

УДК 541(64+18):547.82

**О СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ МЕТОДОМ
СПОНТАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ВИНИЛПИРИДИНА
В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТЬЮ**

***В. Б. Мурачев, А. Х. Булагай, М. В. Терганова,
М. Ф. Маргаритова***

Методом спонтанной полимеризации 4-винилпиридина под действием бромистого бутила и бромистого ионила синтезирован ряд полимерных катионактивных эмульгаторов. Синтез проводился в ацетоне, нитроциклогексане, нитрометане, метаноле, воде, смеси метанола с водой, а также без растворителя. Выяснено влияние полярности среды на выход, состав, молекулярную массу и микроструктуру полимеров. Данные свидетельствуют об образовании мономерных ассоциатов, предшествующем полимеризации как в водной, так и в неполярной среде. Полученные продукты являются эффективными стабилизаторами эмульсий неполярных углеводородов в воде.

Среди различных типов ПАВ особое место занимают полимерные ПАВ. Они проявляют высокую эффективность при использовании в качестве смачивателей, диспергаторов, флокулянтов [1], эмульгаторов [2, 3] и т. д.

Для синтеза катионактивных полимерных эмульгаторов (ПЭМ) мы использовали реакцию спонтанной полимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) при взаимодействии с бромистыми алкилами [4]. Предварительно нами было показано, что образующиеся полимерные соли обладают хорошими эмульгирующими свойствами только в том случае, если в их состав входят в определенном соотношении пиридиневые звенья с короткими и длинными алкильными радикалами [5].

Цель данной работы — изучение особенностей синтеза ПЭМ в различных растворителях и исследование их свойств.

4-ВП выдерживали над KOH, а затем дважды перегоняли под вакуумом; т. кип. 67°/20 tor, n_D^{20} 1,5488. Для синтеза использовали свежеперегнанный мономер. Галоид-алкилы (бромистый бутил и бромистый ионил) и растворители очищали по методикам [6].

Мольное соотношение исходных реагентов [4-ВП] : [C_4H_9Br] : [$C_9H_{19}Br$] = 10 : 0,8 : 0,2. Объем растворителя в 2 раза превышал суммарный объем мономера и бромистых алкилов. В дальнейшем индекс ПЭМ H2O означает, что для его синтеза использована смесь галоидалкилов с содержанием ионилбромида 20 мол. %, а последующие буквы характеризуют растворитель, используемый при синтезе.

Синтез ПЭМ проводили в стеклянных ампулах, а кинетику процесса изучали дилатометрическим методом в отсутствие кислорода воздуха. Полученные продукты дважды переосаждали серным эфиром из метанольных растворов и сушили под вакуумом до постоянного веса. Продукт, синтезированный в воде, предварительно освобождали от воды отгонкой на ротационном испарителе.

Вязкость растворов ПЭМ измеряли в вискозиметре Уббелоде при $30 \pm 0,1$ и $25 \pm 0,1^\circ$. ММ образцов ПЭМ определяли при 25° в смеси CH_3OH (70 об. %) и 0,25 н. KBr (30 об. %) по уравнению: $[\eta] = 10^{-4} M^{0.7}$ [7].

Микроструктуру ПЭМ определяли методом ЯМР¹³C [8]. Спектры ЯМР снимали на частоте 22,63 МГц при 70° в 40%-ных растворах в метаноле на спектрометре WH-90 «Брукер» методом преобразования Фурье с подавлением спин-спинового взаимодействия ¹³C-{'Н'}. Внутренним стандартом, относительно которого рассчитаны химические

Таблица 1

Выход ПЭМ при синтезе в растворителях с различной полярностью при температуре синтеза 60°

Растворитель для синтеза (ε)	Индекс ПЭМ	Продолжительность, часы	Выход, %
Без растворителя (~9)	H20M	6	92
Ацетон (20,7)	H20A	10	55
Нитроциклогексан (~25)	H20НЦ	10	54
Метанол (32,6)	H20Мет	10	64
Нитрометан (38,6)	H20Н	10	96
Метанол : вода = 1 : 1 (66,7)	H20C	10	76
Вода (81,8)	H20B	10	75

ские сдвиги, являлся растворитель. Эмульгирующую способность оценивали по времени полураспада толуольных эмульсий в водных растворах эмульгаторов при центрифугировании [9].

Таблица 2

Данные по элементному составу ПЭМ, %

Индекс ПЭМ	Br	N	C	H	Индекс ПЭМ	Br	N	C	H
H20M	30,25	5,30	52,55	7,68	H20C	30,34	5,41	49,69	7,85
H20A	30,08	5,30	50,93	7,48	H20B	30,04	5,91	—	—
H20НЦ	29,38	5,79	50,70	7,85	Теор. * (1)	31,19	5,47	56,28	7,08
H20Мет	29,46	5,53	51,75	7,62	» (2)	29,19	5,10	52,17	7,29
H20Н	29,41	6,77	—	—					

* Теоретическое содержание рассчитано для сухих полимеров (1) и для полимеров, содержащих гидратную влагу в количестве моль Н₂O/осново-моль ПЭМ (2).

В табл. 1 приведены значения выхода ПЭМ при проведении синтеза в средах с различной диэлектрической постоянной ε. Повышение полярности среды способствует увеличению выхода полимера. Исключением является полимеризация в нитрометане, который принято считать одним из лучших растворителей для синтеза четвертичных солей. В отсутствие растворителя выход наибольший вследствие максимальной концентрации реагентов. Данные по выходу ПЭМ согласуются с результатами кинетических опытов (рис. 1). Отмеченное влияние среды связано со снижением энергии активации реакции Меншуткина в полярных средах, а эта реакция является лимитирующей стадией процесса полимеризации [4, 9].

Данные по элементному анализу ПЭМ (табл. 2) показывают, что все полученные полимеры имеют очень близкие составы. Некоторое отличие содержания элементов от теоретического [4, 10], вероятно, связано с присутствием ионогенных групп в полимерах, что приводит к поглощению трудноудаляемой гидратной влаги в количестве, равном ~1 моль/осново-моль ПЭМ. Аналогичное поглощение воды поликарбонатами отмечено в работе [11].

Следует отметить завышенное содержание азота в ПЭМ H20Н. По-видимому, это связано с возможностью протекания побочных реакций при

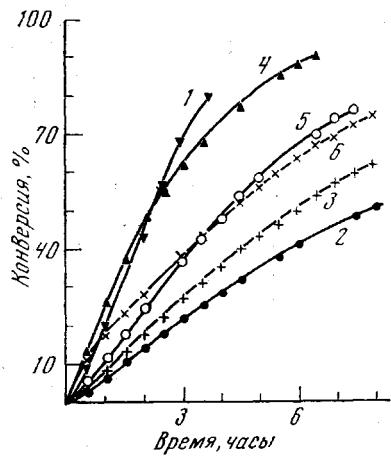


Рис. 1

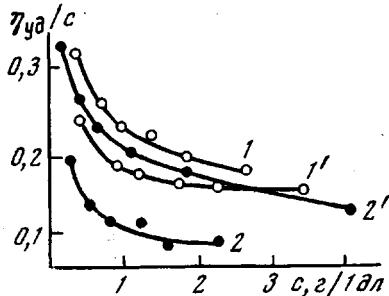


Рис. 2

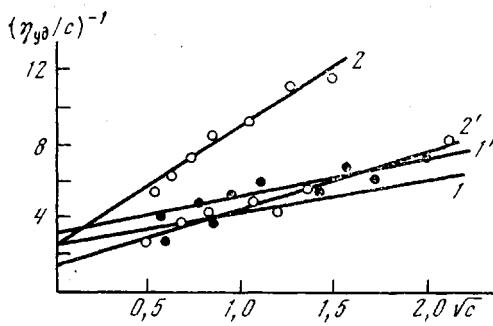


Рис. 3

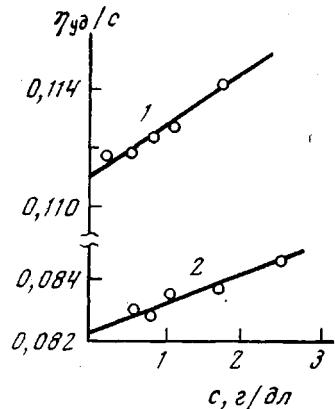


Рис. 4

Рис. 1. Кинетика полимеризации в системе 4-ВП – бромистые алкилы (60°):

1 – без растворителя, 2 – нитроциклогексан, 3 – метанол, 4 – нитрометан, 5 – смесь метанол – вода, 6 – вода

Рис. 2. Влияние концентрации на приведенную вязкость растворов ПЭМ при 30±0,1°
ПЭМ: 1, 1' – H20M; 2, 2' – H20B; растворители: 1, 2 – вода; 1', 2' – метанол

Рис. 3. Зависимость обратной приведенной вязкости от концентрации растворов ПЭМ в координатах уравнения Фуосса; обозначения кривых см. рис. 2

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПЭМ в смешанном растворителе (70 об. % CH₃OH и 30 об. % 0,25 н. KBr): 1 – H20M, 2 – H20B

проводении спонтанной полимеризации в нитрометане, в частности при соединении продуктов гидролиза растворителя к полимерной цепи [12].

При разбавлении растворов ПЭМ в таких полярных растворителях, как вода или метанол, приведенная вязкость увеличивается, что характерно для полиэлектролитов. Примеры подобных зависимостей представлены на рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации ПЭМ (рис. 3) подчиняется уравнению Фуосса для полиэлектролитов [13], представленному в виде

$$(\eta_{ud}/c)^{-1} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \sqrt{c},$$

где A и B – коэффициенты.

Значения η_{ud}/c при определенных концентрациях, например 1 г/дл, могут быть использованы для сравнения степени полимеризации однотипных

полиэлектролитов (табл. 3). В табл. 3 приведены также значения ММ синтезированных ПЭМ, определенные по методике Роганова для аналогичных систем [7]. Методика основана на том, что добавление низкомолекулярного электролита линеаризирует зависимость приведенной вязкости от концентрации ПЭМ (рис. 4). Это дает возможность определить характеристическую вязкость $[\eta]$ и ММ ПЭМ соответственно.

Как можно видеть из табл. 3, значения ММ и удельной вязкости в воде и метаноле (при $c=1 \text{ г/дл}$) меняются симбатно в зависимости от типа ПЭМ, подтверждая возможность использования значений приведенной вязкости для сравнения величины макромолекул ПЭМ.

Для конфигурационного анализа цепи этих ПЭМ использовали метод ЯМР ^{13}C . По данным работы [8] в спектре П-4-ВП наиболее чувствительным к влиянию микроструктуры полимера является сигнал четвертичного углерода пиридинового цикла C_4 . Как видно из рис. 5, сигнал C_4 состоит из трех частично разрешенных пиков, которые в порядке возрастания степени экранирования относятся к изо-(i), гетеро-(h) и синдиотактическим (s) триадным последовательностям в цепи [9]. По соотношению интенсивностей пиков определены доли i , s и h звеньев и доли I и S связей (диад) [14]. Результаты расчета приведены в табл. 4.

Полученные результаты можно сравнить с данными для П-4-ВП, синтезированного в метаноле методом радикальной полимеризации. При спонтанной полимеризации образуются полимеры со значительно более высоким содержанием изоструктур, чем в случае радикальной полимеризации. Соотношение I/S для образцов 1–5, полученных спонтанной полимеризацией, в 2,5–5,0 раз превышает такое соотношение для «радикального» П-4-ВП (табл. 4).

При полимеризации ионогенных мономеров полярность растворителя будет влиять на степень диссоциации противоионов и, как следствие этого, на взаимодействие концевой группы растущей полимерной цепи и присоединяющейся молекулы мономерной соли. Переход от малополярной среды в случае полимеризации в массе к растворителям со средней полярностью (ацетон, нитроциклоксан, метанол), по-видимо-

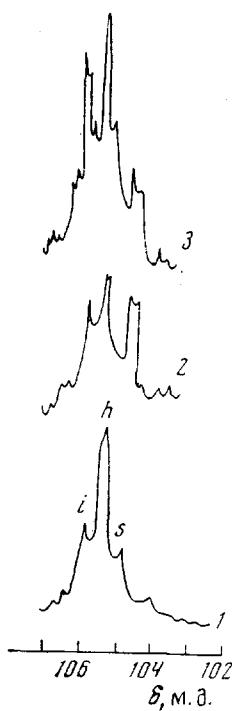


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C (область сигналов C_4 40%-ных растворов ПЭМ в метаноле)

Пики характеризуют содержание изо-, гетеро и синдиотриад: 1 — H20M, 2 — H20Met; 3 — H20B; число накоплений 80 000

ния полярности растворителя будет влиять на степень диссоциации противоионов и, как следствие этого, на взаимодействие концевой группы растущей полимерной цепи и присоединяющейся молекулы мономерной соли. Переход от малополярной среды в случае полимеризации в массе к растворителям со средней полярностью (ацетон, нитроциклоксан, метанол), по-видимо-

Таблица 3

Гидродинамические характеристики растворов ПЭМ

Образец, №	Индекс ПЭМ	$\eta_{\text{уд}}/\text{с при } c=1 \text{ г/дл}$		$[\eta]$	ММ
		в CH_3OH	в H_2O		
1	H20M	0,230	0,292	0,110	22 400
2	H20A	0,120	0,118	0,046	6400
3	H20Нц	0,055	0,052	0,045	6200
4	H20Мет	0,061	0,070	0,043	5800
5	H20H	0,057	0,063	0,022	2200
6	H20С	0,069	0,063	0,028	3100
7	H20B	0,270	0,150	0,082	14 500

Таблица 4

Данные конфигурационного анализа ПЭМ

Образец, №	Индекс ПЭМ	Содержание триад, %			Содержание диад, %		<i>I/S</i>
		<i>i</i>	<i>h</i>	<i>s</i>	<i>I</i>	<i>S</i>	
1	H20M	32	52	16	58	42	1,38
2	H20A	24	59	17	48,5	51,5	0,96
3	H20Нц	26	52	22	52	48	1,08
4	H20Мет	22	46	25	51	49	1,04
5	H20B	46	41	13	66,5	33,5	1,98
6	П-4-ВП ради- кальный [8]	6	45	49	28,5	71,5	0,40

Таблица 5

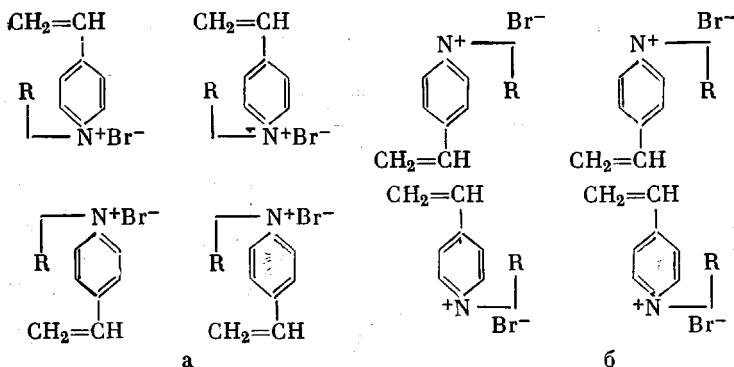
Время полураспада эмульсий толуола в водных растворах эмульгаторов
при центрифугировании
(Соотношение фаз = 1 : 1; $n=1500$ об/мин)

[ПЭМ], вес. %	Время полураспада, мин.					
	H20M	H20A	H20Мет	H20B	ЦПХ	ЦПВ
0,25	130	—	—	—	30	70
0,50	190	10	5	8	40	80
1,00	200	70	55	40	50	90
2,00	250	110	70	80	60	110

му, способствует отталкиванию катионов и соответственно уменьшению возможности образования изоструктур. Это подтверждается данными табл. 4. В водной среде, однако, вступает в действие новый фактор — гидрофобное взаимодействие алкильных групп, которое должно наиболее эффективно проявляться именно при синтезе ПЭМ, так как молекулы этих солей имеют такие достаточно длинные алкильные группы, как бутильная и нонильтальная. Гидрофобное взаимодействие ведет к образованию «лабильных ассоциатов» [4, 15] типа «мицелл» [16]. Ассоциаты обеспечивают более упорядоченное расположение ионогенных молекул, что выражается в повышении содержания изоструктур у образца H20B, полученного в воде. Существенное влияние полярности среды на скорость процесса и микроструктуру полимера при радикальной полимеризации ионогенных мономеров было показано Кабановым, Топчиевым и др. [17, 18].

Сопоставление данных по микроструктуре и ММ образцов ПЭМ (табл. 3 и 4) показывает, что полимеры с повышенным содержанием изотактических звеньев имеют и наиболее высокие значения ММ (M20M, H20B). Вероятно, структурная упорядоченность способствует реакции роста цепи и уменьшает возможность реакции обрыва. Исходя из этого, следует предположить, что образование ассоциатов мономерных солей может происходить и в средах с низкой полярностью, в частности, при полимеризации в массе, однако в этом случае должна наблюдаться инверсия взаимной ориентации молекул растворителя и мономера вследствие стремления ионогенных групп соли к расположению внутри такого ассоциата. Ниже приведены вероятные структуры ассоциатов молекул мономерных солей при по-

лиимеризации в неполярной среде (а) и в воде (б)



а

б

При оценке эмульгирующих свойств синтезированных ПЭМ были получены данные, приведенные в табл. 5. Из этих данных следует, что: 1) при концентрации ПЭМ 1–2% эмульгирующая способность их водных растворов высока и близка к эмульгирующей способности растворов низкомолекулярных кationактивных ПАВ: цетилпиридинийхлорида и цетилпиридинийбромида; 2) наиболее эффективным стабилизатором эмульсий при всех концентрациях является ПЭМ Н20М, что, вероятно, обусловлено его более высокой ММ.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Rubber World, 170, 57, 62, 1974.
2. А. Я. Чернихов, Диссертация, 1969.
3. В. Б. Мурачев, А. Я. Чернихов, М. Ф. Маргаритова, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 18, 118, 1975.
4. В. А. Кабанов, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 25.
5. В. Б. Мурачев, М. Ф. Маргаритова, Л. В. Карасева, Материалы Всесоюзного симпозиума по физико-химическим основам применения и направленного синтеза поверхностью-активных веществ, Ташкент, 1974, стр. 88.
6. А. Вайсбергер, Э. Проксгаузер, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
7. В. В. Роганов, Диссертация, 1973.
8. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., A15, 370, 1973.
9. Практикум по коллоидной химии, под ред. Р. Э. Неймана, «Высшая школа», 1972, стр. 170.
10. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, О. В. Каргина, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C16, 4079, 1967.
11. E. Tsuchida, K. Sanada, K. Morile, Nippon Kagaku Kaishi, 11, 2158, 1972.
12. В. А. Кабанов, Ю. Э. Кирш, И. М. Паписов, В. П. Торчилин, Высокомолек. соед., B14, 405, 1972.
13. R. M. Fuoss, V. H. Chu, J. Amer. Chem. Soc., 73, 949, 1951.
14. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966, стр. 265.
15. Т. И. Шмелева, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A17, 370, 1975.
16. J. Mielke, H. Ringsdorf, Makromolek. Chem., 153, 307, 1972.
17. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., A13, 1324, 1971.
18. Д. А. Топчиев, Р. З. Шакиров, Л. Б. Строганов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 198, 855, 1971.