

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) ХХІІІ

1981

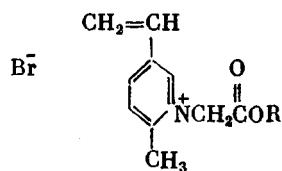
№ 11

УДК 541.64:546.212

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ПИРИДИНИЕВЫХ МОНОМЕРОВ В ВОДЕ

Егоров В. В., Зубов В. П., Голубев В. Е.,
Шапиро Ю. Е., Древаль В. Е., Титкова Л. В.,
Кабанов В. А.

Ранее при исследовании полимеризации ионогенных мономеров в растворе в ряде случаев были обнаружены явления ассоциации мономерных молекул, которые сказываются на кинетике полимеризации как в органических, так и в водных средах [1]. При этом в воде способность мономерных молекул к ассоциации возрастает при наличии в молекуле наряду с ионогенной группой значительного по размеру алифатического радикала, т. е. при переходе к поверхностно-активным мономерам [2]. Представляло интерес выяснить, как будут влиять процессы ассоциации на кинетику полимеризации в воде N-ацеталкил-2-метил-5-винилпиридиний-бромидов (МВПА-Р) общей формулы



(R = C₄H₉ (МВПА-бутил), C₈H₁₇ (МВПА-октил), C₁₀H₂₁ (МВПА-декил)), обладающих различной поверхностной активностью в зависимости от величины алифатического радикала R.

Мономеры получены алкилированием 2-метил-5-винилпиридина соответствующими эфирами бромусусной кислоты по методике работы [3].

Спектры ЭПР записаны на радиоспектрометре типа «Рубин», в качестве спиновой ловушки использовали нитрозо-трит-бутан.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом при 303 К. Методом гравиметрии были определены контракции, равные 3,9% для МВПА-октил и МВПА-декил и 5,9% для МВПА-бутил.

Скорости инициирования определяли методом ингибиования. В качестве сильного ингибитора использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-оксииперидин-N-оксид, предварительно показав, что он устойчив во всех изученных системах.

Вязкость водных растворов мономеров определяли на ротационном вискозиметре для маловязких жидкостей ВМВ-03 при 303 К.

В предварительных опытах было обнаружено, что мономеры МВПА-Р спонтанно полимеризуются в воде при 303 К. В отличие от известной для винилпиридиневых солей спонтанной полимеризации по цвиттер-ионному механизму [1] обнаруженная реакция не ингибируется углекислым газом, в то время как кислород сильно ингибирует процесс. Эти факты позволили предположить радикальный механизм спонтанной полимеризации мономеров МВПА-Р. Для подтверждения данного предположения был использован метод «спиновой ловушки». Введение нитрозо-трит-

на ингибиравало полимеризацию. При этом в спектрах ЭПР при всех концентрациях «ловушки» были обнаружены продукты присоединения нитрозо-*трит*-бутана к радикалам роста МВПА-R (рис. 1), спектры которых аналогичны спектрам продуктов присоединения нитрозо-*трит*-бутана к радикалам роста МВПА-R, полученным в условиях вещественно инициируемой радикальной полимеризации в этаноле [4]. Как следует из сравнения спектров для МВПА-этил и МВПА-октил, в последнем случае спектр анизотропный, что объясняется заторможенным вращением присоединившейся ловушки, связанным, по-видимому, с наличием объемного заместителя в мономере. Хотя обнаружить первичные инициирующие радикалы не

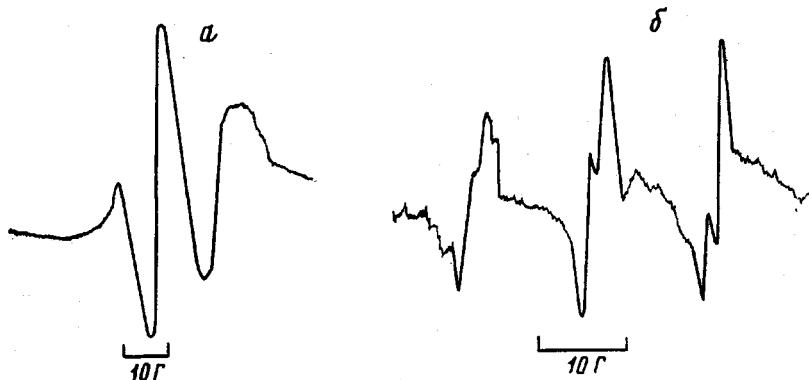
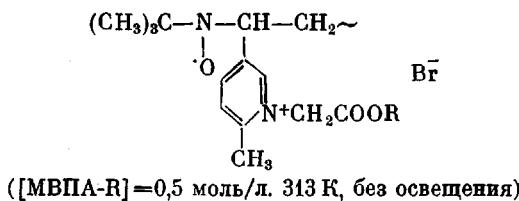


Рис. 1. Спектры ЭПР продуктов присоединения в воде радикалов роста МВПА-октил (а) и МВПА-этил (б) к нитрозо-*трит*-бутану, общей формулы



удалось, не вызывает сомнения, что спонтанная полимеризация солей ряда МВПА-R является радикальным процессом. Природа инициирующих радикалов и механизм их образования требуют специального исследования.

На рис. 2 приведены графики зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации мономера для МВПА-бутил, МВПА-октил и

**Кинетические параметры полимеризации МВПА-R в воде
(Нефильтрованное УФ-облучение, без инициатора, 303К)**

Мономер	[МВПА-R], моль/л	$v_p \cdot 10^8$, моль л·с	$v_{\text{ИН}} \cdot 10^{-8}$, моль л·с	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^{1/2}$, $(\frac{\text{л}}{\text{моль}\cdot\text{с}})^{1/2}$
МВПА-бутил	0,5	0,8	0,33	0,28
МВПА-октил	0,4	2,0	0,83	0,55
	0,6	5,7	1,67	0,74
МВПА-декил	0,3	2,5	1,52	0,68
	0,5	12,0	3,33	1,32

МВПА-декил в случае темнового и УФ-инициируемого процессов. Как видно из рисунка на примере МВПА-декила, зависимости скорости радикальной полимеризации для темнового и УФ-инициируемого процессов имеют сходный вид, при этом скорость полимеризации на свету выше, чем

в темноте. Это свидетельствует о том, что разница в скоростях обеих реакций связана лишь с различиями в скоростях инициирования. Приведенные факты позволили нам в дальнейшем обсуждать данные, касающиеся только УФ-инициированной полимеризации.

Как следует из рис. 2, в области малых концентраций мономера (меньше 0,3 моль/л) скорость полимеризации увеличивается в ряду: МВПА-бутил, МВПА-октил, МВПА-декил, т. е. с увеличением размера заместителя R в мономере. Наряду с этим для мономеров МВПА-октил и МВПА-декил выше определенной критической концентрации наблюдается дополнительное возрастание скорости полимеризации. Как видно на рис. 2,

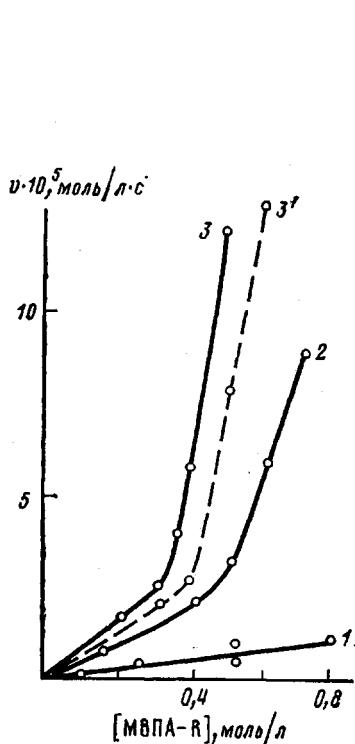


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в воде при 303 К: 1 — МВПА-бутил, 2 — МВПА-октил, 3, 3' — МВПА-декил (3 — нефильтрованное УФ-облучение, 3' — без освещения)

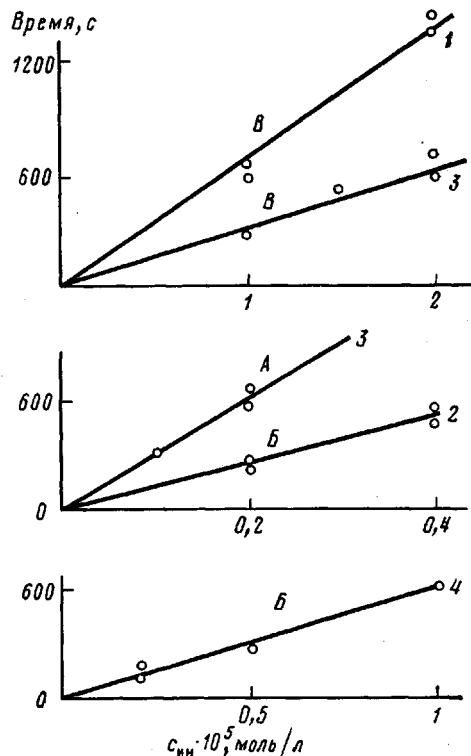


Рис. 3. Зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора при полимеризации МВПА-бутила (A), МВПА-октила (B), МВПА-декила (C) в воде для концентраций мономера 0,3 (1), 0,4 (2), 0,5 (3), 0,6 моль/л (4) (нефильтрованное УФ-облучение, 303 К)

величина критической концентрации тем меньше, чем больше размер алифатического заместителя R в мономере, т. е. чем выше поверхностная активность МВПА-R. Для выяснения причин этих явлений были проведены дальнейшие кинетические измерения.

Были определены значения скоростей инициирования для мономеров в изученном интервале концентраций (рис. 3) и рассчитаны эффективные значения констант $(k_p/k_o)^{1/2}$. Величина отношения констант — эффективная, так как для расчетов были использованы средние концентрации мономеров в воде, что, по-видимому, не вполне корректно для ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (см. ниже). В таблице приведены некоторые кинетические параметры радикальной полимеризации МВПА-R в воде. Как следует из таблицы, оба обнаруженных

эффекта возрастания скорости полимеризации связаны как с ростом скорости инициирования, так и отношения $(k_p/k_o)^{1/2}$ _{вф}.

Ранее было установлено, что МВПА-бутил не проявляет заметных поверхностно-активных свойств, в то время как МВПА-октил и МВПА-децил являются поверхностно-активными соединениями [2]. Для них определены значения ККМ₁, равные 0,0135 (МВПА-октил) и 0,0045 моль/л (МВПА-децил)¹. Видно, что ККМ₁ уменьшается при переходе от МВПА-октила к МВПА-децилу, причем, как следует из сравнения этих данных

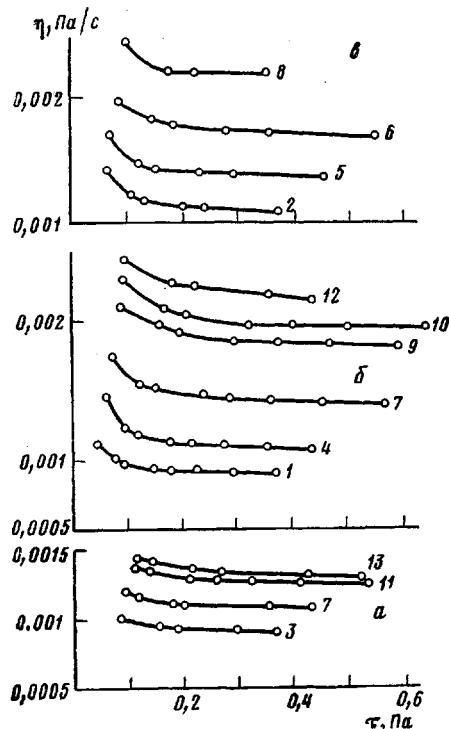


Рис. 4

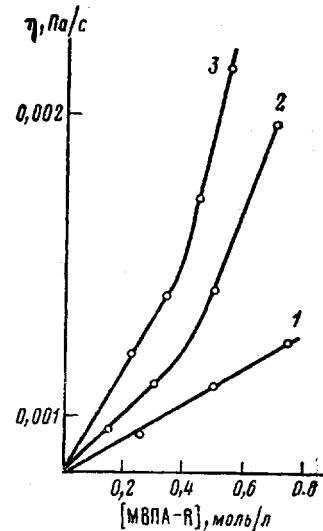


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость абсолютной вязкости растворов МВПА-бутила (а), МВПА-октила (б), МВПА-декила (с) в воде от напряжения сдвига для следующих концентраций: 1 – 0,145, 2 – 0,220, 3 – 0,250, 4 – 0,290, 5 – 0,330, 6 – 0,440, 7 – 0,500, 8 – 0,550, 9 – 0,600, 10 – 0,700, 11 – 0,750, 12 – 0,800, 13 – 1,000 моль/л

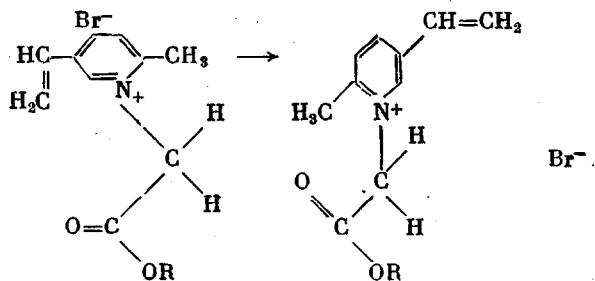
Рис. 5. Зависимость абсолютной вязкости раствора МВПА-бутила (1), МВПА-октила (2), МВПА-декила (3) в воде от концентрации мономера в воде при 303 К

с рис. 2, ККМ₁ мономеров существенно ниже концентраций, при которых проводили кинетические измерения. Эти факты позволили нам предположить, что явления закономерного возрастания скорости полимеризации при концентрациях ниже 0,300 моль/л в ряду: МВПА-бутил – МВПА-октил – МВПА-декил, а также появление критических концентраций для двух последних мономеров, выше которых скорость дополнительно возрастает, связаны как с явлениями мицеллообразования в растворе, так и с возможной дополнительной перестройкой ассоциатов МВПА-октил и МВПА-декил, что известно из литературы для растворов дифильных поверхностно-активных веществ и обычно наблюдается при концентрациях, более чем на порядок превышающих ККМ₁ [5]. Для изучения этих явлений были привлечены методы вискозиметрии и спектроскопии ПМР.

¹ Определено в воде при 293 К методом стагногометрии на границе вода – воздух.

На рис. 4 приведены зависимости абсолютной вязкости растворов МВПА-*R* от напряжения сдвига для ряда концентраций мономера в воде. На рисунке видно, что отклонение зависимости вязкость – напряжение от линейной при малых напряжениях сдвига (аномалия вязкости) незначительно для МВПА-бутила и существенно для поверхностно-активных мономеров МВПА-октила и МВПА-декила, что можно связать с наличием в растворе этих мономеров выше ККМ ассоциатов (мицелл). На рис. 5 приведены зависимости абсолютной вязкости растворов МВПА-*R* от концентрации мономеров в воде, построенные на основании рис. 4. Как видно из рис. 5, вязкость растворов мономеров монотонно возрастает с концентрацией в области концентраций ниже 0,3 моль/л. При этом вязкость раствора МВПА-*R* в воде увеличивается при переходе от МВПА-октила к МВПА-декилу, т. е. в области мицеллярных растворов размер ассоциатов мономера при данной концентрации МВПА-*R* в воде увеличивается с ростом поверхностной активности мономера. Это, по-видимому, и является причиной возрастания скорости полимеризации МВПА-*R* с ростом *R* в области концентраций мономера ниже 0,3 моль/л (рис. 2).

Как следует из рис. 5, для мономеров МВПА-октила и МВПА-декила в области изученных концентраций мономеров в воде обнаруживается критическая концентрация, выше которой вязкость раствора дополнительно возрастает, что вызвано укрупнением ассоциатов мономерных молекул. Наличие такой концентрации для МВПА-декила, выше которой происходит перестройка и укрупнение ассоциатов молекула мономера поверхностно-активного вещества, было показано независимо методом ПМР в работах [6, 7]. При этом использование сдвигующих и релаксационных реагентов позволило установить [6, 7], что конформация молекул МВПА-декила в области критической концентрации изменяется следующим образом:



В случае мономера МВПА-бутила, не обладающего ярко выраженной поверхностной активностью, подобное явление в области изученных концентраций не обнаруживается (рис. 5 и работы [6, 7]).

Полученные с помощью двух независимых физических методов результаты свидетельствуют о том, что обнаруженный эффект возрастания скорости полимеризации поверхностно-активных мономеров в области критических концентраций связан с увеличением размеров ассоциатов мономеров, а также с их перестройкой, переходом от сферических мицелл к ламелям с соответствующим изменением конформации молекул.

Таким образом, в работе на примере солей 2-метил-5-винилпиридина с различным по величине алифатическим заместителем при азоте показано, что образование и укрупнение ассоциатов мицелл молекул ионогенных мономеров поверхностно-активных веществ в растворе, а также переход от сферических мицелл к ламелям приводят к возрастанию скорости радикальной полимеризации, что может быть связано с увеличением эффективной концентрации мономера в реакционной зоне, с возрастанием скорости инициирования, а также отношения $k_p/k_o^{1/2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 158.
2. Егоров В. В., Костромин С. Г., Симакова Г. А., Титкова Л. В., Древаль В. Е., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Особенности полимеризации водных растворов солей 2-метил-5-винилпиридина с эфирами бромуксусной кислоты: Деп. ВИНИТИ, 1979, № 551-79.— Опубл. в РЖХим, 1979, № 7, с. 197.
3. А. с. 713868 (СССР). Производные N-карбоксиметилен-2-метил-5-винилпиридиний бромида в качестве стабилизаторов эмульсий / Егоров В. В., Зубов В. П., Симакова Г. А., Костромин С. Г.— Опубл. в Б. И., 1980, № 5.
4. Егоров В. В., Зубов В. П., Лачинов М. Б., Хачатуров О. Б., Голубев В. Б. Особенности радикальной полимеризации в спиртах винилпиридиниевых солей с различным гидрофильногидрофобным балансом.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 848.
5. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука, 1978.
6. Шапиро Ю. Е., Зубов В. П., Егоров В. В., Дозорова Н. П. Структура дисперсий и конформация молекул мономеров на основе 2-метил-5-винилпиридина и эфиров бромуксусной кислоты в водных и органических средах.— Коллоидн. ж., 1981, т. 45, № 1, с. 187.
7. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Егоров В. В., Зубов В. П. Спектроскопия ЯМР о структуре и конформации молекул мономерных ПАВ.— В кн.: Тезисы докл. Всесоюзной конференции Современные достижения ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Ташкент: ФАН, 1979, с. 113.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.V.1980

УДК 541.64:539.199

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕН-изо-ФТАЛАМИДЕ

*Кузнецов Г. А., Домкин В. С., Малинин Л. Н.,
Соколов Л. Б.*

Наиболее интересную и полную информацию о природе молекулярных движений удается получить, используя три метода: динамический механический, диэлектрический дипольной поляризации, ЯМР. Приложение высоких давлений к полимеру в процессе молекулярной релаксации позволяет более детально исследовать кооперативные процессы в полимерах. Вот почему в качестве объекта был выбран один из представителей нового перспективного класса ароматических полиамидов — поли-*m*-фенилен-изо-фталамид (ПМФИА) [1].

ПМФИА синтезировали методом эмульсионной поликонденсации [1]. Температуры стеклования T_g определяли термомеханическим методом на автоматическом приборе и дилатометрическим методом (ртутный объемный дилатометр). Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре УРС-50. Динамические механические свойства исследовали методом свободных затухающих колебаний на обратном крутильном маятнике на частоте 0,7 Гц. Кроме того, динамические механические свойства изучали также резонансным методом в интервале частот 20–200 Гц и температур -180 – $+270^\circ$. Ультразвуковые измерения выполняли в диапазоне частот 1–10 мГц, температур 20–500° и давлений 0–0,1 МПа импульсным методом. Для измерений диэлектрических характеристики в диапазоне частот 30–3·10⁶ Гц и температур -60 – $+150^\circ$ использовали широкополосный мост TR-10c.

Для ПМФИА также снимали спектры ЯМР широких линий. Спектры ЯМР от протонов снимали в виде производной сигнала по полю на частоте 16 МГц в интервале температур -140 – $+350^\circ$.