенный перекристаллизацией из этилацетата и представляющий собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 111 °C. Для получения АМПСНа 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту с содержанием основного вещества 98,0% («Alfa Aesar», США) и температурой плавления 185 °C нейтрализовали гидроксидом натрия квалификации «ч.д.а.» по ГОСТ 4328 без предварительной очистки. Инициатором полимеризации служила окислительно-восстановительная система, состоящая из персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Персульфат аммония очищали перекристаллизацией из водного раствора при температуре 40–45 °C и сушили при комнатной температуре и пониженном давлении в вакуум-эксикаторе. Сульфит натрия («Гомельский химический завод», Беларусь) использовали без дополнительной очистки.

Для определения относительной активности мономеров (констант сополимеризации) использовали образцы сополимеров МАА и АМПСНа, полученных при соотношении мономеров 1:4, 3:7, 1:1, 7:3. Состав СП при степени конверсии мономеров 3–5 % определяли методом ИК-спектроскопии с помощью

спектрометра «Bruker Alpha» с приставкой «Platinum-ATR» («Bruker», Германия). Мольная доля звеньев МАА в СП этих образцов составляла соответственно 0,42; 0,55; 0,68; 0,80 [8].

Относительные активности мономеров оценивали по методу Файнмана-Росса [9] с использованием уравнения (1), согласно которому преобразованное уравнение состава сополимера имеет вид:

$$\left(\frac{F_2}{F_1}-1\right)\frac{f_1}{f_2} = r_2 - r_1 \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}, \quad (1)$$

где  $F_1$  и  $F_2$ , мол. дол. — содержание звеньев МАА и АМПСНа в СП;  $f_1$  и  $f_2$ , мол. дол. — содержание мономеров МАА и АМПСНа в исходной мономерной смеси;  $r_1$  — относительная активность МАА;  $r_2$  — относительная активность АМПСНа.

Относительные активности мономеров определяли также по методу Келена-Тюдоша, основанному на линеаризации уравнения состава сополимера с учетом степени разброса экспериментальных данных с помощью фактора  $\alpha$  [10]. По уравнениям (2), (3), (4) рассчитывали величины  $\alpha$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  и согласно уравнению (5) строили график зависимости  $\eta$  от  $\zeta$ . Для определения  $r_1$  находили по графику соответствующее значение ординаты при  $\zeta = 1$ . Величину  $r_2$  определяли по значению ординаты при  $\zeta = 0$ .

$$\alpha = \sqrt{\frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \cdot \frac{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}}}, \quad (2)$$

$$\xi = \frac{\left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} : \left( \alpha + \frac{\left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right), \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right) \left( \left( \frac{[m_1]}{[m_2]} \right) - 1 \right)}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} : \left( \alpha + \frac{\left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2}{\frac{[m_1]}{[m_2]}} \right), \quad (4)$$

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi), \quad (5)$$

где  $[M_1]$  и  $[M_2]$ , мол. дол. — содержание мономеров МАА и АМПСНа в исходной мономерной смеси;  $[m_1]$  и  $[m_2]$ , мол. дол. — содержание звеньев  $M_1$  (МАА) и  $M_2$  (АМПСНа) в СП.

## Результаты и их обсуждение

Структурная формула синтезированных сополимеров показана на рис. 1.

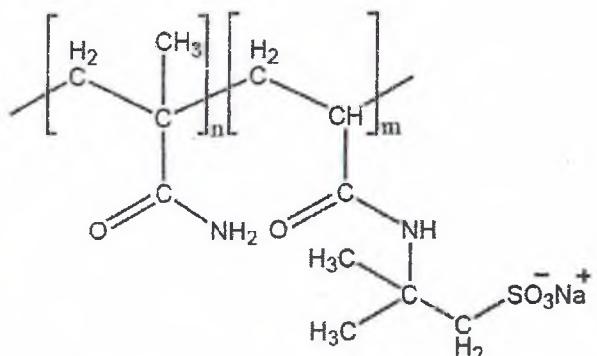


Рисунок 1 — Структурная формула сополимера МАА и АМПСNa [8]  
 Fig. 1 — Structural formula of the CP of MAA and Na-AMPS [8]

В табл. 1 представлены данные по составу мономерной смеси ( $f_1$  и  $f_2$ ) и сополимеров ( $F_1$  и  $F_2$ ), а также рассчитанные по методу Файнмана-Росса относительные активности МАА и АМПСНа.

Данные о составе СП, относительной активности мономеров, а также рассчитанные величины для их нахождения по методу Келена-Тюдоша, приведены в табл. 2.

На рис. 2, *a* приведена линейная зависимость, согласно которой отрезок, отсекаемый по оси ординат, дает величину относительной активности АМПСNa  $r_2$ , а угловой коэффициент прямой — величину относительной активности МАА  $r_1$  по методу Файнмана-Росса.

На рис. 2, б представлена линейная зависимость, позволяющая определить относительную активность АМПСНа  $r_2$  по значению ординаты при  $\zeta = 0$ , когда уравнение (5) преобразуется к виду  $\eta = -r_2/a$ . Соответственно  $r_2 = -a \cdot \eta$ . При  $\zeta = 1$  уравнение (5) превращается в равенство  $\eta = r_1$ .

Относительная активность МАА  $r_1$ , определенная по методу Файнмана-Росса, равна 1,42, по методу Кеплена-Тюдоша — 1,45. Относительная активность

Таблица 1 — Зависимость содержания звеньев МАА и АМПСNa в СП от содержания МАА и АМПСNa в исходной мономерной смеси для определения относительной активности мономеров по методу Файмана-Росса

Table 1 — Dependence of the content of MAA and Na-AMPS units in CP on the content of MAA and Na-AMPS in the initial monomer mixture for determining the relative activity of monomers by the Finemann-Ross method

$f_1$ , мол.дол.	$f_2$ , мол.дол.	$F_1$ , мол.дол.	$F_2$ , мол.дол.	$(f_1/f_2)^2 \cdot (F_2/F_1)$	$(F_2/F_1 - 1) \cdot (f_1/f_2)$	$r_1$	$r_2$
0,2	0,8	0,42	0,58	0,086	0,095	$1,42 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,03$
0,3	0,7	0,55	0,45	0,150	-0,078		
0,5	0,5	0,68	0,32	0,471	-0,529		
0,7	0,3	0,80	0,20	1,361	-1,750		

Таблица 2 — Зависимость содержания звеньев МАА и АМПСНа в СП от содержания МАА и АМПСНа в исходной мономерной смеси для определения относительной активности мономеров по методу Келена-Тюдоша  
Table 2 — Dependence of the content of MAA and Na-AMPS units in CP from the content of MAA and Na-AMPS in the initial monomer mixture for determining the relative activity of monomers by the Kelen-Tüdös method

$[M_1]$ , мол.дол.	$[M_2]$ , мол.дол.	$[m_1]$ , мол.дол.	$[m_2]$ , мол.дол.	$\xi$	$\eta$	$\alpha$	$r_1$	$r_2$
0,2	0,8	0,42	0,58	0,20	-0,22	0,34	$1,45 \pm 0,19$	$0,19 \pm 0,10$
0,3	0,7	0,55	0,45	0,30	0,16			
0,5	0,5	0,68	0,32	0,58	0,65			
0,7	0,3	0,80	0,20	0,80	1,03			

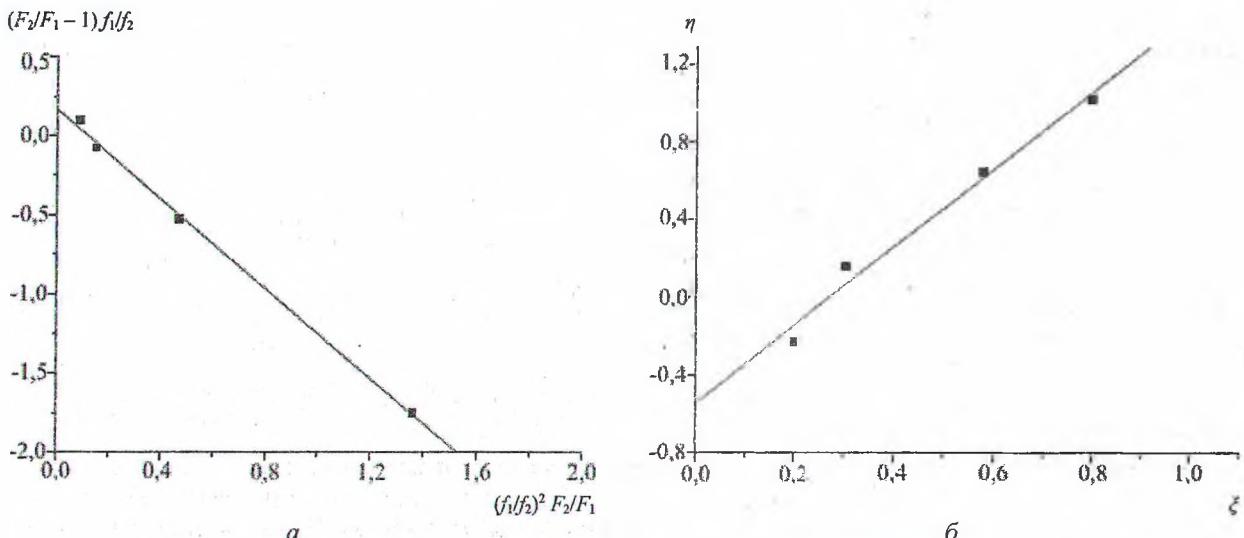


Рисунок 2 — Зависимости параметров для расчета относительной активности МАА ( $r_1$ ) и АМПСНа ( $r_2$ ) методом Файнмана-Росса (а) и Келена-Тюдоша (б)  
Fig. 2 — Dependences of parameters for calculating the relative activity of MAA ( $r_1$ ) and Na-AMPS ( $r_2$ ) by the Finemann-Ross method (a) and Kelen-Tüdös method (b)

АМПСНа  $r_2$  составляет 0,17 и 0,19 соответственно. Полученные результаты хорошо соотносятся с данными работы [2], где в реакции радикальной сополимеризации в воде относительная активность акриламида  $r_1 = 1,31$ , АМПСНа  $r_2 = 0,11$ . Значения  $r_1 > r_2$  свидетельствуют о большей реакционной способности МАА при сополимеризации по сравнению с АМПСНа.

## Выводы

Таким образом, установлено, что распределение звеньев метакриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в сополимере имеет статистический характер, о чем свидетельствует произведение относительной активности мономеров  $r_1$  и  $r_2$ , величина которого меньше единицы. Значения относительной активности метакриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в реакции радикальной сополимеризации в водном растворе определены двумя методами — Файнмана-Росса и Келена-Тюдоша. Показано, что относительные активности мономеров, рассчитанные разными методами, различаются незначительно. Относительная активность метакриламида (1,42 и 1,45) превышает относительную активность 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (0,17 и 0,19) приблизительно в 8 раз.

## Обозначения

АМПСНа — 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия; МАА — метакриламид; СП — сополимер;  $F_1$  и  $[m_1]$ , мол. дол. — содержание звеньев метакриламида в сополимере;  $F_2$  и  $[m_2]$ , мол. дол. — содержание звеньев 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в сополимере;  $f_1$  и  $[M_1]$ , мол. дол. — содержание метакриламида в исходной мономерной смеси;  $f_2$  и  $[M_2]$ , мол. дол. — содержание 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в исходной мономерной смеси;  $r_1$  — относительная активность метакриламида;  $r_2$  — относительная активность 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия.

## Литература

- Желонкина Т. А. Радикальная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с N-винилпирролидоном в различных средах : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.06. Казань, 2008. 19 с.
- Антонович О. А. Радикальная сополимеризация акриламида с солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатов в различных средах : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.06. Казань, 2005. 18 с.
- Koohi A. D., Seftie M. V., Ghalam A. Z., Moghadam A. M., Sabet S. Z. Rheological characteristics of sulphonated polyacrylamide/chromium triacetate hydrogels designed for water shut-off // Iranian Polymer Journal, 2010, vol. 19, no 10, pp. 757-770.
- Куренков А. В. Радикальная сополимеризация 2-

акриламида-2-метилпропан-сульфоната натрия с акрилатом натрия в растворах : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.06. Казань, 2011. 17 с.

5. Якимцова Л. Б., Шейпак Т. М. Твердофазная сополимеризация 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия и акрилата натрия // Вестник БГУ. Сер. 2: Химия. Биология. География. 2016. № 3. С. 29–35.
6. Якимцова Л. Б., Киевская Д. В. Определение констант сополимеризации метакрилата натрия и 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2018. № 1. С. 76–82.
7. Газинежад М. Б. Получение гидрогелей на основе сополимеров акриламида пероксидным сшиванием и методом фронтальной полимеризации : автореф. дис. канд. хим. наук : 02.00.06. Минск, 2016. 23 с.
8. Якимцова Л. Б., Бочко А. П. Сополимеризация метакриламида и 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия в водном растворе // Полимерные материалы и технологии. 2019. Т. 5, № 2. С. 46–52.
9. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения : учебник для вузов. Н. Новгород : Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского ; М. : Академия, 2003. 368 с.
10. Дерябина Г. И. Сополимеризация : учеб. пособие. Самара : Самарский университет, 2013. 48 с.

## References

1. Zhelonkina T. A. Radikal'naya sopolimerizatsiya 2-akril-amido-2-metilpropansul'fonata natriya s N-vinil-pirrolidonom v razlichnykh sredakh. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Radical copolymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate with N-vinylpyrrolidone in various media. PhD. chem. sci. diss. abstract]. Kazan', 2008. 19 p.
2. Antonovich O. A. Radikal'naya sopolimerizatsiya akrilamida s solyami 2-akrilamido-2-metilpropansul'fokisloty v razlichnykh sredakh. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Radical copolymerization of acrylamide with salts of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid in various media. PhD chem. sci. diss. abstract]. Kazan', 2005. 18 p.
3. Koohi A. D., Seftie M. V., Ghalam A. Z., Moghadam A. M., Sa-  
bet S. Z. Rheological characteristics of sulphonated polyacrylamide/chromium triacetate hydrogels designed for water shut-off. *Iranian Polymer Journal*, 2010, vol. 19, no 10, pp. 757–770.
4. Kurenkov A. V. Radikal'naya sopolimerizatsiya 2-akrilamido-2-metilpropan-sul'fonata natriya s akrilatom natriya v rastvorakh. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Radical copolymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate with sodium acrylate in solutions. PhD chem. sci. diss. abstract]. Kazan', 2011. 17 p.
5. Yakimtsova L. B., Sheypak T. M. Tverdofaznaya sopolimerizatsiya 2-akrilamido-2-metilpropansul'fonata natriya i akrilata natriya [Solid-phase copolymerization of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate and sodium acrylate]. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya* [Bulletin of the Belarusian State University. Series 2. Chemistry. Biology. Geography], 2016, no. 3, pp. 29–35.
6. Yakimtsova L. B., Kievitskaya D. V. Opredelenie konstant sopolimerizatsii metakrilata natriya i 2-akrilamido-2-metilpropansul'fonata natriya [Determination of copolymerization constants of sodium methacrylate and sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate]. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* [Journal of the Belarusian State University. Chemistry], 2018, no. 1, pp. 76–82.
7. Gazinezhad M. B. Poluchenie gidrogeley na osnove sopolimerov akrilamida peroksidnym sshivaniem i metodom frontal'noy polimerizatsii. Avtoref. diss. kand. khim. nauk [Preparation of hydrogels based on copolymers of acrylamide via persulfate cross-linking and frontal copolymerization methods. PhD chem. sci. diss. abstract]. Minsk, 2016. 23 p.
8. Yakimtsova L. B., Bochko A. P. Sopolimerizatsiya metakrilamida i 2-akrilamido-2-metilpropansul'fonata natriya v vodnom rastvore [Copolymerization of methacrylamide and sodium sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate in aqueous solution]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2019, vol. 5, no. 2, pp. 46–52.
9. Semchikov Yu. D. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High-molecular compounds]. N. Novgorod : Nizhegorodskiy gosudarstvennyy universitet im. N. I. Lobachevskogo Publ. ; M. : Akademiya Publ., 2003. 368 p.
10. Deryabina G. I. Sopolimerizatsiya [Copolymerization]. Samara : Samarskiy universitet Publ., 2013. 48 p.

Поступила в редакцию 03.02.2022

© Л. Б. Якимцова, Э. Т. Крутько, 2022