

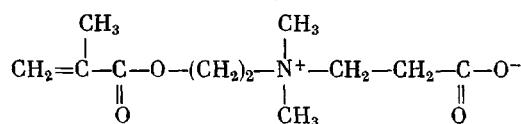
УДК 541.(64+8):542.952

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -[N,N-ДИМЕТИЛ-N-(β -МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛ)] ПРОПИОБЕТАИНА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

*Д. А. Топчев, Л. А. Мкртычян, Р. А. Симонян,
М. Б. Лачинов, В. А. Кабанов*

Изучены кинетические особенности радикальной полимеризации непредельного β -бетамина: β -[N,N-диметил-N-(β -метакрилоилоксиэтил)]-пропиобетамина в водных растворах в области pH 2–6. Обнаружен экстремальный характер зависимости скорости полимеризации от pH, обусловленный изменением конформационного состояния растущих цепей. Показано, что в области pH, в которой молекулы мономера, а также звенья растущих цепей положительно заряжены, рост цепей происходит главным образом на макрорадикалах с концевыми ионными парами.

В работах [1, 2] сообщалось о синтезе нового винилового мономера — β -бетамина — производного N,N-диметиламиноэтилметакрилата



Недавно была показана принципиальная возможность его полимеризации по радикальному механизму [3] и обнаружено, что полимеризация этого мономера в водных растворах характеризуется рядом специфических особенностей [4]. Представляло интерес изучить механизм влияния pH и ионной силы на кинетику полимеризации этого мономера в водных растворах, на направление элементарных стадий полимеризационного процесса.

Ниже изложены результаты кинетических измерений при полимеризации рассматриваемого β -бетамина в области pH < 7. Кинетику полимеризации измеряли дилатометрическим методом при 10°. Инициирование осуществляли фотохимическим распадом радикального инициатора ДАК.

Установлено, что полимеризация β -бетамина характеризуется обычными для реакций радикальной полимеризации закономерностями: в области pH 1–7 наблюдается первый порядок скорости полимеризации по концентрации мономера и половинный порядок по концентрации инициатора, т. е. реакция обрыва носит бимолекулярный характер. Зависимость начальной скорости полимеризации β -бетамина от pH реакционных растворов, установленных добавлением серной кислоты, носит экстремальный характер и максимум скорости полимеризации (а также максимальное значение ММ образующегося полимера) соответствует pH 3,5 (рис. 1). Аналогичная зависимость получена и в случае, когда pH исходных растворов установлен добавлением соляной кислоты [4]. Методом ингибирования было показано, что в интервале pH 2–6 практически не наблюдается изменения скорости

инициирования при $[M]=0,25$ моль/л, $[ДАК]=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, УФ, $\lambda=365$ нм, 10° , см. ниже.

pH	5,7	3,5	2,0	2,0
$v \cdot 10^{10}$, моль/л·сек	1,67	1,61	1,58	1,67
$[NaCl]$, моль/л	—	—	—	0,5

В соответствии с имеющимися в литературе данными [2] найдено, что pK_a карбоксильной группы исследуемого мономера — β -бетамина равен 3,55, а эффективный pK_a карбоксильной группы соответствующего полимера лежит в области 2,9. Последнее означает, что при $pH \sim 2$ макромолекулы, а следовательно, и макрорадикалы в основном представляют собой

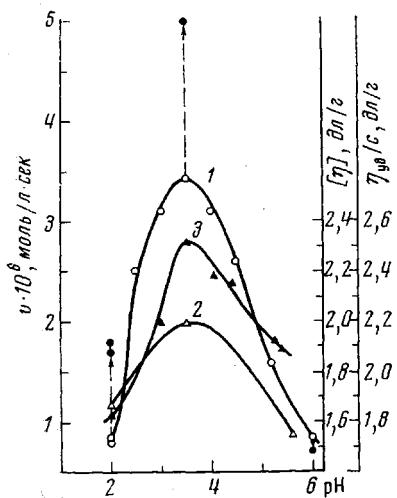


Рис. 1

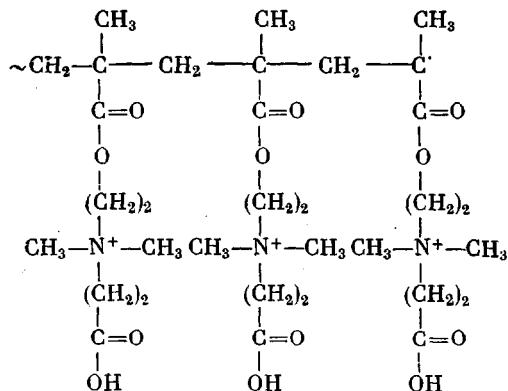
Рис. 1. Зависимость v β -бетамина (1), $[\eta]$ образующегося полимера (2) и приведенной вязкости растворов, моделирующих реакционные смеси на малых глубинах конверсии 10% (3), от pH водного раствора, заданного добавлением H_2SO_4 .

10°, $[M]=0,5$ моль/л, $[ДАК]=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, УФ, $\lambda=365$ нм. Стрелками показано изменение скорости полимеризации при добавлении соли, $NaCl=1$ моль/л

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации β -бетамина (1), а также значений приведенной вязкости растворов, моделирующих реакционные смеси на глубине конверсии 10% (2), от концентрации $NaCl$ в водном растворе при pH 2

10°, $[M]=0,5$ моль/л, $[ДАК]=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, УФ, $\lambda=365$ нм, pH установлен добавлением H_2SO_4

поликатионы, структура которых может быть представлена как



Отметим, что исходя из общих соображений нет оснований полагать, что значения pK_a карбоксильных групп в «мертвых» макромолекулах полиг-

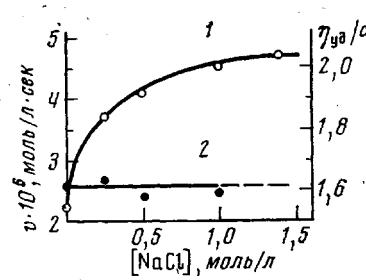
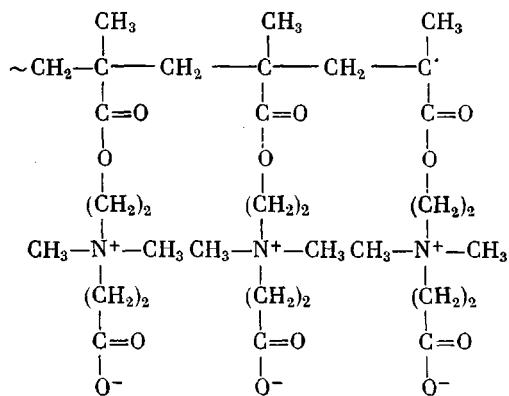


Рис. 2

бетаина и в растущих цепях — макрорадикалах заметно отличаются. Поэтому мы принимаем в дальнейшем, что электрохимические свойства макрорадикалов и «мертвых» полимерных цепей идентичны.

При $\text{pH} \sim 6$ в соответствии со значением pK_a звенья полимера, а следовательно, и макрорадикалов должны иметь цвиттер-ионную структуру



Причины экстремальной зависимости скорости полимеризации от pH , видимо, следует искать в изменении состояния полимеризующихся частиц, в частности макрорадикалов. Как видно из рис. 1, зависимость скорости полимеризации β -бетаина и зависимость приведенной вязкости растворов, моделирующих реакционные смеси на малых глубинах конверсии (т. е. величины, характеризующей линейные размеры полимерных цепей, а следовательно, и макрорадикалов), от pH строго симметричны. Поэтому, как нами отмечалось в работе [4], где подробно обсужден этот эффект, экстремальный характер зависимости скорости полимеризации от pH обусловлен, по всей вероятности, конформационными превращениями в растущих цепях полибетаина с изменением pH реакционного раствора.

В соответствии со значениями констант ионизации при $\text{pH} 2$ карбоксильные группы в растущих цепях (а также и в молекулах мономера) не ионизованы, а при $\text{pH} 3,5$ карбоксильные группы полимеризующихся частиц ионизованы частично. Поэтому весьма существенно то обстоятельство, что в области $\text{pH} 2-3,5$, когда часть звеньев или все звенья макрорадикалов несут положительный заряд, при увеличении ионной силы реакционного раствора (добавление в систему неполимеризующегося низкомолекулярного электролита, например NaCl) наблюдается заметное возрастание скорости полимеризации (рис. 1). Естественно предположить, что наблюденный эффект вызван действием механизма ионных пар на стадии роста цепи [6] при полимеризации рассматриваемого β -бетаина. Действительно, связывание положительно заряженными макрорадикалами низкомолекулярных анионов должно приводить к уменьшению электростатического отталкивания положительно заряженных атомов азота в мономере и в макрорадикале в актах роста, что должно приводить к увеличению константы скорости роста.

С целью изучения механизма влияния природы реакционной среды, в том числе ионной силы раствора, на направление полимеризационного процесса нами был изучен вклад отдельных элементарных стадий в общую кинетику полимеризации. Для исследований были выбраны две системы — полимеризация β -бетаина в водном растворе при $\text{pH} 2$ и полимеризация этого мономера при $\text{pH} 2$ в присутствии низкомолекулярного электролита — NaCl . В обоих случаях строго соблюдались обычные для реакции радикальной полимеризации закономерности: первый порядок скорости полимеризации по концентрации мономера и половинный порядок по концентрации радикального инициатора — ДАК , а также по интенсивности УФ-света. Темновая реакция в обоих случаях практически отсутствует. Реакция полимериза-

ции при 10° не происходит в отсутствие УФ-освещения и полностью тормозится эффективными ингибиторами радикальных реакций. Как выше отмечалось, при pH 2 добавление электролита приводило к заметному возрастанию скорости полимеризации β-бетаина. Для получения информации о влиянии ионной силы реакционного раствора на скорость инициирования были определены скорости инициирования в рассматриваемых системах с помощью метода ингибирования. В качестве ингибитора использовали 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-1-оксил.

При полимеризации β-бетаина при pH 2 в отсутствие NaCl, а также в присутствии соли ($\text{NaCl}=0,5 \text{ моль/л}$) скорости инициирования оказались практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что отмеченное возрастание скорости полимеризации при увеличении ионной силы раствора при pH 2 не связано со стадией инициирования.

Как видно из рис. 2, увеличение скорости полимеризации с увеличением ионной силы раствора при фиксированном значении pH 2 не связано с каким-либо изменением конформационного состояния растущих цепей [4]. Таким образом, обсуждаемые кинетические солевые эффекты могут быть результатом только изменения отношения элементарных констант скоростей роста и обрыва цепей $k_p/k_o^{1/2}$.

Согласно хорошо известному уравнению для скорости полимеризации $v = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} v_{\alpha}^{1/2} [\text{M}]$, из наших данных следует, что при pH 2 величина $k_p/k_o^{1/2} = 0,018$, в то время как при pH 2 в присутствии NaCl (0,5 моль/л) это отношение возрастает до $k_p/k_o^{1/2} = 0,031$.

В соответствии с концепцией ионных пар указанное возрастание отношения $k_p/k_o^{1/2}$ должно быть главным образом связано с возрастанием k_p .

**Константы скоростей элементарных реакций при полимеризации
β-бетаина в водном растворе при pH 2, $[\text{M}]=0,25 \text{ моль/л}$,
[ДАК] $=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, 10°, УФ, $\lambda=365 \text{ нм}$, $T_{\text{св}}/T_{\text{темн}}=1$**

$v \cdot 10^7$ моль/л·сек	$v_{\alpha} \cdot 10^{10}$ моль/л·сек	$(k_p/k_o^{1/2}) \cdot 10^4$, $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}^{1/2}$	τ^{**} , сек.	$(k_p/k_o) \cdot 10^6$	$k_o \cdot 10^{-7}$, $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	k_p , $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$
$0,58 \pm 0,04$	$1,58 \pm 0,06$	$1,85 \pm 0,10$	$16,30 \pm 0,85$	$3,80 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,3$	$90,3 \pm 2,6$
$* 1,02 \pm 0,06$	$1,67 \pm 0,04$	$3,16 \pm 0,16$	$16,5 \pm 1,2$	$6,7 \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,4$	$149,0 \pm 7,0$

* В присутствии 0,5 моль/л NaCl.

** τ — время жизни радикала.

Определение элементарных кинетических констант скоростей роста и обрыва при pH 2 в отсутствие и в присутствии NaCl проводили с помощью метода «вращающегося сектора» [5]. Полученные значения среднего времени жизни радикалов τ , а также вычисленные значения отношения k_p/k_o и значения элементарных кинетических констант k_p и k_o приведены в таблице. Видно, что возрастание общей скорости полимеризации β-бетаина в водном растворе при pH 2 при увеличении ионной силы обусловлено только возрастанием константы скорости роста цепей.

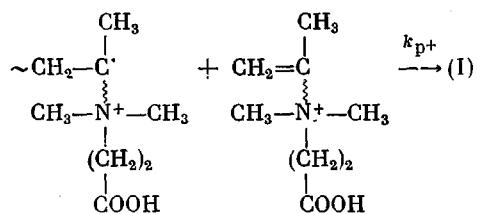
Полученные результаты аналогичны данным по влиянию ионной силы растворов на константу скорости роста при радикальной полимеризации акрилат- и метакрилат-анионов в щелочных водных растворах [6]. Вполне естественно поэтому допустить, что природа рассматриваемых эффектов в обоих случаях одинакова и что образование ионных пар — ионизованный макрорадикал — низкомолекулярный противоион — приводит к возрастанию константы скорости роста.

Характерно, что при полимеризации β-бетаина, как и при полимеризации акрилат- и метакрилат-анионов [7], в условиях изменения константы скорости роста, константа скорости обрыва практически не меняется.

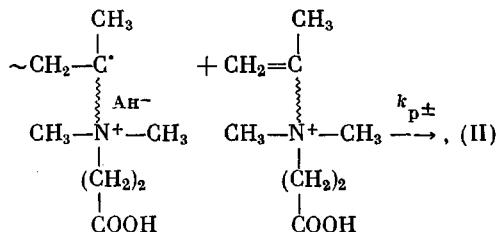
Отмеченное постоянство значений константы скорости бимолекулярного обрыва с ростом pH (полимеризация акрилат- и метакрилат-анионов) и при увеличении ионной силы водного раствора при фиксированном pH (полимеризация β -бетамина pH 2, полимеризация акрилат-анионов pH 8) за-служивает специального комментария. Нечувствительность скорости рекомбинации (диспропорционирования) макрорадикалов к таким факторам, которые способны резко влиять на скорость реакции роста цепи, в частности к электростатическим факторам, можно объяснить лишь приняв, что стадия обрыва лимитируется диффузионными процессами. Можно полагать, что лимитирующей стадией реакции бимолекулярного обрыва является диффузия друг к другу концевых звеньев двух макромолекулярных клубков, предварительно сблизившихся согласно Норту [8] на расстояние меньше критического.

Для корректного кинетического описания рассмотренных эффектов следует, естественно, учитывать возможность протекания параллельно нескольких реакций роста цепи, что может быть связано с различным состоянием концевого звена макрорадикала. В частности, можно рассматривать экспериментально найденную константу скорости роста — эффективную константу как сумму нескольких констант. Действительно, при pH 2, т. е. в условиях определения эффективной константы скорости роста цепи методом «вращающегося сектора» в соответствии со значением pK_a карбоксильной группы, все звенья полимерных цепей, а следовательно, и макрорадикалов несут положительный заряд. Вообще говоря, рост цепи может происходить как на радикалах, связанных в концевые ионные пары, так и на радикалах, концевые ионные пары которых диссоциированы. Поэтому задача сводится к определению вклада констант скорости роста указанных реакций в эффективную константу скорости роста, определенную методом «вращающегося сектора».

В области pH 2, где полимеризующиеся частицы — растущие радикалы и молекулы мономера уже полностью положительно заряжены, следует учитывать возможность параллельного протекания следующих реакций роста цепи:



В этом случае рост цепи происходит при взаимодействии положительно заряженных мономера и радикала



где AH^- — низкомолекулярный анион.

Здесь рост цепи осуществляется путем присоединения мономера к макрорадикалу, концевое звено которого существует в виде локализованной ионной пары.

В приводимом анализе делается допущение о том, что ролью ионных пар на соседних с концевым звеном звеньях макрорадикала можно пре-небречь.

Таким образом, для скорости полимеризации с учетом реакций (I) и (II) с константами k_{p+} и $k_{p\pm}$ получим:

$$v = k_p [R^\cdot]_0 [M] = k_{p+} [R_+]^\cdot [M] + k_{p\pm} [R_\pm^\cdot] [M], \quad (1)$$

где $[R^\cdot]_0$ — общая концентрация положительно заряженных радикалов. Измеряемую на опыте константу скорости роста можно выразить в виде суммы

$$k_p = k_{p\pm}\varphi + k_{p+}(1-\varphi), \quad (2)$$

где $\varphi = [R_\pm^\cdot]/[R^\cdot]_0$ — доля концевых звеньев макрорадикалов, связанных в ионные пары. Для равновесия, характеризующего образование ионных пар, можно записать

$$\{[R^\cdot]_0 - [R_\pm^\cdot]\} [A\text{H}^-]/[R_\pm] = K_d, \quad (3)$$

где $[A\text{H}^-]$ — концентрация низкомолекулярных анионов: K_d — константа диссоциации ионных пар при фиксированной степени ионизации полимера, т. е. при фиксированном pH. Из уравнения (3) получаем

$$\varphi = [R_\pm^\cdot]/[R_0^\cdot] = [A\text{H}^-]/\{K_d + [A\text{H}^-]\} \quad (4)$$

Подставляя значение φ в уравнение (2), получаем

$$k_p = (k_{p\pm}[A\text{H}^-] + k_{p+}K_d)/(K_d + [A\text{H}^-]) \quad (5)$$

или

$$v = [R^\cdot]_0 [M] \{(k_{p\pm}[A\text{H}^-] + k_{p+}K_d)/(K_d + [A\text{H}^-])\} \quad (6)$$

Уравнение (6) может быть упрощено, если в духе гипотезы об ионных парах допустить, что $k_{p\pm} \gg k_{p+}$, тогда

$$\frac{[M][R^\cdot]_0}{v} = \frac{K_d}{k_{p\pm}[A\text{H}^-]} + \frac{1}{k_{p\pm}} \quad (7)$$

В такой форме уравнение (7) может быть подвергнуто экспериментальной проверке. С этой целью была проведена серия опытов по изучению влияния добавок NaCl на стационарную скорость полимеризации β -бетамина.

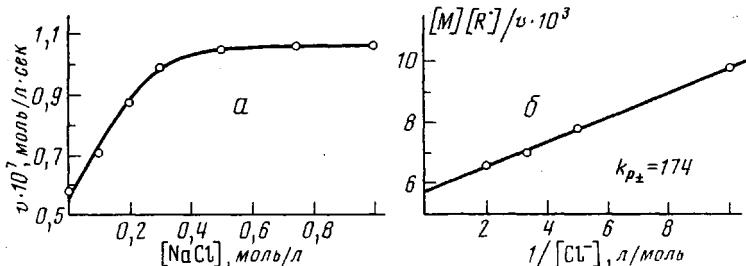


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации β -бетамина от концентрации NaCl (a), и зависимость $[M][R^\cdot]/v$ от $1/[Cl^-]$ в водном растворе при pH 2, установленном добавлением H_2SO_4 (б)

10°, $[M] = 0,25$ моль/л, [ДАК] = $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, УФ, $\lambda = 365$ нм

в тех же условиях, в которых были измерены элементарные кинетические константы секторным методом.

Полученная зависимость скорости полимеризации от концентрации ионов Cl^- имеет характер гиперболы (рис. 3, a), т. е. при определенной концентрации анионов скорость полимеризации достигает своего предельного значения. Далее эти результаты были обработаны в координатах уравнения (7). Как видно из рис. 3, б, при этом наблюдается спрямление гиперболической зависимости. Сам факт спрямления гиперболы в координатах уравнения (7) уже свидетельствует о правильности сделанного допущения

о том, что $k_{p\pm} \gg k_{p+}$. Из проведенного построения графически были определены величины K_d и $k_{p\pm}$: $K_d = 0,07$ г-моль/л, $k_{p\pm} = 174$ л/моль·сек, в то время как экспериментально определенная секторным методом величина эффективной константы скорости роста $k_p = 149 \pm 7$ л/моль·сек.

Удовлетворительное количественное совпадение константы k_p и константы $k_{p\pm}$, полученной обработкой экспериментальных данных по уравнению (7), указывает на то, что в данном случае, т. е. при полимеризации β -бетамина при pH 2, рост цепи осуществляется в основном макрорадикалами, концевые звенья которых включены в состав ионных пар.

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

Поступила в редакцию
1 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. F. T. Fiedorek, Pat. USA, 2548425, 1951.
2. H. E. Winberg, Pat. USA, 2774130, 1952.
3. T. A. Асонова, Е. Ф. Разводовский, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 188, 583, 1969; D. A. Topchiev, A. I. Kurilova, T. M. Karaputadze, L. A. Mkrtchian, V. A. Kabanov, International Symposium on Makromolecular Chemistry, Madrid, 1974, p. 23.
4. Д. А. Топчев, Л. А. Мкртчян, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 226, 883, 1976.
5. G. M. Burnett, H. W. Melville, Technique of Organic Chemistry, London – New York, v. 8, 1963, p. 11.
6. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1975.
7. T. M. Карапутадзе, A. И. Курилова, Д. А. Топчев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B14, 323, 1972.
8. A. M. North, Chem. Ind., 39, 1295, 1968.