

УДК 541.64:542.952

РОЛЬ ИОНОГЕННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

*Трубицына С. Н., Исмаилов И., Аскаров М. А.*

Методом УФ-спектроскопии исследовано влияние ионогенных мыл на реакцию донорно-акцепторного взаимодействия азотсодержащих винильных мономеров с персульфатом калия в полярных средах (вода, ДМФ). Установлено, что эмульгаторы, улучшая диффузию компонентов в системе, а в некоторых случаях способствуя и активации мономеров, создают благоприятные условия для получения комплекса мономер — перекись и высокоеффективных инициирующих центров.

В работах [1, 2] сообщено о способности ряда азотсодержащих мономеров (акрилонитрил (АН), акриламид (АА), N-винилпирролидон (ВП), 2-метил-5-ваниллиридин (МВП)) в присутствии водного раствора катион-активного мыла цетилпиридинийхлорида (ЦПХ) и персульфата калия к низкотемпературной полимеризации ( $5-20^\circ$ ), активируемой радикалами, образующимися при распаде комплекса азотсодержащий мономер —  $K_2S_2O_8$ . Согласно экспериментальным данным, азотсодержащие мономеры полимеризуются в водных средах и без добавок ЦПХ, однако скорость процесса в этом случае низка, а началу реакции предшествует значительный период индукции (рис. 1, кривая 5). Одновременно с этим замечено некоторое увеличение молекулярной массы полимеров. Так, молекулярная масса полиакрилонитрила, полученного в присутствии ЦПХ и без него (при прочих равных условиях), составляет  $2,8 \cdot 10^6$  и  $3,2 \cdot 10^6$  соответственно.

Учитывая специфику действия цетилпиридинийхлорида, проявляющуюся в изменении кинетических особенностей полимеризации указанных мономеров, мы попытались выяснить роль ионогенных эмульгаторов в процессе активации подобного вида реакций и на этой основе установить оптимальные условия получения полимеров из «активных» мономеров. Объектами служили ПАВ катионного и анионного типов: из олигомерных — ЦПХ и дюпанол ( $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ), из полимерных — аминированный пиридином полистирол (АПС) и сульфированный полистирол (СПС), полученные химической модификацией полистирола с  $M=14,5 \cdot 10^3$  по методикам [3] и [4] соответственно. АПС и СПС — аналоги низкомолекулярных мыл; исследованием коллоидно-химических свойств этих полизелектролитов установлено [5], что их водные растворы, как и низкомолекулярные ПАВ, имеют мицеллярную структуру — образуют мицеллы (для СПС и АПС критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) равна 0,01 и 0,015 % соответственно) и солюбилизируют нерастворимые в воде органические соединения. Поведение детергентов в изучаемом процессе оценивали по УФ-спектрам (спектрофотометр СФ-4А) растворов эмульгаторов в комбинациях с мономерами (акрилонитрил и N-винилпирролидон) и  $K_2S_2O_8$  в диапазоне длин волн 220—500 нм, при концентрациях мыл, превышающих их ККМ. Исходные реагенты (мономеры, эмульгаторы, персульфат калия, растворители), применяемые для спектрофотометриче-

ских исследований, очищали от примесей известными способами; их константы близки к литературным данным.

Предварительными исследованиями установлено, что N-винилпирролидон в сочетании с  $K_2S_2O_8$  в водной среде дает довольно яркое розовое окрашивание, а в электронных спектрах поглощения (рис. 2, кривая 6) — новую, небольшой интенсивности полосу с  $\lambda=455 \text{ нм}$ , сдвинутую в длинноволновую область по сравнению с полосами поглощения взаимодействующих компонентов (для ВП  $\lambda=235 \text{ нм}$ , для  $K_2S_2O_8$  —  $273 \text{ нм}$ ). Оптическая плотность полосы с  $\lambda=455 \text{ нм}$ , характеризующая концентрацию в системе

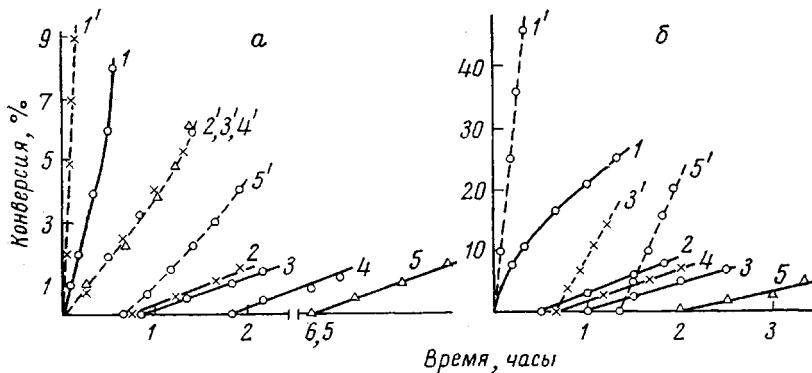


Рис. 1. Кинетика полимеризации

а — АН (1—5), МВП (1'—5'); б — ВП (1—5) и АА (1'—5') в присутствии ионогенных мыл: 1, 1' — 0,06 моль/л ЦПХ, 2, 2' — 0,5% АПС; 3, 3' — 0,05 моль/л дюпапола; 4, 4' — 0,5% СПС, 5, 5' — в отсутствие ионогенных мыл  $[K_2S_2O_8] = 0,075 \text{ моль/л}$ , соотношение органической и водной фаз 1 : 2;  $20^\circ$

комплекса ВП —  $K_2S_2O_8$ , увеличивается во времени, достигая максимума примерно за 2 часа. Затем спектрально регистрируется небольшое уменьшение ее интенсивности (рис. 2, спектр 6''), что следует отнести к распаду комплекса и появлению в реакционной среде инициирующих центров. Эти данные находятся в соответствии с результатами исследования, представленными на рис. 1, б (кривая 5): именно после индукционного периода (2 часа) начинается полимеризация ВП в воде, причем скорость ее мала, что, видимо, определяется в основном низкой концентрацией активных радикалов в системе.

При исследовании донорно-акцепторного взаимодействия акрилонитрила с персульфатом калия в ДМФ (рис. 3) обнаружена новая малоинтенсивная широкая полоса поглощения с  $\lambda=350 \text{ нм}$ , отсутствующая в спектре мономера и перекиси в аналогичном растворителе: для АН  $\lambda=290$ , для  $K_2S_2O_8$  —  $270 \text{ нм}$ . Оптическая плотность полосы с  $\lambda=350 \text{ нм}$  несколько увеличивается во времени, достигая своего максимального значения примерно за 5 час, после чего интенсивность ее падает. Ранее было установлено [6], что активирующее действие комплекса АН —  $K_2S_2O_8$  в ДМФ обычно начинает проявляться после индукционного периода, равного 5 час. Из приведенных результатов следует, что начало полимеризации акрилонитрила по времени совпадает с появлением в системе соответствующих радикалов.

Таким образом, исследование электронных спектров поглощения систем, состоящих из азотсодержащих мономеров и  $K_2S_2O_8$  в полярных средах (вода, ДМФ), указывает на непосредственное существование между этими компонентами донорно-акцепторного взаимодействия, протекающего во времени. Полный перенос электронов с образованием ион-радикалов в этом случае, видимо, затруднен, что обусловливает при малой концентрации активных центров низкую скорость превращения.

Полимеризацией азотсодержащих мономеров и спектрофотометрическими исследованиями их комплексообразования с персульфатом калия в при-

существии добавок детергентов установлено следующее. Прежде всего следует отметить, что при введении в реакционную смесь (мономер —  $K_2S_2O_8$  — вода) дюпанола, ЦПХ, СПС или АПС в электронных спектрах поглощения не обнаруживается новых полос поглощения по сравнению с полосами, относящимися к свободным компонентам (для АПС  $\lambda=260\text{ нм}$ , для СПС —  $260\text{ нм}$ ; для ЦПХ и ДП в области  $220$ — $500\text{ нм}$  характерные полосы поглощения отсутствуют) и к самим комплексам. Положение последних не меняется, но время, необходимое для установления максимального значения их оптической плотности, сокращается, а в случае

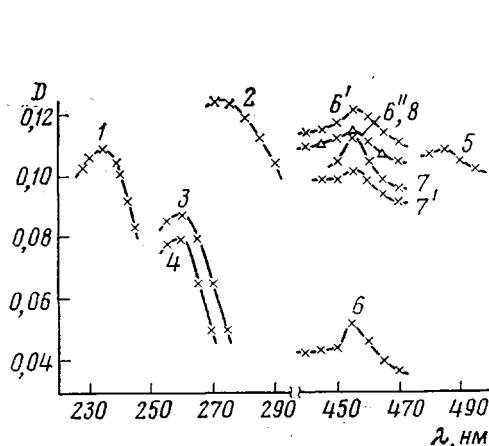


Рис. 2

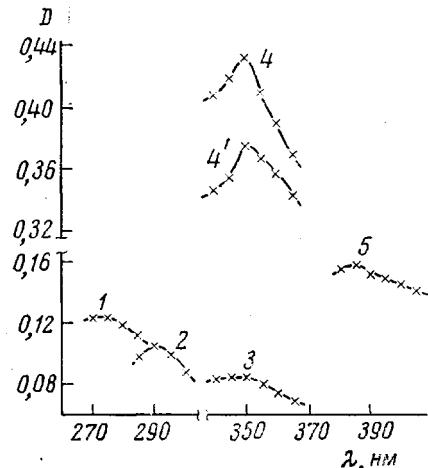


Рис. 3

Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы ВП— $K_2S_2O_8$  в воде

$[K_2S_2O_8]=0,075$ ;  $(VPI)=4,6$ ;  $(ЦПХ)=0,06$ ;  $[дюпанол]=0,05\text{ моль/л}$ ;  $(СПС)$  и  $(АПС)=0,5\%$ . 1 — ВП; 2 —  $K_2S_2O_8$ ; 3 — СПС; 4 — АПС; 5 — ВП—ЦПХ через 24 часа после слияния; 6, 6', 6'' — ВП— $K_2S_2O_8$  сразу после слияния (6), через 2 часа (6') и 2,5 часа (6''); 7, 7' — ВП —  $K_2S_2O_8$  — дюпанол сразу после слияния (7) и через 1 час (7'); 8 — ВП —  $K_2S_2O_8$  — СПС сразу после слияния

Рис. 3. Электронные спектры поглощения системы АН— $K_2S_2O_8$  в ДМФ

Концентрации, моль/л:  $K_2S_2O_8=0,075$ ,  $АН=7,5$ ;  $ЦПХ=0,06$ . 1 —  $K_2S_2O_8$ ; 2 — АН; 3 — АН —  $K_2S_2O_8$  сразу после слияния; 4, 4' — АН —  $K_2S_2O_8$  — ЦПХ сразу после слияния (4) и через 1 час (4'); 5 — АН — ЦПХ через 24 часа после слияния

цитилпиридинийхлорида максимум полосы поглощения комплекса мономер —  $K_2S_2O_8$  зафиксирован сразу после слияния реагирующих веществ (рис. 2 и 3). Из рис. 2 видно, что уменьшение интенсивности полос поглощения, характеризующих концентрацию комплекса в системе, происходит примерно с одной скоростью как в присутствии дюпанола, АПС, СПС (рис. 2, кривая 7 и 7'), так и без их добавок (рис. 2, кривые 6' и 6''). Можно полагать, что стабильность комплекса мономер —  $K_2S_2O_8$  в этих случаях одна и та же. Очевидно, ионогенные мыла (дюпанол, АПС и СПС) в изучаемом процессе способствуют лишь созданию благоприятных условий для донорно-акцепторного взаимодействия мономера с перекисью, и этот эффект, видимо, обусловлен улучшенным контактом исходных компонентов за счет явления солюбилизации. Цитилпиридинийхлорид наряду с указанным выше действием способствует существенной активации процесса, оказывая, по всей видимости, влияние и на устойчивость комплекса. Действительно, в процессе полимеризации дюпанол, АПС и СПС не оказываются заметного влияния на скорость превращения (в сравнении с реакцией в водной среде), но способствуют некоторому сокращению периода индукции в случае водорастворимых мономеров (АА, ВП, АН) и полному снятию его для нерастворимого 2-метил-5-винилпиридина (рис. 1, кривые 2—4). Существенное повышение скорости полимеризации с полным устранением индукции для всех исследованных мономеров обеспечивается лишь в присутствии цитилпиридинийхлорида (рис. 1, кривая 1).

Методом УФ-спектроскопии нами была установлена способность азотсодержащих мономеров к образованию комплекса с ЦПХ, о чем судили по появлению сразу после слияния реагирующих компонентов (донорного мономера и цетилпиридинийхлорида, обладающего акцепторными свойствами) новой полосы поглощения: для АН — ЦПХ и ВП — ЦПХ 385 и 485 нм соответственно (рис. 2, 3, кривые 5). Реакция образования таких комплексов проходит, видимо, довольно быстро, а сами комплексы имеют высокую стабильность. Так, спектры растворов, записанные через 1 час после слияния реагентов, мало отличаются от первоначальных спектров (заметно лишь небольшое повышение интенсивности полосы поглощения) и характеризуют, по-видимому, завершение процесса комплексообразования, поскольку в спектрах, записанных спустя 1 сутки, изменений не обнаружено.

Для четвертичной аммониевой соли полимерного типа (АПС), имеющей, так же как и ЦПХ, акцепторную природу, образования комплекса с азотсодержащим мономером не зафиксировали, что, по нашему мнению, определяется особенностями строения полимерных мыл. Известно, что полиэлектролиты характеризуются высокой плотностью расположения ионогенных групп. Вследствие этого молекулы их могут испытывать в растворах значительные электростатические взаимодействия, приводящие к деформации молекулярных цепей. Такая деформация зависит от степени ионизации ионогенных групп и является функцией рН раствора. Ранее [5] исследованием зависимости относительной вязкости водного раствора АПС от рН установлено, что нейтральная среда способствует понижению вязкости раствора за счет свертывания молекулярной цепи АПС в клубок, внутри которого находится значительная часть как основной цепи, так и алкильных и ионогенных групп. Комплексообразующая способность азотсодержащих мономеров по отношению к АПС в таком виде, очевидно, будет затруднена, и образование комплекса не фиксируется вследствие его небольшой концентрации в системе. Анионактивные мыла как олигомерные, так и полимерные, комплексы с азотсодержащими мономерами не дают.

Образование сольватного комплекса между азотсодержащим мономером и субстратом (ЦПХ), видимо, вносит существенный вклад в активационный процесс, реорганизуя мономер при переходе от исходного к переходному состоянию. Возможное перераспределение электронной плотности на внутримолекулярных связях азотсодержащего мономера за счет его предварительной адсорбции на ионной паре, какой является цетилпиридинийхлорид, по-видимому, облегчает как взаимодействие активированного комплексообразованием мономера с персульфатом калия при атаке последним сольватного комплекса мономер — ЦПХ, так и полный перенос электронов в комплексе мономер —  $K_2S_2O_8$  с образованием соответствующих ион-радикалов.

Механизм исследуемого процесса требует, безусловно, дальнейшей детализации, но можно уже сейчас отметить сложность этой реакции, проходящей в несколько этапов, из которых следует выделить прежде всего: 1) активацию азотсодержащего мономера за счет его комплексообразования с ионной парой субстрата; 2) образование комплекса (активированный мономер —  $K_2S_2O_8$ ) с полным переносом электронов и возникновением соответствующих ион-радикалов.

Следует отметить, что ионные пары щелочных галогенидов ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ), обычно способствующие относительному возрастанию скорости превращения за счет химической активации закомплексованного мономера [7], не влияют на скорость процесса и величину периода индукции при внесении их в реакционную систему мономер —  $K_2S_2O_8$  — вода, либо мономер —  $K_2S_2O_8$  — ЦПХ — вода в эквимольном количестве по отношению к мономеру. Видимо, эффективное образование и активирующее действие комплекса азотсодержащий мономер —  $K_2S_2O_8$  оказываются воз-

можными в присутствии лишь таких комплексообразующих добавок, которые, с одновременной активацией закомплексованного с ними мономера, обеспечивают хороший контакт реагирующих компонентов за счет процесса диффузии. Как установлено, такую роль способны выполнять олигомерные катионактивные мыла типа четвертичных аммониевых солей. При использовании полимерных детергентов этой природы следует, видимо, учитывать их конформационное состояние.

Ташкентский политехнический  
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию:  
3 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Трубицына, Ю. В. Лебедева, М. А. Аскаров, Химия и химич. технол., 19, 1429, 1976.
2. С. Н. Трубицына, И. Исмаилов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., А19, 495, 1977.
3. С. Н. Трубицына, Х. К. Руаметова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., А13, 1734, 1971.
4. Н. А. Петрова, В. Я. Починок, И. П. Федорова, Ю. В. Виленский, Высокомолек. соед., А10, 327, 1968.
5. С. Н. Трубицына, И. Исмаилов, М. А. Аскаров, Коллоидн. ж., 38, 198, 1976.
6. С. Н. Трубицына, И. Исмаилов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., Б18, 153, 1976.
7. В. А. Кабанов, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 25.

---

#### ROLE OF IONOGENIC EMULSIFIERS IN PROCESS OF LOW-TEMPERATURE POLYMERIZATION OF NITROGEN-CONTAINING MONOMERS

*Trubitzyna S. N., Ismailov I., Askarov M. A.*

#### Summary

By the method of UV-spectroscopy the influence of ionogenic soaps upon the reaction of donor-acceptor interaction of nitrogen-containing vinyl monomers with potassium persulfate in polar media (water, DMF) has been studied. It has been found that emulsifiers improving the diffusion of components in the system and in some cases also contributing to monomers activation, form favorable conditions to obtain the complex monomer-peroxide high-effective initiating centers.

---