

УДК 541.64 : 542.952

О РОЛИ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ МАКРОРАДИКАЛОВ В КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИОНОГЕННЫХ МОНОМЕРОВ

Т. М. Карапутадзе, Д. А. Топчев, В. А. Кабанов

Хорошо известно, что физико-химические свойства и характеристики макромолекул полиэлектролитов в растворах весьма чувствительны к изменению природы и состава растворителей. Ниже будет показано, что существенное влияние на кинетику полимеризации ионогенных мономеров в водных растворах оказывает конформационное состояние растущих макромолекул, которое зависит не только от pH реакционного раствора, но и от природы конкретного нейтрализующего агента и величины ионной силы.

Экспериментальная часть

Скорость полимеризации v измеряли дилатометрическим методом в условиях, исключающих контакт с воздухом; полимеризацию проводили при $60 \pm 0,1^\circ$ pH растворов измеряли потенциометром ЛПУ-0,1 со стеклянным электродом (точность $\pm 0,04$ единицы).

Метакриловую кислоту (МАК) (технический продукт) высаливали хлористым натрием, сушили CaCl_2 и перегоняли в вакууме, $n_D^{21} 1,4310$.

Акриловую кислоту (АК) (технический продукт) вымораживали для удаления воды, сушили над CaCl_2 и трижды перегоняли в вакууме над медными стружками, $n_D^{20} 1,4220$.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) (технический продукт) перекристаллизовывали два раза из этанола и хранили при 0° , т. пл. $101,6-102^\circ$. Аммиак — использовали 25%-ный водный раствор, $d = 0,91$. Хлористый натрий, уксусно-кислый натрий — продукты марки х. ч. Триазтиламин (ТЭА) (технический продукт) выдерживали несколько суток над NaOH и BaO , затем перегоняли над Al_2O_3 , отбирая фракцию, кипящую при $89,3^\circ$, $n_D^{20} 1,3540$. Гидроокись натрия — продукт марки ч.д.а.

Результаты и их обсуждение

Сузуки, Ито [1], исследовавшие кинетику радикальной полимеризации АК в водных растворах при различных pH, заданных добавлением гидроокиси натрия, обнаружили зависимость начальной скорости полимеризации от pH (рис. 1, a, кривая 1). На кривой 2 рис. 1 приведена зависимость, полученная в данной работе, которая существенно отличается от найденной японскими авторами. Обнаруживается резкое возрастание v в щелочной области pH с максимумом при pH = 10,8. Качественно аналогичная картина наблюдается и при полимеризации МАК, с той лишь разницей, что максимум скорости полимеризации несколько сдвинут в более щелочную область pH (рис. 1, a, кривая 3). Молекулярные веса образующейся полиметакриловой кислоты (ПМАК) с ростом pH изменяются симметрично изменению скорости полимеризации.

Полимеризация АК не происходит в отсутствие радикального инициатора и полностью ингибируется эффективными ингибиторами радикальной полимеризации. Скорость реакции имеет порядок по концентрации инициатора (ДАК) 0,5 и порядок по концентрации мономера 1,5 в исследованном интервале pH; последнее согласуется с данными Медведева и др. [2].

Возрастание v МАК в водных растворах в щелочной области pH ранее было объяснено ускорением элементарной реакции роста цепи по мере увеличения содержания ионов натрия вблизи ионизованных радикалов роста полиметакриловой кислоты (ПМАК), компенсирующих электростатическое отталкивание одноименно заряженных радикала и мономера [3, 4]. Это объяснение справедливо, по-видимому, и в случае полимеризации АК, причем, как видно, указанный эффект выражен значительно сильнее, чем при полимеризации МАК.

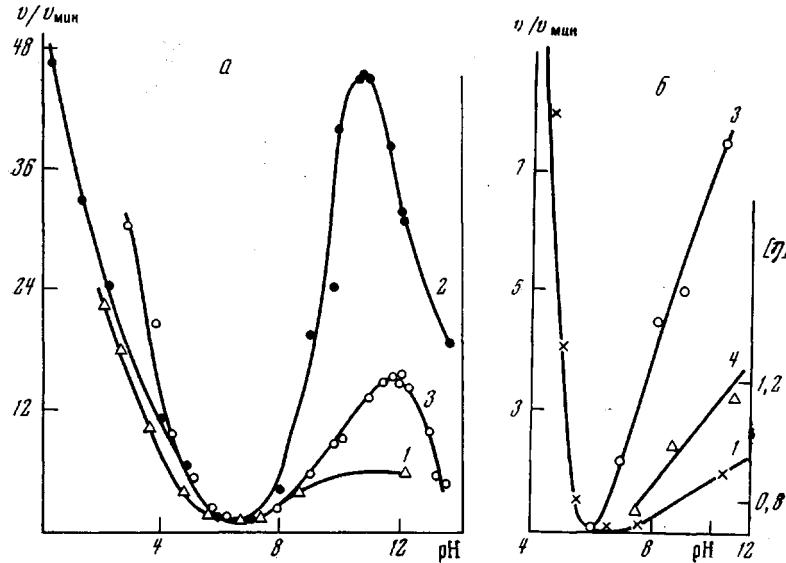


Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации v / v_{\min} АК (1, 2) и МАК (3) и характеристической вязкости образующейся ПМАК (4) от pH, установленного добавлением NaOH (а) и ТЭА (б) при 60°:

а: 1 — данные, полученные в работе [1]; 2 — $[АК] = 1,2$, $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $v_{\min} = 0,45 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек; 3 — $[МАК] = 0,92$, $[ДАК] = 4,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $v_{\min} = 0,115 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек; б: 1 — $[АК] = 1,2$, $[ДАК] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $v_{\min} = 0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек; 3 — $[МАК] = 1,2$, $[ДАК] = 4,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $v_{\min} = 0,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек

Увеличение v АК и молекулярных весов ПАК с ростом pH наблюдается также при использовании в качестве нейтрализующего агента гидроокиси аммония (рис. 2). 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 нейтрализующего агента при полимеризации АК в водных растворах был использован третичный органический амин — ТЭА. На рис. 1, б представлена зависимость относительной скорости полимеризации АК и значений характеристической вязкости образцов ПАК от pH, созданного ТЭА. Для сравнения на этом же рисунке приводится зависимость относительной скорости полимеризации МАК в присутствии ТЭА. Вероятно, гидрофобность ПМАК и триэтиламмония дополнитель но стабилизирует ионные пары на концах растущих радикалов ПМАК, что и является причиной большего возрастания скоростей полимеризации МАК по сравнению с АК в щелочной области. В водных растворах NH_4OH , а также ТЭА порядок скорости полимеризации АК по концентрации инициатора равен 0,5 и, как и в щелочных растворах, порядок по концентрации мономера 1,5.

Рассмотрим причины, обусловливающие экстремальную зависимость v АК и МАК от pH в щелочной области. Добавление низкомолекулярного электролита $NaCl$, CH_3COONa при фиксированном pH, созданном $NaOH$ ($pH < 10,8$), или NH_4Cl при данном pH, созданном NH_4OH , приводит к

заметному увеличению v и молекулярных весов. Это находится в соответствии с ранее высказанной гипотезой о роли ионных пар в переходном состоянии в актах роста цепи.

На рис. 2 приведены зависимости v АК от pH, созданного добавлением NH₄OH и NaOH, и те же зависимости при полимеризации МАК. Различие в скоростях полимеризации МАК в присутствии этих нейтрализующих агентов в области pH = 6–8 объясняется тем, что эффективные pK_a при титровании ПМАК NH₄OH и NaOH равны соответственно 6,4 и 7,0. Таким образом, специфическое связывание ионов аммония с метакрилат-анионами растущих цепей становится возможным при меньших pH. При полимеризации АК в растворах NH₄OH и NaOH также разница в значениях pK_a отражает некоторое различие в скоростях полимеризации АК в области pH = 6–9. (При титровании ПАК гидроокисью аммония pK_a = 6,0, при титровании ПАК гидроокисью натрия pK_a = 6,4.)

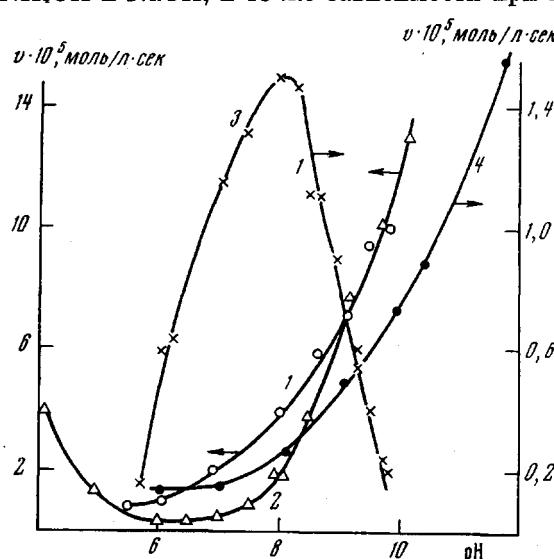


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации АК (1, 2) и МАК (3, 4) от pH, установленных добавлением NH₄OH (1, 3) и NaOH (2, 4) при 60°; [АК] = 1,2, [ДАК] = 5·10⁻³ моль/л; [МАК] = 0,92, [ДАК] = 5·10⁻⁴ моль/л

ции было установлено путем измерения макроскопической вязкости в системах, моделирующих реакционные смеси на глубине превращения 10% при различных значениях pH, и сопоставления результатов этих измерений с кинетическими данными. На рис. 3 показаны значения $\eta_{уд} / c$ 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 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 достигается при pH = 7,3. В случае ПМАК это происходит при pH = 8,5. При более высоких значениях pH наблюдается падение приведенной вязкости модельных растворов, что соответствует «сворачиванию» полимерных цепей. pH, при котором начинается сворачивание, точно совпадает с pH, соответствующим началу падения скорости полимеризации МАК и АК. Аналогичные эффекты проявляются и в системе ПМАК, МАК, NH₄OH, причем в этом случае максимальному значению $\eta_{уд} / c$ и максимальной скорости полимеризации соответствует pH = 8 (рис. 4).

На рис. 4 представлены также значения $\eta_{уд} / c$ водных растворов, полученных смешением ПМАК, МАК, ТЭА, а также ПАК, АК, NH₄OH. Там же приведены соответствующие зависимости начальных скоростей полимеризации от pH. Характерно, что падения скорости полимеризации с ростом pH не происходит. В этих случаях, как видно, не происходит и сворачивания макромолекул поликислоты.

Теперь следует остановиться на вопросе о сворачивании макромолекул поликислоты при высоких значениях pH, созданных добавлением NaOH. В растворах ПАК это наблюдается при pH > 10,8, в растворах

ПМАК — при $\text{pH} > 12$. При этих значениях pH ПАК и соответственно ПМАК полностью ионизованы, поэтому последующее возрастание pH должно сказаться только на величине ионной силы раствора. Естественно предположить, что указанное возрастание pH приводит к увеличению в

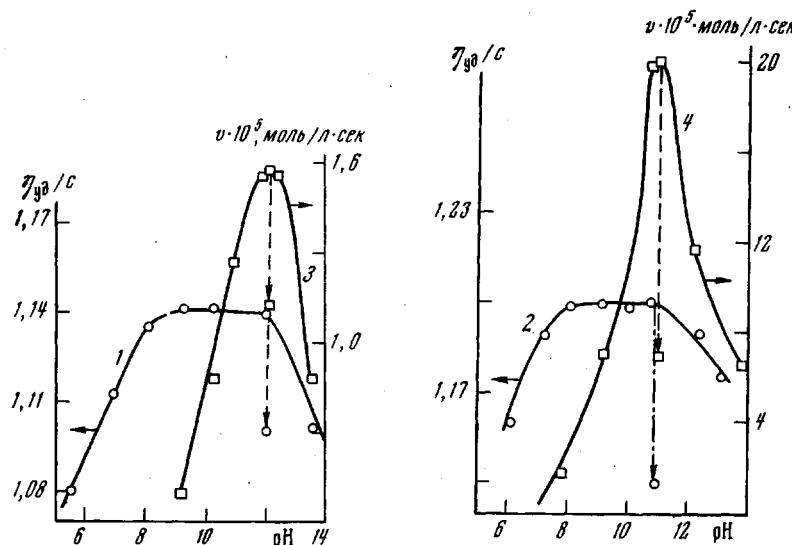


Рис. 3. Зависимость η_{sp}/c раствора, полученного смешиванием ПМАК, МАК, NaOH (1); ПАК, АК, NaOH (2) и начальной скорости полимеризации МАК (3) и АК (4) от pH , установленного добавлением NaOH

растворе концентрации Na^+ и при определенном содержании последних в объеме, занимаемом макромолекулами, электростатическое отталкивание ионизированных карбоксильных групп уменьшается настолько, что делает возможным существование менее вытянутых конформаций полимерных цепей (явление микровысаливания). 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 η_{sp}/c и, если эти процессы связаны между собой, одновременно к падению скорости полимеризации, что действительно подтверждается экспериментально при проведении полимеризации АК и МАК в 2 н. растворе CH_3COONa . Приведенная вязкость реакционных растворов, как видно из рис. 3, 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. При этом необходимо учитывать конкуренцию между мономерными анионами и анионами OH^- (или CH_3COO^-), так как последних при высоких pH существенно больше.

С возрастанием pH реакционных растворов до 13,6, т. е. при конформационном переходе вытянутая цепь — клубок, наблюдается возрастание значения энергии активации общей скорости полимеризации акрилат-аниона; с возрастанием pH от 11 до 13,6 происходит увеличение ΔE от 13,3 до 15 ккал/моль.

При изучении температурной зависимости константы общей скорости полимеризации метакрилат-аниона в водном растворе при $\text{pH} = 13,6$, созданном добавлением NaOH , обнаружен излом на линейной зависимости $\ln K$ от $1/T$ и соответственно две области температур, которым соответствуют различные значения энергии активации. В области температур $20-60^\circ \Delta E = 13,3 \text{ ккал/моль}$, в области температур $60-90^\circ \Delta E = 26,6 \text{ ккал/моль}$. В случае полимеризации акрилат-аниона при $\text{pH} = 13,6$ сблюдается линейная зависимость $\ln K$ от $1/T$ в интервале температур $20-90^\circ$, т. е. не наблюдается излома.

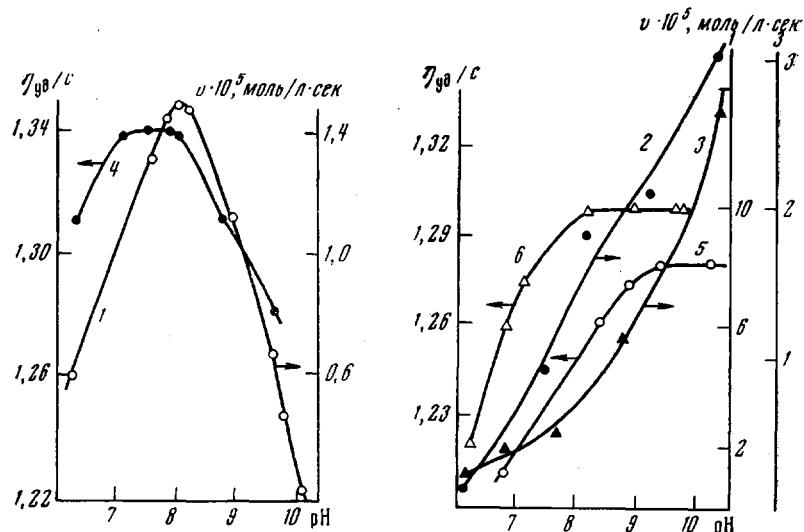


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК (1, 2) и АК (3) от pH , установленным добавлением NH_4OH (1, 3) и ТЭА (2); значения $\eta_{\text{уд}} / c$ раствора, полученного смешением ПМАК, МАК, NH_4OH (4), ПМАК, МАК, ТЭА (5) и ПАК, АК, NH_4OH (6)

Для объяснения обнаруженного эффекта важно иметь представление о характере изменения конформационного состояния растущих цепей ПАК и ПМАК с изменением температуры полимеризации при $\text{pH} = 13,6$. Были измерены значения макроскопической вязкости в растворах, моделирующих реакционные смеси при полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов при $\text{pH} = 13,6$ в интервале температур $20-90^\circ$. В случае акрилат-аниона конформационное состояние растущих цепей очень слабо зависит от температуры в указанном интервале. Иная картина наблюдается при полимеризации метакрилат-аниона при $\text{pH} = 13,6$. Зависимость макроскопической вязкости реакционного раствора от температуры полимеризации характеризуется резким изломом в той же области температур, в которой происходил излом зависимости константы общей скорости полимеризации метакрилат-аниона от температуры. Таким образом, кинетические эффекты, наблюдаемые при полимеризации метакрилат-аниона при $\text{pH} = 13,6$ с изменением температуры полимеризации, вызваны резким конформационным переходом в растущих цепях ПМАК с изменением температуры. Обнаруженный нами конформационный переход в очень узком интервале температур ($\sim 60^\circ$), т. е. резкое увеличение линейных размеров растущих цепей ПМАК при последующем понижении температуры полимеризации метакрилат-аниона, вызван, по-видимому, тем, что конформация клубков макромолекул ПМАК стабилизируется гидрофобными взаимодействиями, роль которых, как известно, должна уменьшаться с понижением температуры.

Выводы

1. Показано, что экстремальная зависимость скорости радикальной полимеризации метакрилат- и акрилат-анионов в водных растворах от pH в щелочной области при 60° обусловлена конформационными превращениями в цепях растущих поликислот.

2. Изучение температурной зависимости константы общей скорости полимеризации метакрилат-аниона при pH = 13,6 в диапазоне температур 20—90° и соответствующего изменения конформационного состояния макромолекул полиметакриловой кислоты (ПМАК) позволило обнаружить конформационный переход — резкое увеличение линейных размеров цепей ПМАК при температурах ниже 60° и его влияние на кинетику полимеризации в указанном интервале температур.

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

Поступила в редакцию
26 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Suzuki, H. Ito, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 58, 194, 1956.
2. Т. М. Гриценко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1238, 1956.
3. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б11, 583, 1969.
4. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 273.

ON THE ROLE OF THE CONFORMATIONAL STATE OF MACRORADICALS IN THE POLYMERIZATION KINETICS OF IONIC MONOMERS

T. M. Karaputadze, D. A. Topchitov, V. A. Kabanov

Summary

It is shown that the extremal dependence of the radical polymerization rate of methacrylate- and acrylate-anions in aqueous solutions on pH in the alkaline region at 60° is due to conformational transformations in the growing chains of polymeric acids. Investigation of the temperature dependence of the overall polymerization rate constant of methacrylate-anion at pH = 13,6 in the temperature range 20-90° and of the corresponding change in the conformational state of poly(methacrylic acid) (PMAC) macromolecules has revealed a conformational transition- a sharp increase in the linear dimensions of PMAC chains at temperatures below 60° and its effect on the polymerization kinetics in the temperature range studied.