

УДК 541.64:542.952/954:54—124

ОБ ОСОБЕННОСТИХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ИОНОГЕННЫХ МОНОМЕРОВ

В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев

Введение

Непрерывное и очень быстрое расширение областей применения синтетических полиэлектролитов в самых разнообразных отраслях, начиная от техники и кончая медициной, естественно, стимулирует все больший интерес к проблеме синтеза и механизма образования этого класса полимерных соединений. Один из путей получения полиэлектролитов, вероятно, наиболее распространенный,— радикальная полимеризация и сополимеризация ионогенных мономеров, содержащих кратные углерод-углеродные связи.

Поэтому задача получения полиэлектролита нужного состава, строения и заданного молекулярного веса сводится, в первую очередь, к управлению радикальной полимеризацией и сополимеризацией ионогенных мономеров и выяснению различных факторов, влияющих на эффективную реакционную способность этих веществ в реакциях радикального присоединения, на кинетику и механизм осуществления основных элементарных стадий полимеризационных процессов, протекающих с их участием.

Основные научные положения, на которых базируется современная классическая теория радикальной полимеризации, были детально развиты и строго проверены лишь для относительно узкого круга мономеров и применительно к условиям, в которых число факторов, влияющих на реакционную способность, сводится к минимуму. По-существу, все аспекты классической теории применительно к реакции роста цепи ограничиваются лишь учетом внутримолекулярного взаимодействия функциональной группы мономера (радикала) с его кратной связью (неспаренным электроном).

Исследования последних лет (см., например, [1, 2]) убедительно показали недостаточность такого подхода и продемонстрировали широкие возможности направленного влияния среды (в частности, комплексообразования с участием мономеров и радикалов) на все элементарные стадии радикального синтеза макромолекул. Последнее должно быть в особенности справедливо для мономеров с ионогенными заместителями. Легкие переходы между неионизованными состояниями, характеризующимися различной полярностью, из неионизованных в различные виды ионизованных состояний (ионные пары разной степени сольватации, свободные ионы) сопровождаются, во-первых, существенным изменением электронной структуры заместителей и, следовательно, их непосредственного влияния на реакционные центры (внутримолекулярный эффект) и, во-вторых, что не менее важно, существенным изменением межмолекулярного и межионного взаимодействия реагирующих частиц. Все это не может не сказать самым кардинальным образом на кинетике и механизме полимеризации.

В данной статье суммированы результаты исследований по полимеризации ионогенных мономеров, главным образом тех, что в последние годы систематически проводились в Институте нефтехимического синтеза им.

А. В. Топчиева. Таким образом, выбор экспериментального материала для обсуждения сделан в значительной мере субъективно. Вместе с тем на основании этого материала предпринята попытка обратить внимание читателя на некоторые важные аспекты проблемы в целом, которые могут иметь общее значение.

Эффекты, связанные с состоянием растущих макрорадикалов

Известно, что физико-химические свойства и характеристики макромолекул полиэлектролитов в растворах весьма чувствительны к изменению природы и состава растворителя. По сравнению с обычными неионогенными

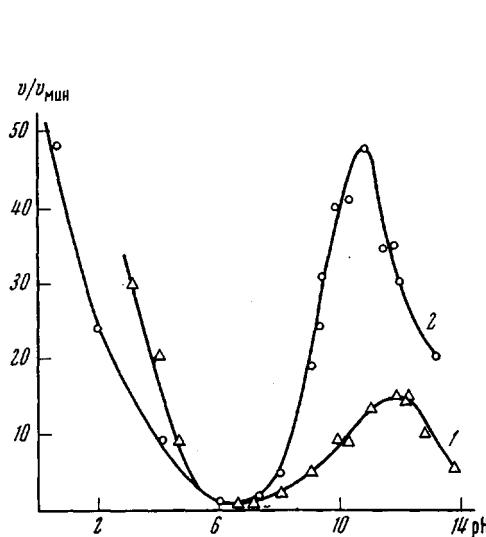


Рис. 1

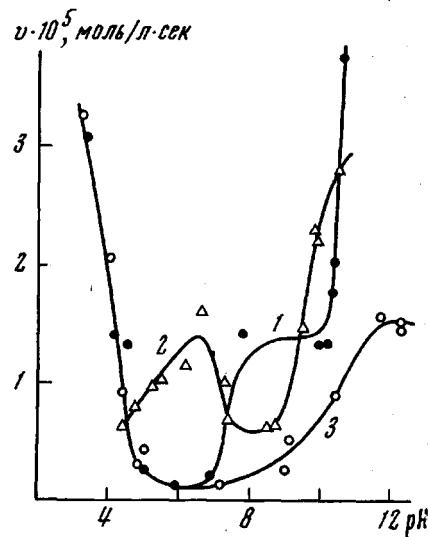


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $v / v_{\text{мин}}$ при полимеризации МАК (1) и АК (2) от pH реакционных растворов, созданных добавлением NaOH, при 60°. $v_{\text{мин}} \cdot 10^5$ МАК = 0,115 моль/л·сек; [МАК] = 0,92 моль/л; [ДАК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1); $v_{\text{мин}} \cdot 10^5$ АК = 0,43 моль/л·сек; [АК] = 1,2 моль/л; [ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК от pH реакционных растворов, созданных добавлением ИБА (1), ЭДА (2), NaOH (3), при 60°; [МАК] = 0,92; [ДАК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

ми полимерами в случае полиэлектролитов появляется целая гамма дополнительных факторов (диссоциация, специфическое и неспецифическое связывание ионов, электростатические и гидрофобные взаимодействия и т. п.), которые могут резко влиять на состояние полиэлектролита в растворе. Поскольку макрорадикалы, образующиеся в ходе полимеризации мономеров с ионогенными функциональными группами, отличаются от неактивных макромолекул полиэлектролита только наличием свободных валентностей на концах, их состояние в растворе в такой же мере подвержено влиянию этих факторов. Концевое звено, несущее свободную валентность, является частью растущего клубка и, несомненно, подвержено влиянию своего микроскружения. Отсюда естественно ожидать непосредственной связи между физико-химическим состоянием макрорадикала и его эффективной реакционной способностью. Ниже рассмотрены примеры такого рода явлений.

Влияние ионных пар на концах макрорадикалов. Изучение кинетики радикальной полимеризации метакриловой (МАК) и акриловой (АК) кислот в водных растворах показало, что зависимости начальной скорости полимеризации от pH немонотонны и носят весьма специфический характер.

На рис. 1 приведена зависимость относительной скорости полимеризации (v / v_{\min}) МАК и АК от pH, созданного добавлением NaOH. В исследованном интервале pH в обоих случаях обнаруживается половинный порядок реакции по концентрации инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), первый порядок по концентрации мономера — в случае МАК, и полуторный порядок — в случае АК. Ранее Медведев с сотр. [3] также наблюдали полуторный порядок реакции по концентрации мономера при полимеризации АК в водных растворах. Существенно подчеркнуть, что половинный порядок по инициатору свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей в изученных системах.

Скорости полимеризации и молекулярные веса образующихся полимеров резко падают с возрастанием pH и принимают минимальное значение в интервале pH = 6—7. Этот результат находится в соответствии с литературными данными [4—6] и, по всей вероятности, связан с увеличением содержания в системе метакрилат-аниона (pK_a МАК = 4,32) и соответственно акрилат-аниона (pK_a АК = 4,2), присоединение которых к макрорадикалам в этих условиях затруднено по сравнению с присоединением неионизованного мономера. Образующаяся поликислота при таких значениях pH практически не ионизована (pK_a полиметакриловой кислоты (ПМАК) = 7,0; pK_a полиакриловой кислоты (ПАК) = 6,4), т. е. реакцию роста цепи ведут незаряженные макрорадикалы.

При дальнейшем увеличении pH наблюдается значительное возрастание скорости полимеризации и молекулярных весов образующихся полимеров (в области pH = 7—12 для МАК и 7—11 для АК) [7]. Последнее можно было бы объяснить уменьшением константы скорости обрыва цепей из-за электростатического отталкивания теперь уже заряженных макрорадикалов. Если это предположение верно, то увеличение ионной силы реакционных растворов путем добавления низкомолекулярных солей должно было бы приводить к увеличению константы скорости квадратичного обрыва, т. е. к замедлению полимеризации (увеличение ионной силы, в общем случае, способствует столкновениям одноименно заряженных частиц). Однако оказалось, что при введении в реакционную систему солей (NaCl, KCl) скорости реакции и величины молекулярных весов образующихся полимеров (ПМАК или ПАК) в указанном интервале pH, при неизменных скоростях инициирования, напротив, заметно возрастают. Последнее обстоятельство и привело нас некоторое время назад к гипотезе о кинетической роли ионных пар при полимеризации ионогенных мономеров [7, 8], которая в дальнейшем позволила предсказать и объяснить с единых позиций целый ряд экспериментальных фактов.

Было предположено, что отмеченное возрастание скорости полимеризации является результатом увеличения локальной концентрации ионов Na^+ вблизи ионизованных радикалов роста. Хорошо известно, что макромолекулы поликислот способны связывать катионы в водных растворах [9, 10]. Тогда, в частности, и концы растущих радикалов могут представлять собой в большей или в меньшей степени разделенные ионные пары. Электростатическое отталкивание при сближении мономерных анионов с одноименно заряженными радикалами в актах роста цепи будет нивелироваться, если ионогенные группы на концах растущих цепей включены в состав таких ионных пар. Последнее должно привести к увеличению вероятности продолжения цепи.

Правдоподобность этой гипотезы подтверждается опытами, в которых повышение концентрации ионов натрия при фиксированной концентрации мономера и фиксированном pH = 10 сопровождалось увеличением скорости полимеризации МАК. При достаточно высокой концентрации ионов натрия скорость полимеризации достигала предельного значения. Характерно, что при pH = 5, т. е. в условиях, когда макромолекулы не ионизованы, добавление низкомолекулярных солей не влияет на скорость полимеризации.

Изучение кинетики полимеризации МАК ($\text{pH} = 9,5$) в присутствии CH_3COONa , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, KCl , MgCl_2 , BaCl_2 показало, что наибольший эффект ускорения при одинаковой ионной силе раствора вызывают ионы Na^+ и K^+ . Таким образом, природа вводимой соли (природа катиона) определяет ее способность влиять на скорость рассматриваемого процесса. Обнаруженные различия в кинетике полимеризации МАК в присутствии различных солей, по-видимому, связаны с различной способностью соответствующих катионов образовывать ионные пары на концах отрицательно заряженных макрорадикалов. Возвращаясь к рис. 1, следует отметить

Таблица 1

Скорость распада ДАК при 50° в водных растворах МАК
при различных значениях pH , созданных различными
нейтрализующими агентами

Нейтрализующий агент	pH	Константа скорости распада $K_{\text{рас}} \cdot 10^4$, мин^{-1}	Нейтрализующий агент	pH	Константа скорости распада $K_{\text{рас}} \cdot 10^4$, мин^{-1}
—	3,1	8,0	NaOH	12,0	7,6
Пиридин	4,0	7,5	ЭДА	6,6	7,6
NaOH	5,6	7,6	»	10,5	8,0
»	6,0	7,5	ИБА	10,2	8,2
»	8,5	7,6			

также, что более резкое возрастание скорости полимеризации АК в щелочной области pH по сравнению с МАК может свидетельствовать о большем сродстве ионизированных радикалов ПАК к ионам натрия.

Особый интерес представляет использование в рассматриваемой реакции в качестве нейтрализующих агентов аминов, основность и строение которых можно широко варьировать.

В качестве нейтрализующих агентов были испробованы изобутиламин (ИБА), этилендиамин (ЭДА), гидроокись аммония и триэтиламин (ТЭА). Прежде чем обсуждать результаты изучения кинетики полимеризации МАК и АК, укажем, что полимеризация МАК в присутствии выбранных аминов не происходит в отсутствие радикального инициатора и полностью ингибируется эффективными ингибиторами радикальной полимеризации. Половинный порядок реакции по концентрации инициатора и первый порядок по концентрации мономера соблюдаются во всем исследованном интервале значений pH . Специальными опытами было показано, что скорость распада используемого инициатора не зависит от природы нейтрализующего агента и в исследованном интервале значений pH реакционных растворов практически постоянна (табл. 1) *.

Характерной особенностью поведения АК в водных растворах, в отличие от МАК, является ее относительно высокая способность к присоединению первичных и вторичных органических аминов по реакции Михаэля. Поэтому в качестве нейтрализующих агентов при полимеризации АК в водных растворах были выбраны ТЭА и гидроокись аммония. В их растворах в исследованном интервале pH также наблюдается половинный порядок полимеризации АК по концентрации инициатора и, как и в щелочных растворах, полуторный порядок по концентрации мономера.

Во всех изученных случаях полимеризации МАК и АК в водных растворах начальные скорости полимеризации и величины молекулярных весов образующихся полимеров с изменением pH реакционного раствора изменяются симбатно друг другу.

* Данные Т. М. Карапутадзе, Д. А. Топчиева, В. А. Кабанова.

На рис. 2 приведена обнаруженная Поповым и др. [11] зависимость начальной скорости полимеризации МАК от pH, созданного ИБА, ЭДА и NaOH. В области pH = 2–5 природа нейтрализующего агента, как видно, практически не влияет на скорость полимеризации. В области pH = 5–8 для системы, содержащей ЭДА ($pK_{a_1} = 6,98$; $pK_{a_2} = 9,98$), на-

блюдается максимум скорости при pH = 6,6, когда макрорадикалы еще преимущественно не ионизованы. Это, по-видимому, является результатом образования ассоциатов неионизованных карбоксильных групп

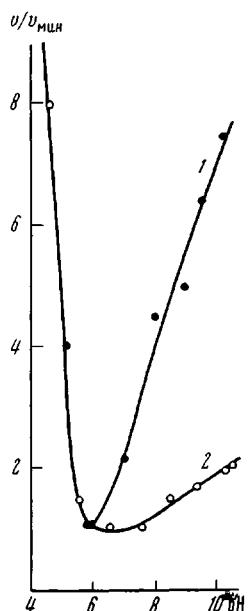


Рис. 3

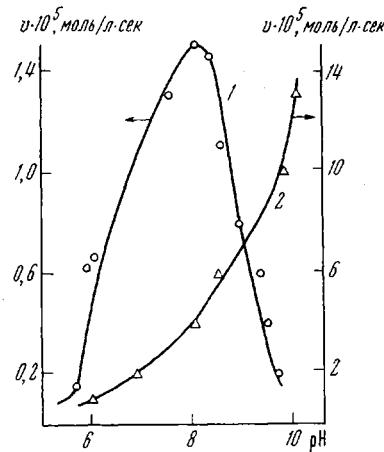
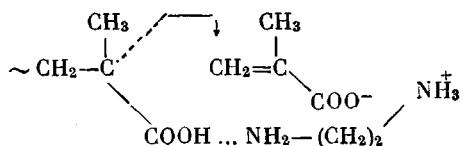


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $v / v_{\text{мин}}$ при полимеризации МАК (1) и АК (2) от pH реакционных растворов, созданных ТЭА при 60°. $v_{\text{мин}} \cdot 10^5$ МАК = 0,4 моль/л·сек; [МАК] = 0,92; [ДАК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1); $v_{\text{мин}} \cdot 10^5$ АК = 0,46 моль/л·сек; [АК] = 1,2; [ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2)

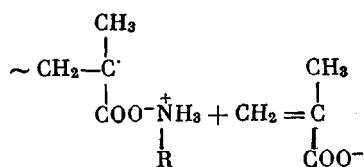
Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК (1) и АК (2) от pH реакционных растворов, созданных добавлением NH₄OH при 60°. [МАК] = 0,92; [ДАК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1); [АК] = 1,2; [ДАК] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2)

на концах растущих макрорадикалов и неионизованных аминогрупп ЭДА, присутствующих в реакционных растворах в этих условиях. Переходное состояние в акте роста цепи в таком случае можно представить следующим образом:



Электростатическое притяжение протонированной аминогруппы ЭДА и метакрилат-аниона должно дополнительно способствовать присоединению метакрилат-аниона к активному центру, связанному водородной связью с ЭДА. В области pH = 6,8–7,5 вероятность образования таких ассоциатов уменьшается из-за ионизации ПМАК, что приводит к уменьшению скорости полимеризации. В щелочной области в присутствии ЭДА и ИБА ($pK_a = 10,43$) происходит более резкое возрастание скорости полимеризации МАК с ростом pH, чем в присутствии гидроокиси натрия. При pH > 7,5, когда макрорадикалы в основном ионизованы, по-видимому,

происходит образование ионных пар на концах растущих цепей с участием карбоксилатанионов макрорадикала и органических катионов



что, как и в случае катионов натрия, облегчает рост цепи. Образованию ионных пар при полимеризации МАК в водных растворах ЭДА и ИБА, по-видимому, дополнительно способствуют гидрофобные взаимодействия,

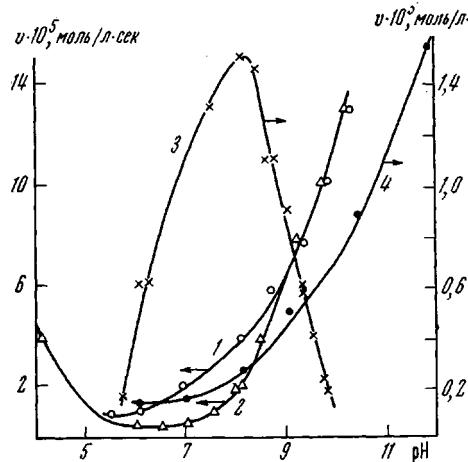


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации АК (1, 2) и МАК (3, 4) от pH, созданного добавлением NH₄OH (1,3) и NaOH (2,4) при 60°. [АК] = 1,2, [ДАК] = 5 · 10⁻³ моль/л; (1, 2) [МАК] = 0,92, [ДАК] = 5 · 10⁻⁴ моль/л (3, 4)

Рис. 6. Зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси. Сополимеризация МАК и N-ВП (1—3), МАК и АА (4, 5) в водных растворах

1, 5 — pH = 8; 2 — pH = 8 в 2 н. растворе NaCl; 3 — pH = 10; 4 — pH = 8 в 2 н. растворе NaCl. [M₁] + [M₂] = 2,7; [ДАК] = 1 · 10⁻² моль/л. M₁ — мольная доля МАК в мономерной смеси, m₁ — мольная доля МАК в сополимере

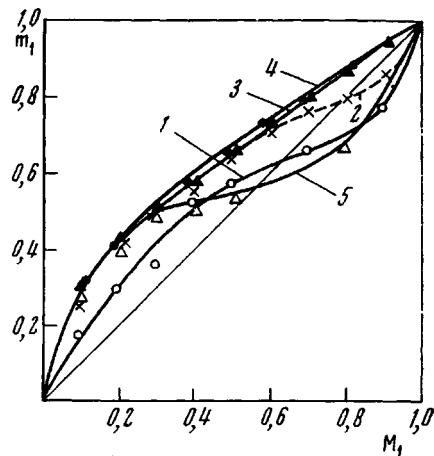


Рис. 6

стабилизирующие такие ионные пары. Гидрофобное взаимодействие ПМАК и триэтиламмония [20] (рис. 3), вероятно, также дополнительно стабилизирует ионные пары на концах растущих радикалов ПМАК, что и является причиной большего возрастания скоростей полимеризации МАК по сравнению с АК в щелочной области pH, созданных ТЭА. Если pH полимеризационных растворов создавать добавлением гидроокиси аммония, то в характере зависимостей скорости полимеризации АК и МАК от pH обнаруживается качественное различие. Как видно из рис. 4, при полимеризации АК с ростом pH скорость полимеризации, как и в случае гидроокиси натрия и ТЭА, возрастает. В то же время зависимость скорости полимеризации МАК от pH, созданного добавлением NH₄OH, носит экстремальный характер и характеризуется максимумом при pH = 8. Причины, обусловливающие это различие, будут обсуждены ниже.

На рис. 5 приведены зависимости скорости полимеризации АК и МАК от pH, созданного добавлением NH₄OH и NaOH. Некоторое различие в скоростях полимеризации АК в области pH = 6—9 в присутствии NaOH и NH₄OH, а именно, факт более заметного возрастания скорости полимеризации АК в растворах гидроокиси аммония, легко объясняется при

рассмотрении кривых титрования ПАК соответственно NaOH и NH_4OH . В первом случае эффективный $\text{pK}_a = 6,4$, при титровании же ПАК гидрокисью аммония $\text{pK}_a = 6,0$. Таким образом, специфическое связывание ионов аммония с акрилатационами растущих цепей становится возможным при меньших значениях pH . Результаты титрования ПМАК, NaOH и NH_4OH дают эффективные pK_a , соответственно равные 7,0 и 6,4. Здесь, как и в случае АК, разница в значениях pK_a отражает различие в скоростях полимеризации МАК в присутствии этих нейтрализующих агентов в области $\text{pH} = 6-8$.

Возрастание скорости полимеризации МАК и АК в щелочной области pH , рассмотренное выше, было объяснено ускорением одной из элементар-

Таблица 2

Эффективные константы сополимеризации МАК с N-ВП и АА
в водных растворах

Система	Среда	$r_1^{\text{эфф}}$	$r_2^{\text{эфф}}$
МАК — N-ВП	Водный раствор, $\text{pH} = 8$	$0,65 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$
	2 н. водный раствор NaCl , $\text{pH} = 8$	$0,900 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,03$
	Водный раствор, $\text{pH} = 10$	$1,4 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$
МАК — АА	Водный раствор, $\text{pH} = 8$	$0,25 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$
	2 н. водный раствор NaCl , $\text{pH} = 8$	$1,36 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,01$

ных реакций радикальной полимеризации — реакции роста цепи, вследствие образования ионных пар на концах растущих цепей. Прямую информацию о влиянии указанных электростатических взаимодействий на константы скоростей роста можно получить, изучая сополимеризацию ионогенных мономеров с другими мономерами при различных значениях pH , а также при фиксированном pH и различных значениях ионной силы растворов. При этом, конечно, желательно, чтобы реакционная способность второго сомономера и соответствующего ему радикала роста не менялась бы с изменением условий сополимеризации — в данном случае pH среды. Таким требованиям в исследованном интервале pH отвечает, например, N — винилпирролидон (N-ВП). Показано, что скорость полимеризации N-ВП не меняется с ростом pH от 7 до 10 и при добавлении NaCl .

На рис. 6 приведена зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации МАК и N-ВП *. Повышение pH , равно как и добавление соли, приводит к заметному обогащению сополимера звеньями МАК во всей исследованной области соотношений мономеров. В табл. 2 даны соответствующие значения рассчитанных эффективных констант сополимеризации $r_1^{\text{эфф}}$ и $r_2^{\text{эфф}}$. Значительное возрастание эффективной константы $r_1^{\text{эфф}}$ с увеличением pH и в 2н. растворе NaCl является, по всей вероятности, результатом увеличения константы скорости k_{11} , т. е. скорости присоединения метакрилат-аниона к «своему» радикалу с увеличением содержания ионов Na^+ . Эффективная константа $r_2^{\text{эфф}}$ не изменяется и остается равной $\sim 0,3$, что подтверждает неизменность реакционной способности N-ВП и его радикалов роста, а также метакрилат-аниона.

В качестве второго неионогенного сомономера был выбран акриламид (АА), скорости полимеризации которого в водных растворах при $\text{pH} = 8$ в присутствии и в отсутствие NaCl , как выяснилось, одинаковы. На рис. 6 приведены соответствующие кривые состава. Как и в случае системы МАК — N-ВП, в растворе NaCl происходит обогащение сополимера

* Данные Д. А. Топчиева, Р. З. Шакирова, Л. П. Калининой, В. А. Кабанова.

звеньями МАК. Значения эффективных констант сополимеризации приведены в табл. 2. Константа r_1^{eff} значительно возрастает, r_2^{eff} меняется мало.

Описанный выше пример модификации радикальной сополимеризации МАК с другими мономерами за счет изменения ионного окружения радикалов роста ПМАК весьма необычен: введение «модификатора» (ионов Na^+) в данном случае не влияет на реакционную способность обоих сомономеров. Изменение состава сополимеров по существу обусловлено изменением скорости одной из четырех элементарных реакций роста — присоединения ПМАК-радикалов к метакрилат-анионам. Именно поэтому, независимо от природы второго сомономера (полимеризации по двойной связи), в присутствии ионов Na^+ происходит обогащение цепей сополимера звеньями МАК. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что заметный вклад в наблюдаемое увеличение отношения элементарных констант $k_p / k_{\text{tr}}^{\text{eff}}$ с возрастанием pH или в растворе NaCl при радикальной полимеризации МАК в щелочных водных растворах вносит возрастание константы k_p , и, таким образом, подтверждают гипотезу ионных пар.

Еще один случай влияния ионных пар на кинетику радикальной полимеризации обнаружен в последнее время Зубовым и др. [12], которые изучали радикальную гомо- и сополимеризацию четвертичной соли МВП (1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (ДМВПМС)) в водно-метанольных смесях различного состава. Было показано, что с увеличением содержания воды в водно-метанольных растворах скорость полимеризации этого мономера уменьшается и достигает предельного значения при соотношении $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1$. При сополимеризации ДМВПМС с 2-метил-5-винилпиридином увеличение содержания воды в реакционных растворах приводит к уменьшению величин r_1^{eff} и r_2^{eff} . Особенно резко падает r_1^{eff} , т. е. относительная скорость реакции ДМВПМС со «своим» радикалом резко снижается. Авторы предположили, что в метаноле значительная часть ионогенных групп существует в виде ионных пар и объяснили обнаруженный эффект тем, что при увеличении содержания воды ионные пары диссоциируют, и электростатическое отталкивание пиридиниевых ядер мономера и радикала в переходном состоянии увеличивается. Увеличение ионной силы раствора при добавлении солей повышает концентрацию ионных пар и приводит к увеличению скорости полимеризации.

Как видно, наблюдаемые закономерности в принципе сходны с описанными выше для случая полимеризации МАК и АК.

Влияние ионных пар на строение образующихся полимеров. Электростатические взаимодействия ионизованных макрорадикалов и катионов в актах роста цепей при полимеризации ионогенных мономеров могут, по-видимому, влиять и на стереохимию радикального присоединения, т. е. на изомерный состав образующихся макромолекул. Для проверки этого предположения методом ЯМР высокого разрешения было изучено строение образцов ПМАК, полученных в широком интервале значений pH, заданных различными нейтрализующими агентами [13]. С этой целью дигидрованные продукты полимеризации МАК путем метилирования диазометаном превращали в ПМАК. Результаты количественной обработки спектров ЯМР соответствующих образцов ПМАК приведены на рис. 7. Следует отметить, что для всех полимерных образцов экспериментально найденный триадный состав подчиняется статистике Бернулли, т. е. критерий устойчивости ρ во всех случаях близок к единице. Доля синдиотактических триад, как видно, увеличивается с ростом pH среды, созданных как NaOH (последнее находится в соответствии с литературными данными [14]), так и другими нейтрализующими агентами. Однако характер возрастания неодинаков и свидетельствует о различном влиянии нейтрализующих агентов на структуру образующейся цепи. Наибольшее содержание синдиотактических триад в цепях ПМАК для всех нейтрализую-

щих агентов наблюдается в области $\text{pH} = 8-10$; в случае ИБА и NH_4OH оно достигает 80—85 %. Этот факт наглядно свидетельствует об определенном стереохимическом влиянии взаимодействий между карбоксилат-ионом и противоионом на конце цепи в акте роста.

На рис. 8 для сравнения приведены зависимости скорости полимеризации и содержания синдиотактических триад в соответствующих образцах ПМАК от концентрации NH_4OH в полимеризационной системе. С увеличением pH возрастание скорости происходит симбатно увеличению со-

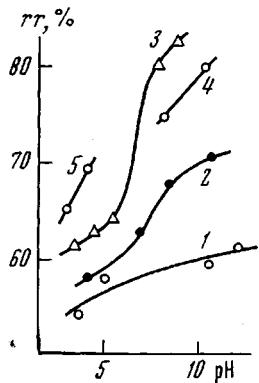


Рис. 7

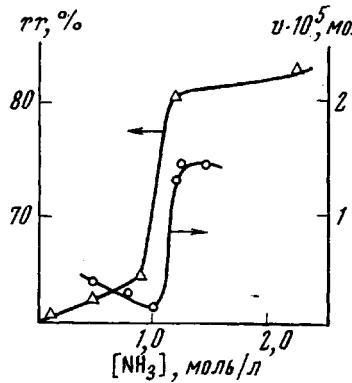


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость содержания синдиотактических триад rr в образцах ПМАК, полученных при различных pH среды, от величины pH , при котором они были получены

Нейтрализующий агент: 1 — NaOH , 2 — ЭДА, 3 — NH_4OH , 4 — ИБА, 5 — пиридин

Рис. 8. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК и содержания синдиотактических триад в образцах ПМАК от концентрации NH_3 при 60° . $[\text{МАК}] = 0,92$; $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

держания синдиотактических триад. Показательно, что в ряду нейтрализующих агентов: NaOH , ЭДА, ИБА при $\text{pH} > 10$ возрастание скорости полимеризации сопровождается увеличением содержания синдиотактических триад в цепях ПМАК.

Изучение конфигурационного состава цепей ПМАК, полученной в широком интервале pH в присутствии различных нейтрализующих агентов, показывает принципиальную возможность регулирования изомерного состава при радикальной полимеризации ионогенных мономеров. В отдельных случаях получаются полимеры практически регулярного строения.

В случае АК при значениях pH , соответствующих максимальной скорости полимеризации, т. е. в условиях, когда кинетический эффект образования ионных пар растущий радикал — противоион проявляется наиболее отчетливо, удается получить кристаллизующуюся ПАК.

Роль конформационного состояния макрорадикалов. Роль конформационных превращений при радикальной полимеризации МАК и АК была установлена измерением значения макроскопической вязкости в системах, моделирующих реакционные смеси на глубине превращения 10 % при различных значениях pH и сопоставлением результатов этих измерений с кинетическими данными*. На рис. 9 показаны значения η_{sp}/c водных растворов, полученных смешением ПМАК, МАК, NaOH и ПАК, АК, NaOH в заданных соотношениях. На этом же рисунке приведены зависимости скорости полимеризации МАК и АК от pH . При $\text{pH} > 5$ с ростом pH происходит увеличение гидродинамических размеров макромолекул, т. е. «разворачивание» цепей поликислот благодаря их ионизации. Максимально развернутое состояние макромолекул ПАК в реакционных системах

* Данные Т. М. Карапутадзе, Д. А. Топчиева, В. А. Кабанова.

достигается при $\text{pH} = 7,3$. В случае ПМАК это происходит при $\text{pH} = 8,5$. При более высоких значениях pH наблюдается падение приведенной вязкости модельных растворов, что соответствует «сворачиванию» полимерных цепей. Значение pH , при котором начинается сворачивание, точно совпадает со значением pH , соответствующим началу падения скорости полимеризации МАК и, соответственно, АК. Аналогичные эффекты проявляются и в системе ПМАК, МАК, NH_4OH , причем, в этом случае максимальному значению η_{ud}/c и максимальной скорости полимеризации соответствует $\text{pH} = 8$.

На рис. 10 представлены значения η_{ud}/c водных растворов, полученных смешением ПАК, АК, NH_4OH , а также ПМАК, МАК, ТЭА, и соответствующие зависимости начальных скоростей полимеризации от pH . Характерно, что падения скорости полимеризации с ростом pH не происходит. В этих случаях, как видно из рисунка, не происходит и сворачивания макромолекул поликислоты.

Теперь следует остановиться на вопросе о сворачивании макромолекул поликислот при высоких значениях pH , созданных добавлением NaOH . В растворах ПАК это наблюдается при $\text{pH} > 10,8$, ПМАК — при $\text{pH} > 12$. При этих значениях pH ПАК и соответственно ПМАК полностью ионизованы, поэтому последующее возрастание pH должно сказать только на величине ионной силы раствора. Естественно предположить, что указанное возрастание pH приводит к увеличению в растворе концентрации ионов Na^+ и при определенном содержании последних в объеме макромолекул электростатическое отталкивание ионизированных карбоксильных групп уменьшается настолько, что делает возможным существование менее вытянутых конформаций полимерных цепей. Если это верно, то при полимеризации АК и МАК при $\text{pH} = 11$ и соответственно $\text{pH} = 12$, добавление низкомолекулярной соли должно привести к падению значения η_{ud}/c реакционного раствора и, если эти процессы связаны между собой, одновременно к падению скорости полимеризации. Это действительно подтверждается экспериментально при проведении полимеризации АК и МАК в 2 н. растворе CH_3COONa . Приведенная вязкость реакционных растворов, как видно, резко уменьшается. Скорость полимеризации также значительно падает и становится равной скорости полимеризации АК и МАК, наблюдаемой при более высоких значениях pH в отсутствие добавленного электролита, т. е. приблизительно при той же концентрации Na^+ . Соответственно падает молекулярный вес образующихся полимеров.

Рассматривая возможные причины, приводящие к резкому падению скорости полимеризации при уменьшении линейных размеров цепей поликислот в области высоких pH , можно допустить в качестве одной из причин, что с увеличением компактности клубков макрорадикалов с ростом pH уменьшается эффективная локальная концентрация заряженных мономерных частиц в сфере растущей цепи.

Эффекты, связанные с комплексообразованием мономеров

Ряд особенностей полимеризации и сополимеризации ионогенных мономеров связан с изменением эффективной реакционной способности этих мономеров в комплексах, образованных с их участием.

Комплексообразование мономеров с нейтрализующим агентом. Влияние комплексообразования мономеров с нейтрализующими агентами обнаружено для ряда систем. Оно проявляется, в частности, при полимеризации МАК в водных растворах в интервале $\text{pH} = 2-6$, создаваемых пиридином ($\text{pK}_a = 5,19$) [15]. Рис. 11 иллюстрирует зависимость начальной скорости полимеризации МАК от pH , созданного пиридином. Резкое возрастание скорости наблюдается в области $\text{pH} = 3-4$. В этой области ни мономер, ни растущие цепи еще не ионизованы. Порядок реакции по инициатору при $\text{pH} = 3,8$ близок к 0,5. Полимеризация полностью ингибируется стабильными иминоксильными радикалами.

Предполагается, что возрастание скорости полимеризации МАК при $\text{pH} = 3-4$ обусловлено образованием донорно-акцепторного комплекса между ионизованным димером МАК (в котором система сопряженных связей играет роль донора электронов) и ионом пиридиния (акцептора электронов). В водных растворах димеры МАК, по-видимому, существуют в линейной форме и основная роль в их стабилизации принадлежит гидрофобным взаимодействием метильных групп. Существование подобных

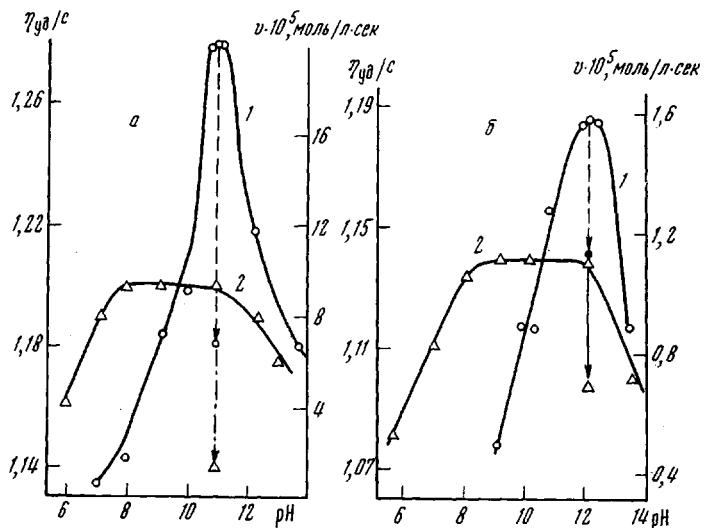
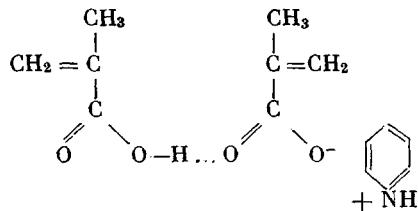


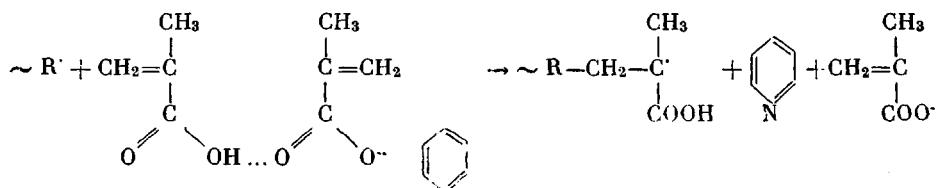
Рис. 9. Зависимость начальной скорости полимеризации АК (а) и МАК (б) (1) и η_{sp}/c раствора, полученного смешением ПАК, АК, NaOH (а) и ПМАК, МАК, NaOH (б) (2) от pH, созданного добавлением NaOH.

Значения η_{sp}/c измерены в растворах, моделирующих реакционные смеси на глубине превращения 10%. Пунктирной линией обозначено изменение скорости полимеризации и значения η_{sp}/c соответствующего модельного раствора при добавлении CH_3COONa .

димеров органических кислот в водных растворах показали Щерага и др. [16].



Такому комплексообразованию должно также способствовать неполярное взаимодействие димера и пиридиний-иона. В образовавшемся комплексе происходит перераспределение электронной плотности на двойных связях, которое приводит к химической активации димера. Тогда акт роста цепи можно представить следующим образом:



После присоединения молекулы мономера к растущей цепи комплекс разрушается и освободившийся ион пиридиния способен снова принимать участие в комплексовании с ионизированным димером МАК. Увеличение pH реакционной среды до значения 5–6 приводит к разрушению комплекса вследствие ионизации второй молекулы МАК, входящей в димер и, следовательно, распада димера. Поэтому скорость полимеризации в этих условиях резко падает. Для подтверждения предложенного объяснения были проведены дополнительные исследования. Обнаруженные при этом зако-

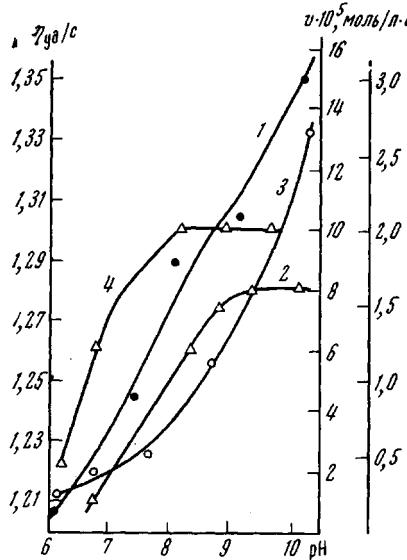


Рис. 10

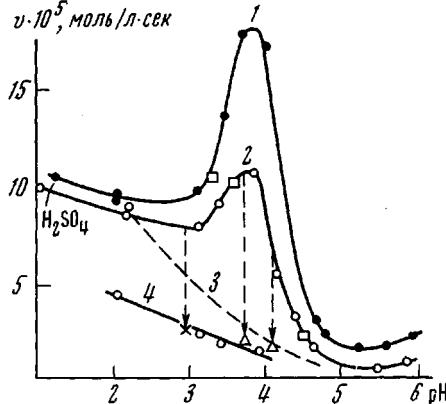


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК (1), АК (3) и η_{ud}/c модельного раствора, полученного смешением ПМАК, МАК, ТЭА (2); ПАК, АК и NH_4OH (4) от pH, созданного добавлением ТЭА (1, 2) и NH_4OH (3, 4)

Значения η_{ud}/c измерены в системах, моделирующих реакционные растворы на глубине превращения 10%

Рис. 11. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК от pH, созданного добавлением пиридиния при 60°; $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

1 — $[\text{МАК}] = 0,92$ моль/л; 2 — $0,46$ моль/л; 3 — pH создан добавлением NaOH , $[\text{МАК}] = 0,92$ моль/л; 4 — полимеризация акриловой кислоты, $[\text{АК}] = 0,46$ моль/л. Отдельные точки соответствуют кинетическим опытам с добавками: $[\text{МАК}] = 0,46$ моль/л + $[\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}] = 0,092$ моль/л, (□); $[\text{МАК}] = 0,46$ моль/л, полимеризация в растворах; $[\text{CH}_3\text{OH}] = 60\%$, (△); $[\text{МАК}] = 0,46$ моль/л, полимеризация в растворах; $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 17\%$, (×).

номерности сводятся к следующему: 1) максимальная скорость полимеризации при одинаковой концентрации пиридиния (0,23 мол. долей по отношению к МАК) для данной концентрации мономера наблюдается в области $\text{pH} = 3–4$ (pH создавали с помощью серной кислоты или гидроокиси натрия); 2) аналогичная зависимость скорости полимеризации от pH среды обнаруживается в присутствии четвертичной соли пиридиния и бромистого этила (катион $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}_5\text{H}_5$ также может выполнять роль акцептора электронов); 3) зависимость степени превращения от продолжительности полимеризации линейна вплоть до 60%-ной конверсии, что свидетельствует о регенерации активатора в ходе реакции; 4) максимум скорости полимеризации в интервале $\text{pH} = 3–4$ в присутствии пиридиний-иона не наблюдается при добавлении в исходные системы метилового спирта или небольшого количества уксусной кислоты, способных нарушать гидрофобные взаимодействия; 5) скорость полимеризации акриловой кислоты (гидрофобность которой, как известно, гораздо менее выражена по сравнению с МАК), в области $\text{pH} = 2–4$, создаваемых пиридином, меняется

так же, как и в случае добавления NaOH, уменьшаясь с возрастанием pH среды; б) кривые титрования водных растворов МАК пиридином, в отличие от АК, свидетельствуют о присутствии в них димера этой кислоты, pK_a которого меньше pK_a мономерной кислоты.

Резюмируя, можно заключить, что активация исследуемого процесса в присутствии пиридинина происходит в узкой области pH, как раз в той, где ионизованы пиридин и димер МАК. Гидрофобные взаимодействия

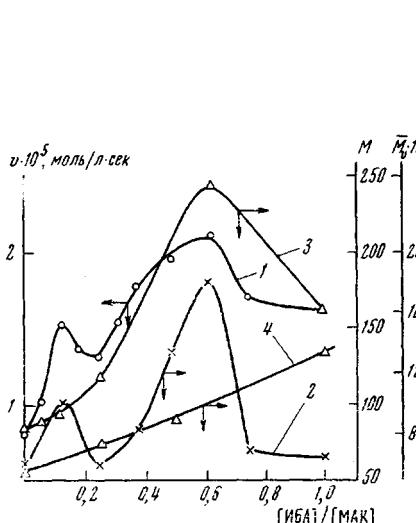


Рис. 12

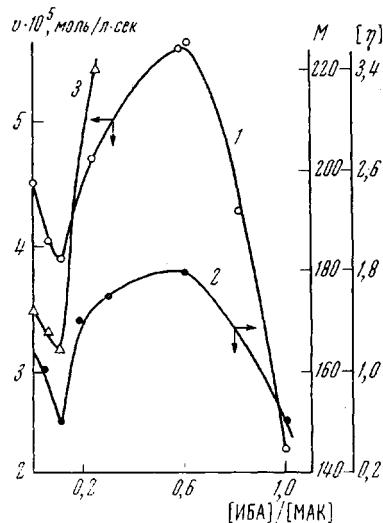


Рис. 13

Рис. 12. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксане (1), средневзвешенного молекулярного веса (M_w) соответствующих образцов ПМАК (2), кажущегося молекулярного веса частиц (M), присутствующих в растворах МАК и ИБА в диоксане (3), M , измеренного в растворах УК и ИБА в диоксане (4) от мольного отношения [ИБА] / [МАК] (1-3) и [ИБА] / [УК] (4) при 60°. [МАК] = 0,74; [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$; [УК] = 0,74 моль/л

Рис. 13. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в бензольных растворах (1), характеристической вязкости соответствующих образцов ПМАК (2), кажущегося молекулярного веса частиц, присутствующих в растворах МАК и ИБА в бензоле (3) от мольного отношения [ИБА] / [МАК] при 60°. [МАК] = 0,74; [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

играют существенную роль в стабилизации реакционноспособного комплекса. Ослабление гидрофобных взаимодействий путем добавления метилового спирта или уксусной кислоты, или в случае замены МАК акриловой кислотой, приводит к обычной зависимости скорости полимеризации от pH. Существенно также то, что присоединение мономера к растущей цепи сопровождается освобождением активаторов (иона пиридиния), который способен затем к образованию нового комплекса. Поэтому относительно небольшого количества пиридинина оказывается достаточно для активации процесса.

В относительно малополярных органических растворителях в отличие от водных растворов, взаимодействие мономерных кислот с нейтрализующими агентами не сопровождается образованием свободных ионов. В зависимости от природы взаимодействующих веществ и растворителя образуются либо водородные связи, либо, в предельных случаях, контактные ионные пары. Поэтому полимеризация ионогенных мономеров в таких условиях может характеризоваться специфическими чертами, определяемыми составом и строением «комплекса» мономера с нейтрализующим агентом. При исследовании кинетики радикальной полимеризации МАК в диоксановых и бензольных растворах изобутиламина обнаружен ряд

необычных закономерностей, которые связаны с особенностями строения и поведения комплексов мономера и амина *.

Скорость полимеризации МАК в диоксановых растворах, как видно из рис. 12, возрастает с увеличением концентрации ИБА в реакционном растворе и при мольном отношении ИБА/МАК = 0,6, т. е. еще до достижения эквимолярного соотношения амина и кислоты проходит через максимум. Введение ингибиторов радикальной полимеризации полностью

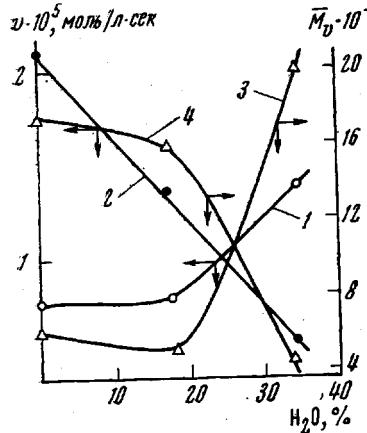


Рис. 14

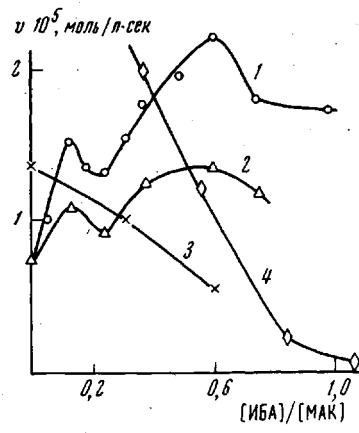


Рис. 15

Рис. 14. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК и средневязкостных молекулярных весов ПМАК в водно-диоксановых растворах от содержания воды при 60°; 1, 3 — в отсутствие ИБА; 2, 4 — при исходном мольном соотношении ИБА / МАК = 0,6. [МАК] = 0,74; [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 15. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК от мольного отношения [ИБА] / [МАК] для систем, растворителем в которых был диоксан (1), диоксан + 18% воды (2), диоксан + 34% воды (3). [МАК] = 0,74; [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 — то же водный раствор от отношения [ИБА] / [МАК]. [МАК] = 0,92, [ДАК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 60°

ингибирует реакцию. В отсутствие радикального инициатора (ДАК) полимеризация не происходит. Порядок реакции по инициатору близок к 0,5, а порядок по мономеру к единице при соотношении ИБА/МАК = 0,6. Определение скорости инициирования методом ингибирования показало, что она постоянна в исследованном интервале соотношений ИБА/МАК. Средневязкостный молекулярный вес образующейся ПМАК изменяется с возрастанием концентрации ИБА симбатно изменению скорости полимеризации (кривая 2). Для объяснения обнаруженных закономерностей важно иметь представление о характере взаимодействия мономера и амина в реакционной среде. О нем можно судить по результатам криоскопических измерений кажущегося молекулярного веса частиц, присутствующих в растворах МАК и ИБА в диоксане. Как видно из рис. 12 (кривая 3), в диоксановом растворе, не содержащем ИБА, МАК в основном существует в мономерной форме. Добавление ИБА приводит вначале к возрастанию кажущегося молекулярного веса растворенных частиц и при мольном соотношении ИБА/МАК = 0,6 измеренный молекулярный вес (235) близок к молекулярному весу комплекса $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ (245). Дальнейшее увеличение содержания ИБА ведет к падению кажущегося молекулярного веса растворенных частиц. При эквимолярном соотношении МАК и ИБА найденный молекулярный вес 160 соответствует комплексу $\text{МАК} \cdot \text{ИБА}$ состава 1 : 1. Интересно отметить, что в растворах уксусной кислоты (УК) в диоксане рис. 12 (кривая 4) происходит монотонное возрас-

* Данные Р. З. Шакирова, Д. А. Топчиева, Л. П. Калининой, В. А. Кабанова.

тание кажущегося молекулярного веса с увеличением содержания ИБА. При эквимолярном соотношении УК и ИБА измеренный молекулярный вес 136 соответствует комплексу УК·ИБА состава 1 : 1 ($M = 133$), т. е. комплекс $(УК)_2 \cdot ИБА$ не образуется.

Теперь для объяснения наблюдаемой экстремальной зависимости скорости полимеризации от концентрации ИБА достаточно допустить, что комплекс $(МАК)_2 \cdot ИБА$ полимеризуется с большей скоростью, чем свободная МАК и чем эквимолярный комплекс МАК·ИБА.

Аналогичным образом можно объяснить и данные, полученные нами при изучении кинетики полимеризации МАК в бензольных растворах ИБА. (В этом случае, как и в диоксановых растворах, соблюдаются обычные закономерности радикальной полимеризации.)

На рис. 13 показана зависимость начальной скорости полимеризации МАК и молекулярных весов образующихся полимеров от мольного отношения ИБА/МАК в бензольных растворах. Максимальная скорость полимеризации также соответствует мольному соотношению ИБА/МАК = 0,6, т. е. комплексу $(МАК)_2 \cdot ИБА$. В бензольных растворах, в отличие от диоксановых, в отсутствие ИБА молекулы МАК находятся в виде димеров (циклических). Это следует из полученных нами криоскопических (кривая 3), а также литературных данных [17]. Надо полагать, что димер $(МАК)_2$ полимеризуется медленнее чем комплекс $(МАК)_2 \cdot ИБА$. К сожалению, определение молекулярных весов в бензольных растворах МАК и ИБА криоскопическим методом при соотношении ИБА/МАК > 0,3 затруднено из-за выпадения соли из раствора до замерзания растворителя.

Не исключено, что наличие дополнительного максимума скорости полимеризации МАК в диоксане при соотношении ИБА/МАК = 0,13 связано с конформационными изменениями в макрорадикалах ПМАК в этой области концентраций амина.

Естественно ожидать, что нарушение условий стабильности быстро полимеризующегося комплекса $(МАК)_2 \cdot ИБА$ и его распад должен приводить к падению скорости полимеризации.

Для проверки была исследована кинетика полимеризации МАК в присутствии ИБА в водно-диоксановых растворах с различным содержанием воды, способной нарушать контактные взаимодействия МАК и ИБА за счет гидратации. Ранее Сметс с сотр. [18] показали, что скорость полимеризации МАК в отсутствие аминов возрастает при переходе от диоксановых к водно-диоксановым растворам по мере увеличения содержания воды, что согласуется с данными, полученными в настоящей работе. На рис. 14 приведена зависимость начальной скорости полимеризации МАК и значений средневязкостных молекулярных весов полученных образцов ПМАК от содержания воды в растворах. Видно, что v и \bar{M}_v практически не меняются с увеличением содержания воды вплоть до 18 об. %, но затем при больших концентрациях воды заметно возрастают. Иначе обстоит дело в системе, содержащей ИБА (ИБА/МАК = 0,6). В этом случае добавление воды приводит к падению v и \bar{M}_v ПМАК (рис. 14). Одна из возможных причин — разрушение комплекса $(МАК)_2 \cdot ИБА$. Разбавление реакционных растворов водой при эквимолярном содержании ИБА и МАК также приводит к падению скорости полимеризации МАК, т. е., по всей вероятности, происходит разрушение эквимолярного комплекса, сопровождающееся ионизацией МАК. Выше было отмечено, что ионизация МАК в водном растворе также приводит к аналогичному эффекту.

Данные о влиянии разбавления диоксановых растворов МАК водой на кинетику полимеризации МАК в присутствии ИБА суммированы на рис. 15. Видно, что при содержании 18% воды (кривая 2) зависимость начальной скорости полимеризации МАК от соотношения ИБА/МАК еще сохраняет экстремальный характер, однако скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации ИБА заметно слабее, чем в чистом диоксане. В растворах МАК, содержащих 34% воды, происходит монотон-

ное падение скорости полимеризации с возрастанием концентрации ИБА во всем исследованном интервале (кривая 3). То же самое наблюдается и в водных растворах МАК в присутствии ИБА (кривая 4).

Если высказанные выше соображения об изменении реакционной способности МАК при образовании ее комплексов с ИБА справедливы, то эти же факторы должны проявиться и при сополимеризации МАК с другими мономерами в присутствии ИБА.

Их влияние, действительно, обнаруживается при сополимеризации МАК со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА) в присутствии ИБА в диоксановых и водно-диоксановых растворах. В обоих случаях добавление ИБА до отношения ИБА/МАК = 0,6 приводит к обогащению сополимеров звеньями МАК во всем интервале соотношений мономеров. В обоих случаях возрастает эффективная константа $r_1^{\text{эф}}$ и уменьшается $r_2^{\text{эф}}$ (табл. 3). Специальными опытами показано, что ИБА не влияет на кинетику гомополимеризации MMA и Ст в диоксановых растворах. Поэтому изменение эффективных констант сополимеризации естественно связать с увеличением констант элементарных реакций роста k_{11} и k_{21} . Увеличение содержания ИБА (вплоть до отношения ИБА/МАК = 0,6) приводит к обогащению образующегося сополимера звеньями МАК. Максимальное содержание МАК в сополимере соответствует мольному отношению ИБА/МАК = 0,6 (т. е. комплексу $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$), при котором, как было показано выше, наблюдается максимальная скорость полимеризации. Добавление к исходному раствору воды ведет к кривой состава, которая в пределах ошибок опыта совпадает с кривой состава при сополимеризации МАК и MMA в отсутствие ИБА.

При дальнейшем возрастании отношения ИБА/МАК до 1, т. е. в условиях существования комплекса МАК·ИБА состава 1 : 1, происходит падение константы $r_1^{\text{эф}}$ и рост $r_2^{\text{эф}}$ как для пары МАК-Ст, так и при сополимеризации МАК и MMA. При сополимеризации МАК и Ст, а также МАК и MMA в бензольных растворах в обоих случаях также наблюдается обогащение сополимеров звеньями МАК при изменении отношения МАК/ИБА от 1 до 0,6 (табл. 3).

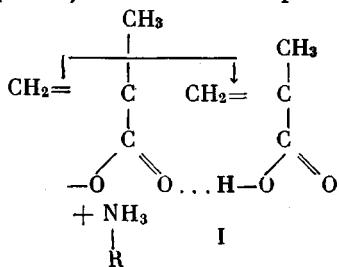
Таким образом, данные о сополимеризации подтверждают справедливость высказанных выше соображений, объясняющих особенности кинетики радикальной полимеризации МАК в диоксановых и бензольных растворах в присутствии ИБА.

Таблица 3

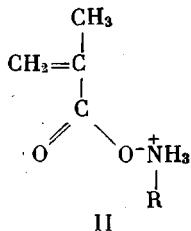
Эффективные константы сополимеризации МАК со Ст и MMA в диоксановых и бензольных растворах ИБА

Система	Среда	ИБА/МАК	$r_1^{\text{эф}}$	$r_2^{\text{эф}}$
МАК-Ст	Диоксан	—	$0,17 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$
	»	0,6	$0,25 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,04$
	»	1,0	$0,17 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$
МАК-MMA	»	—	$0,35 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,02$
	»	0,31	$0,5 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,02$
	»	0,6	$0,75 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,04$
	»	0,84	$0,4 \pm 0,08$	$0,5 \pm 0,1$
	»	1,0	$0,12 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,05$
	+ 34% H ₂ O	0,6	$0,32 \pm 0,07$	$1,10 \pm 0,08$
	Бензол	0,6	$0,85 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,04$
МАК-Ст	»	1,0	$0,12 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,05$
	»	0,6	$0,3 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,02$
»	»	1,0	$0,1 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,04$

В заключение настоящего раздела рассмотрим возможный механизм роста цепи при полимеризации МАК в диоксановых и бензольных растворах в присутствии ИБА. Естественно предположить, что быстро полимеризующийся комплекс $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ имеет строение



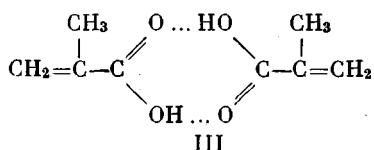
а комплекс МАК·ИБА



Тогда одна из молекул МАК, связанная с амином, может быть донором по отношению к другой, и частичный перенос электронов с одной π -системы на другую дополнительно стабилизирует комплекс I.

С последним допущением согласуется факт отсутствия комплекса $(\text{УК})_2 \cdot \text{ИБА}$ в диоксане, отмеченный выше. Возможная причина повышения скорости полимеризации комплекса I — присоединение сразу двух молекул МАК, входящих в его состав в растущему радикалу практически в результате одного соударения. Данные, полученные при сополимеризации МАК с MMA и Ст, а именно факт обогащения сополимера звеньями МАК в присутствии ИБА ($\text{ИБА}/\text{МАК} = 0,6$), независимо от природы (поляризации по двойной связи) сомономера, свидетельствуют в пользу этой возможности.

В случае обычного димера МАК

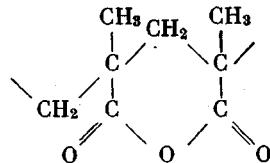


последнее, по-видимому, исключено из-за удаленности реагирующих двойных связей.

Можно предположить, что наблюдаемое падение скорости полимеризации МАК в бензольных растворах при малом содержании ИБА до отношения $\text{ИБА}/\text{МАК} = 0,13$, объясняется тем, что добавление к бензольному раствору МАК молекул ИБА приводит к разрушению димера МАК III. В дальнейшем с ростом содержания ИБА увеличивается вероятность образования комплекса I и поэтому скорость полимеризации возрастает.

Если предполагаемый механизм полимеризации комплекса $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ справедлив, то сополимеры МАК с другими мономерами, образующиеся в условиях существования этого комплекса, должны быть обогащены двойными последовательностями звеньев МАК — МАК по сравнению с обычными сополимерами того же состава. Эти последовательности можно идентифицировать благодаря их способности к внутримолекулярной циклизации при повышенной температуре с образованием циклических

ангидридов



Для проверки этих соображений были синтезированы два сополимера МАК со Ст состава 30%—70% — один в присутствии ИБА/МАК = 0,6, другой в отсутствие ИБА. В ИК-спектрах исходных пленок сополимеров полоса при 1695 см^{-1} соответствует валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$ несвязанных карбоксильных групп. Были сняты ИК-спектры тех же пленок сополимеров, подвергнутых термообработке при 175° в течение 3,5 час. В спектре образца, полученного в присутствии ИБА, уменьшается интенсивность полосы при 1695 см^{-1} и появляются новые полосы при 1750 и 1795 см^{-1} . Это указывает на уменьшение содержания несвязанных карбоксильных групп и появление циклических (ангидридных) структур в звеньях сополимеров.

Последний результат подтверждает высказанную гипотезу, которая была использована для объяснения совокупности экспериментальных данных, приведенных выше.

Были изучены также особенности полимеризации МАК в присутствии пиридинина в диоксановых растворах

На рис. 16 приведена зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксане от соотношения $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{МАК}$. Начальные участки кинетических кривых линейны. Поэтому падение скорости полимеризации МАК с возрастанием содержания пиридинина в реакционных растворах вряд ли можно связать с его ингибирующим (или замедляющим) действием на радикальные процессы, тем более, что добавление пиридинина не изменяет скорости полимеризации MMA в диоксановых растворах.

При полимеризации МАК в диоксановых растворах в присутствии пиридинина (при соотношении $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{МАК} = 1$) соблюдаются обычные закономерности радикальной полимеризации: обнаруживается первый порядок скорости реакции по концентрации мономера и половинный порядок по концентрации инициатора (ДАК); реакция не происходит в отсутствие инициатора и полностью ингибируется эффективными инги-

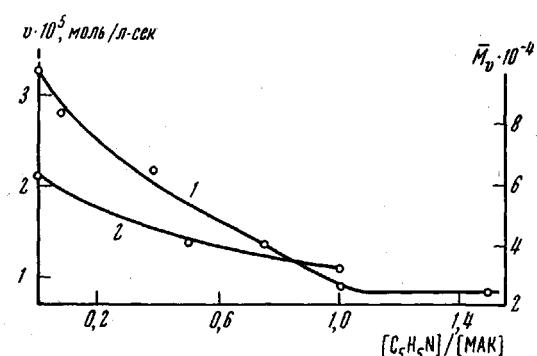


Рис. 16. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК (1) и M_n , соответствующих полимеров (2) от исходного мольного отношения $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}] / [\text{МАК}]$ в диоксановых растворах при 60° . $[\text{МАК}] = 1,5 \text{ моль/л}$, $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$

биторами радикальной полимеризации. Падение скорости полимеризации с ростом содержания пиридинина происходит до соотношения $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{МАК} = 1$ и затем скорость остается постоянной при дальнейшем возрастании этого соотношения. Симметрично скорости полимеризации изменяется молекулярный вес соответствующих образцов ПМАК (кривая 2). В результате криоскопических измерений в диоксановых растворах МАК и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ при их эквимолярном содержании найдено, что кажущийся молекулярный вес

растворенных частиц равен 163 и соответствует комплексу $C_5H_5N \cdot MAK$ состава 1 : 1. Было изучено влияние пиридина на сополимеризацию MAK с MMA и Ст в диоксановых растворах. Для пары разнополярных сомономеров MAK — Ст добавление пиридина не сопровождается изменением состава сополимеров. Однако при сополимеризации MAK с однополярным сомономером — MMA в присутствии пиридина наблюдается обогащение сополимера звеньями MAK при всех исходных мольных соотношениях мономеров (рис. 17).

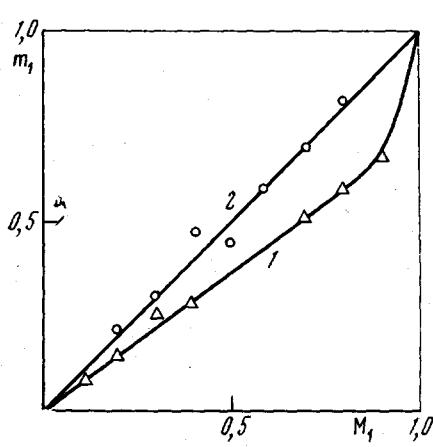


Рис. 17

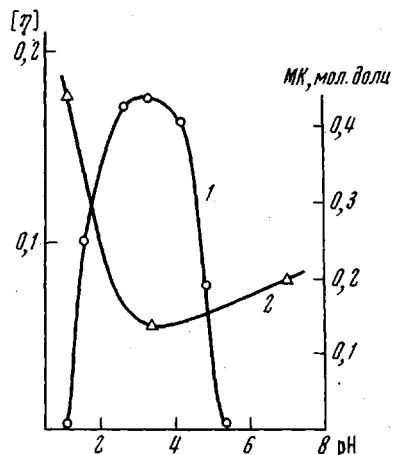


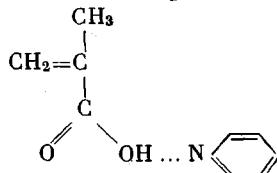
Рис. 18

Рис. 17. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации MAK и MMA в диоксановых растворах при 60°. $[MAK] + [MMA] = 2$; $[DAK] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 1 — сополимер получен в отсутствие C_5H_5N , 2 — исходное мольное отношение $C_5H_5N/MAK = 1$

Рис. 18. Зависимость мольной доли звеньев MK в сополимере (1) и характеристической вязкости соответствующих сополимеров (2) от pH реакционных растворов, созданных добавлением NaOH при 60°. $[MAK] = [MK] = 0,48$, $[DAK] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Сопоставляя поведение MAK в присутствии пиридина в реакциях полимеризации и сополимеризации в диоксановых растворах можно сделать вывод о том, что в данном случае справедливо рассмотрение наблюдавшихся эффектов в рамках теории «классической радикальной реакционноспособности». Их можно объяснить возрастанием фактора резонансной стабилизации в комплексе $MAK \cdot C_5H_5N$ по сравнению с мономерной MAK.

Из данных ИК-спектроскопических исследований для растворов MAK и C_5H_5N в диоксане следует, что этот комплекс образован посредством водородной связи. Его строение можно представить следующим образом:

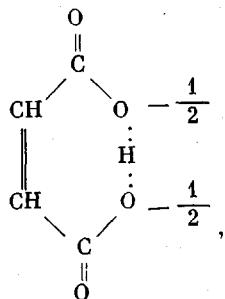


Образование комплексов мономеров при сополимеризации *. Результаты изучения радикальной сополимеризации MAK и малеиновой кислоты (МК) в водных растворах свидетельствуют о существенном влиянии комплексования между определенными формами ионогенных мономеров на состав сополимера.

Оказалось (рис. 18), что сополимеризация с заметной скоростью проходит лишь в довольно узком и резко ограниченном интервале значений

* Данные Д. А. Топчиева, Р. З. Шакирова, Л. В. Штырлиной, И. К. Чудаковой, В. А. Кабанова.

pH = 1,5–4,8. При других значениях pH наблюдается только гомополимеризация МАК. Для сополимеров, полученных при pH = 3–4, характерна тенденция к чередованию звеньев. Состав сополимеров, полученных при pH = 3,5, не зависит от состава исходной мономерной смеси (рис. 19). Совокупность полученных результатов невозможно объяснить без привлечения представлений о специфическом взаимодействии сополимеризующихся частиц. Для их интерпретации проследим за тем, как меняется состояние мономеров с изменением pH среды. В соответствии с известными из литературы значениями констант ионизации МК ($pK_{a_1} = 1,92$ и $pK_{a_2} = 6,23$) при pH = 4 половина всех карбоксильных групп МК ионизирована. При pH = 1,2 МАК не ионизирована, а при pH = 6 практически полностью ионизирована. Можно предположить, что между малеинат-моноанионом и неионизированной МАК происходит образование комплекса. Максимальному содержанию комплекса в соответствии со значениями констант ионизации сомономеров должен отвечать интервал pH = 3–4. Ранее Кардвел и др. [19] показали, что при ионизации МК по первой ступени образующийся малеинат-моноанион имеет плоскостную структуру



причем система сопряжения благоприятствует симметричному связыванию внутреннего протона с атомами кислорода двух карбоксильных групп.

Возрастание pH до 4 приводит к практически полной ионизации МК по первой ступени, т. е. максимальному содержанию плоскостной формы МК. При дальнейшем увеличении pH ионизация МАК препятствует обра-

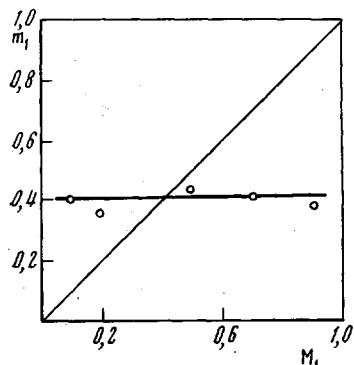


Рис. 19

Рис. 19. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации МК и МАК в водных растворах при pH = 3,5. $[\text{МК}] + [\text{МАК}] = 0,96$ [ДАК] = $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 60°

Рис. 20. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксановых растворах от исходного мольного отношения $[\text{Амин}] / [\text{МАК}]$. $[\text{МАК}] = 0,74$; [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°

Используемые амины: 1 — амин D (1,2,3,4,4a, 9, 10, 10a-октагидро-7-изопропил-1-фенантренметиламин); 2 — α-брюцин; 3 — ИБА; 4 — пиридин

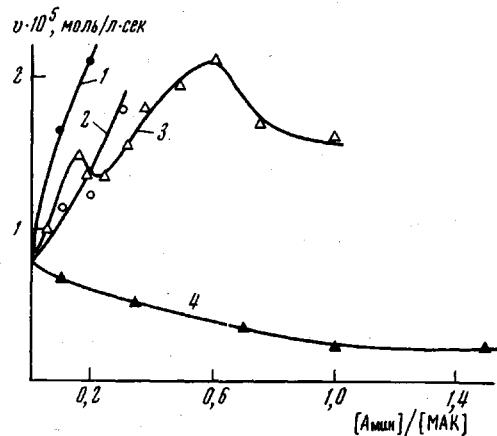


Рис. 20

зованию комплекса из-за электростатического отталкивания метакрилат-и малеинат-анионов.

Потенциометрическое титрование водного раствора МК и МАК (1 : 1) позволило обнаружить на кривой титрования четыре области. Первая область была отнесена к титрованию первой карбоксильной группы в молекуле МК, вторая — к титрованию комплекса между малеинат-моноанио-

Таблица 4

Изомерный состав макромолекул ПМАК, образующихся при полимеризации МАК в диоксановых растворах аминов

Мольное соотношение амин/МАК	Доля и: о-триад, m	Доля гетеротриад, mr	Доля синдиотриад, rr	Критерий устойчивости, ρ
Амин отсутствует	0,04	0,36	0,60	0,95
Пиридин/МАК = 1	0,05	0,29	0,66	1,03
ИБА/МАК = 0,37	0,09	0,44	0,47	0,97
α -Бруцин/МАК = 0,12	0,05	0,28	0,67	1,08
Амин Д/МАК = 0,125	0,04	0,33	0,63	0,97

ном и неионизированной МАК ($pK_a = 3,82$), третья — к титрованию МАК, четвертая — к титрованию второй карбоксильной группы в молекуле МК. Полимеризация комплекса как единого целого не является, по-видимому, причиной образования чередующегося сополимера. Несколько заниженное (по сравнению с ожидаемым 0,5) мольное содержание звеньев МК в сополимерах, полученных при $pH = 3-4$, является результатом внутренней циклизации звеньев МК в сополимере. Наличие ангидридных циклических группировок в макромолекулах сополимеров подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Таким образом, закономерности сополимеризации МК и МАК могут быть объяснены с учетом комплексообразования между определенными формами сомономеров, содержание которых в растворе зависит от pH реакционной среды.

Влияние комплексообразования мономеров на строение

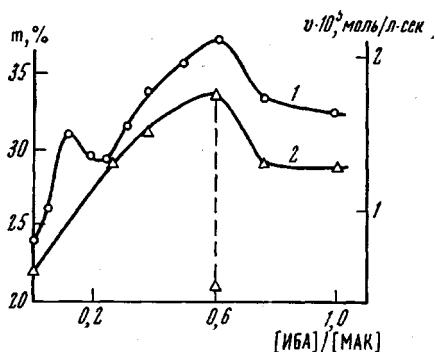


Рис. 21

Рис. 21. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксановых растворах (1) и содержания мезо-диад в цепях ПМАК (2) от мольного отношения [ИБА] / [МАК]. Пунктир — изменение содержания мезо-диад в образующихся цепях ПМАК при добавлении к реакционным растворам воды (34%)

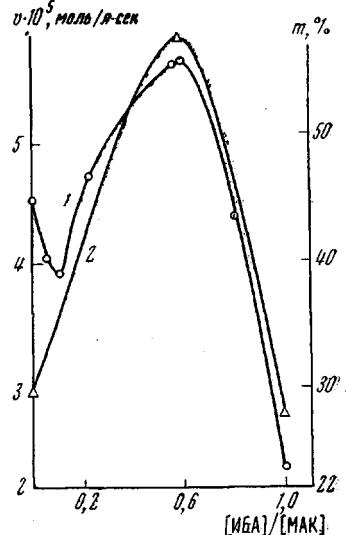


Рис. 22

Рис. 22. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в бензольных растворах (1) и содержания мезо-диад в цепях ПМАК (2) от мольного отношения [ИБА] / [МАК]

образующихся макромолекул *. На рис. 20 представлена зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксановых растворах в присутствии различных аминов от мольного отношения амин/МАК. Как видно, природа используемого амина, а следовательно, и природа его комплекса с МАК специфически влияют на эти зависимости.

Таблица 5

Изомерный состав цепей ПМАК при полимеризации МАК в диоксановых и бензольных растворах ИБА

Раствори-тель	Мольное отношение ИБА/МАК	Триады			Диады		ρ	Тетрады					
		<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>	<i>m</i>	<i>r</i>		<i>mmm</i>	<i>mrm</i>	<i>mmr</i>	<i>rnr</i>	<i>mrr</i>	<i>rrr</i>
Диоксан	0	0,04	0,36	0,60	0,22	0,78	0,95	0,01	0,04	0,07	0,13	0,27	0,48
	0,24	0,08	0,42	0,50	0,29	0,71	1,0	0,02	0,06	0,12	0,14	0,29	0,36
	0,37	0,09	0,44	0,47	0,31	0,69	0,97	0,03	0,07	0,13	0,14	0,29	0,33
	0,60	0,11	0,43	0,46	0,34	0,66	1,05	0,04	0,08	0,15	0,15	0,29	0,29
	1,00	0,09	0,41	0,50	0,29	0,71	1,05	0,02	0,06	0,12	0,14	0,29	0,36
	0,6 + 34% H ₂ O	0,06	0,30	0,64	0,21	0,79	1,1	0,01	0,03	0,06	0,13	0,26	0,49
Бензол	0	0,1	0,4	0,5	0,3	0,7	1,05	0,03	0,06	0,13	0,15	0,29	0,34
	0,6	0,3	0,55	0,15	0,58	0,42	0,9	0,2	0,14	0,28	0,10	0,21	0,08
	1,0	0,13	0,33	0,54	0,29	0,71	1,3	0,03	0,06	0,12	0,15	0,29	0,35

В этой связи представляло интерес исследовать изомерный состав макромолекул ПМАК, образующихся в присутствии различных аминов. Результаты планиметрического обсчета спектров ЯМР образцов полиметилметакрилата, полученных из соответствующих образцов ПМАК приведены в табл. 4. Во всех случаях очевидна применимость схемы Бернулли к процессу роста цепи. За исключением систем, содержащих ИБА, добавление аминов приводит лишь к небольшому изменению изомерного состава макромолекул ПМАК. Наблюдается лишь некоторое возрастание доли синдиотактических триад. Это в общем понятно, так как для того, чтобы оказывать заметное воздействие на стереохимию переходного состояния в актах роста цепи при радикальной полимеризации, необходимо, как было показано выше, создание особых условий, обеспечивающих специфичность взаимодействия активных центров с молекулами мономера.

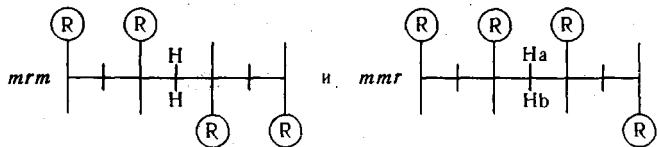
Существенное изменение изомерного состава цепей ПМАК обнаруживается только при полимеризации МАК в диоксановых растворах ИБА (табл. 5). Характерно, что с возрастанием отношения ИБА/МАК увеличивается вероятность мезоприсоединения мономерных звеньев. Зависимость содержания мезо-диад, как и зависимость скорости полимеризации, носит экстремальный характер (рис. 21). Наибольшее содержание мезо-диад наблюдается при соотношении ИБА/МАК = 0,6, т. е. в условиях полимеризации парного комплекса. При добавлении воды изомерный состав образующихся макромолекул совпадает с изомерным составом цепей ПМАК, полученных в растворах МАК в диоксане в отсутствие ИБА.

Учитывая особенности полимеризации МАК в диоксановых растворах ИБА, изложенные выше, можно сделать вывод, что максимальное содержание мезо-диад в цепях ПМАК, наблюдаемое при отношении ИБА/МАК = 0,6, является результатом практически одноактного присоединения двух молекул МАК, входящих в указанный комплекс, к растущей цепи. Еще в большей степени этот эффект проявляется при полимеризации МАК в бензольных растворах ИБА. На рис. 22 приведена зависимость содержания мезо-диад в образцах ПМАК, полученных в бензоль-

* Данные Д. А. Топчиева, Р. З. Шакирова, Л. Б. Строганова, В. А. Кабанова.

ных растворах при различных соотношениях ИБА/МАК. Здесь же приведена соответствующая зависимость скорости полимеризации. С возрастанием отношения ИБА/МАК до 0,6 содержание мезо-диад увеличивается от 30 до 60%, и снова падает до 29% при увеличении отношения ИБА/МАК от 0,6 до 1. В табл. 5 приведены результаты количественной обработки соответствующих спектров ЯМР.

Основываясь на применимости схемы Бернулли к процессам роста цепи при радикальной полимеризации МАК в диоксановых и бензольных растворах ИБА, можно рассчитывать концентрации тетрад мономерных звеньев в различных стереохимических конфигурациях в цепях образцов ПМАК, полученных при различных исходных отношениях ИБА/МАК (табл. 5 и 6). С увеличением отношения ИБА/МАК до 0,6 значительно возрастает содержание тетрад *tmt* (в бензольных растворах содержание тетрад *tmt* возрастает в семь раз), а также увеличивается концентрация тетрад:



Содержание всех остальных тетрад при указанном изменении отношения ИБА/МАК падает. Нетрудно видеть, что образование тетрад *tmt* и *mrm* может быть результатом двух различных способов присоединения парного комплекса $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ к растущей цепи.

Образование тетрады *mmt* может происходить, вероятно, в том случае, когда отщепляется молекула ИБА, связанная с двумя звеньями МАК, находящимися на конце растущего радикала, и к моменту присоединения мономерного парного комплекса происходит обращение конфигурации концевого звена.

Таким образом, стереохимическое расположение двух молекул МАК в комплексе с ИБА, что подтверждается при построении пространственных моделей, позволяет рассматривать этот парный комплекс как «заготовку» мезо-диады. Поэтому в условиях существования комплекса $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$, при полимеризации в бензольных и диоксановых растворах наблюдается значительное изменение изомерного состава цепей ПМАК.

Заключение

В статье на ряде конкретных систем были рассмотрены особенности радикальной полимеризации ионогенных мономеров. Условно факторы, ответственные за эти особенности разделены на две группы. Факторы первой группы влияют на состояние радикалов роста. Факторы второй группы связаны с комплексообразованием с участием мономеров. Это деление, конечно, условно, и возможны случаи, когда будут одновременно обнаруживаться оба типа влияний. Некоторые из предложенных выше конкретных механизмов, разумеется, нельзя считать строго доказанными, однако из приведенного материала с очевидностью следует, что явления, наблюдаемые при полимеризации ионогенных мономеров, не могут быть объяснены только на основе классических представлений о радикальной реакционноспособности. Многообразие возможных влияний, которое, очевидно, не исчерпывается приведенными примерами, по-видимому, не оставляет надежды на возможность описать подобные эффекты в рамках какой-либо единой схемы. Так же, как и в случае ионных полимеризаций, мы сталкиваемся здесь с необходимостью конкретного рассмотрения каждой выбранной группы систем. В первом приближении для такого рассмотрения можно руководствоваться предложенной выше классификацией факторов,

которую, тем не менее, нельзя считать исчерпывающей. Продолжение углубленных исследований в этой области, несомненно, будет способствовать решению проблемы получения полиэлектролитов заданного строения и с заданными свойствами.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
3 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, Диссертация, 1970.
2. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A13**, 1305, 1971.
3. Т. М. Гриценко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **30**, 1238, 1956.
4. A. Katchalsky, G. Blaueг, Trans. Faraday Soc., **47**, 1360, 1951.
5. S. H. Pinney, J. Polymer Sci., **9**, 282, 1952.
6. G. Blaueг, Trans. Faraday Soc., **56**, 606, 1960.
7. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B11**, 583, 1969.
8. В. А. Кабанов, В. П. Торчилин, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., **B10**, 796, 1968.
9. J. R. Huizenga, P. F. Griegeг, F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2636, 1950.
10. J. O'Neil, Ph. D. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1963; A. Y. Kandamian, Ph. D. Thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1964.
11. В. Г. Попов, Диссертация, 1969.
12. В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **190**, 1128, 1970.
13. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 275.
14. F. Voeyeг, J. Polymer Sci., **A1**, 843, 1963.
15. В. А. Кабанов, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, Докл. АН СССР, **188**, 1056, 1969.
16. E. Schrier, M. Pottle, H. Scheraga, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 17, 3444, 1964.
17. М. И. Батуев, А. С. Онищенко, А. Д. Матвеева, Н. И. Аронова, Ж. общ. химии, **2**, 657, 1960.
18. F. C. De Schryver, G. Smets, J. Van Thielен, Polymer Letters, **6**, 551, 1968.
19. H. M. E. Cardwell, J. D. Dunitz, L. E. Ordel, J. Chem. Soc., 1953, 3740.
20. Т. М. Карапутадзе, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B13**, 3, 1971.

THE PECULIARITIES OF THE RADICAL POLYMERIZATION OF IONOGENIC MONOMERS

V. A. Kabanov, D. A. Topchiew

Summary

Peculiarities of the radical polymerization of ionogenic monomers shown on concrete examples are given. Factors which cause these peculiarities can roughly be divided into two groups. The first group of factors are those which influence the state of propagation radicals. The second group of factors are those connected with the formation of complexes with the participation of monomers. From the experimental data it clearly follows that the peculiarities of ionogenic monomer polymerization cannot be explained completely using classical concepts of radical reactivity, or any other unique scheme. As in the case of ionic polymerization, it is necessary to study each picked group system separately. Continued research in this field should help solve the problem of synthesizing polyelectrolytes of certain present structure and properties.
