

УДК 541(64+127)

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ РЯДА
N,N-ДИАЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙХЛОРИДОВ**

Топчиев Д. А., Нажметдинова Г. Т.

Исследованы кинетические особенности радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийхлоридов в водных, водно-метанольных и метанольных растворах. Обнаружено, что при увеличении исходной концентрации мономера скорость полимеризации резко и нелинейно возрастает. Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что причина обнаруженного эффекта — уменьшение элементарной константы скорости отрыва цепей при возрастании концентрации мономера вследствие сравнительно высоких значений относительной вязкости исходных мономерных растворов.

Кинетика реакции радикальной полимеризации N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (I) стала предметом исследований лишь в самые последние годы [1–3]. При изучении зависимости начальной скорости полимеризации I, а также N,N-диэтил-N,N-диаллиламмонийхлорида (II) в водных растворах от исходной концентрации мономера было обнаружено, что скорость полимеризации резко и нелинейно возрастает с концентрацией мономера [1, 2]. Аналогичные результаты были получены для I Райнишем с сотр. [3–5].

В настоящей статье обсуждается природа обнаруженного эффекта.

I и II синтезированы по методике, описанной в работе [6]. pH водных растворов мономерных солей соответствовал значениям 6–7. Начальную скорость полимеризации измеряли дилатометрически в водных средах в интервале исходных концентраций мономера 0,1–3,0 моль/л. В качестве инициатора использовали персульфат аммония (ПСА) при 60° и ДАК при 75°. Вискозиметрические измерения проводили в вискосизметре типа Уббелоде.

Ранее было показано, что в рассматриваемых системах полимеризация полностью ингибируется эффективными радикальными ингибиторами [1]. Показано также, что спонтанная полимеризация в отсутствие радикального инициатора в исследуемых условиях не наблюдается. На рис. 1 представлена зависимость начальной скорости полимеризации I и II от исходной концентрации мономера в водных растворах (инициатор — ПСА). Как видно, полученная зависимость нелинейна, характеризуется переменным порядком по мономеру, превышающим первый, и при увеличении концентрации мономера скорость полимеризации резко и нелинейно возрастает.

Качественно аналогичная картина наблюдается и при полимеризации I, инициируемой ДАК. Единичный и более высокий порядок реакции по мономеру указывает на то, что в исследуемых системах деградационная передача цепи на мономер, характерная для полимеризации аллиловых мономеров [7], либо вообще не имеет места, либо в существенной степени подавлена.

Скорость полимеризации I и II имеет половинный порядок по концентрации используемых инициаторов ПСА (исследовано для интервала концентраций ПСА $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в водных растворах при 60°, рис. 2), причем как для исходной концентрации мономера $[M] = 1$ моль/л, так и $[M] = 3$ моль/л, а также по концентрации ДАК (интервал концентраций ДАК $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, водный раствор I, при $[M] = 2$ моль/л, 75°). Половинный порядок реакции по радикальному инициатору ПСА обнаружен также и в случае полимеризации I в метаноле (рис. 2).

В работах Райниша и сотр. [3–5] указывалось, что при полимеризации I в водных растворах при 35° и инициировании полимеризации ПСА обнаружено повышение порядка реакции по инициатору против обычного, т. е. 0,5. Для интервала исходных концентраций мономера 1,5–3,9 моль/л получено уравнение общей скорости полимеризации $v=k[I]^a[M]^b$, где показатель степени a имеет значения 0,76–0,85. Следует отметить, что указанные авторы при определении порядка реакции по инициатору проводили реакцию при более низкой температуре и использовали более высокие концентрации мономера.

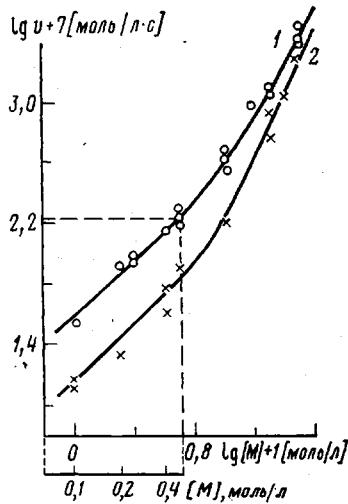


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации I (1) и II (2) от исходной концентрации мономера в водном растворе. $[ПСА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации мономеров I (1, 2, 5, 6) и II (3, 4) от концентрации инициатора ПСА (1–4, 6) и ДАК (5). $[M]=1$ (2, 4, 6), 2 (5) и 3 (1, 3). 1–5 — водные растворы, 6 — метанол. 60 (1–4, 6), 75° (5)

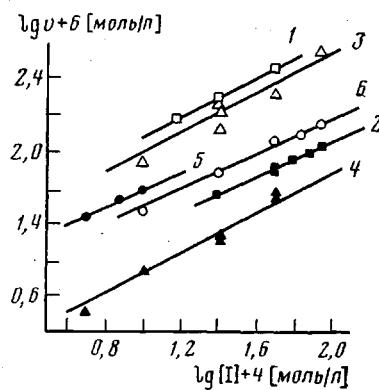


Рис. 2

кие концентрации инициатора (интервал $3 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л), чем в настоящей работе.

Определение скорости инициирования с помощью метода ингибиторов показало, что скорость инициирования $v_{ии}$ практически не изменяется при возрастании исходной концентрации мономера I от 1 до 3 моль/л (инициатор — ПСА, 60°) [1]. Поэтому обнаруженное резкое и нелинейное возрастание скорости полимеризации естественно связать с соответствующим возрастанием отношения элементарных кинетических констант роста и обрыва $k_p/k_0^{1/2}$. Как следует из полученных нами данных, при увеличении исходной концентрации I от 1 до 3 моль/л $k_p/k_0^{1/2}$ увеличивается в 2 раза (от 0,134 до 0,274 соответственно).

Для изучения влияния на начальную скорость полимеризации и, следовательно, на отношение элементарных кинетических констант $k_p/k_0^{1/2}$ pH и ионной силы раствора были проведены кинетические измерения при полимеризации I в водных растворах в широком диапазоне значений pH (pH устанавливали добавлением NaOH или H₂SO₄), а также ионной силы раствора — при варьировании природы и концентрации добавляемого неполимеризующегося электролита (таблица). При этом инициирование осуществляли с помощью ПСА и ДАК. Как видно из рис. 3 и таблицы, pH раствора не влияет в заметной степени на скорость полимеризации. Вместе с тем при добавлении в исходные растворы мономеров неполимеризующихся солей наблюдается небольшое возрастание скорости полимеризации (на ~20%, $[M]=0,5$ моль/л, $[NaCl]=2,5$ моль/л), которое во всяком случае не может быть причиной обсуждаемого резкого возрастания скорости полимеризации при увеличении концентрации мономера. Таким образом, обнаруженное увеличение отношения $k_p/k_0^{1/2}$, по нашему мнению,

не может быть обусловлено только возрастанием ионной силы раствора при увеличении исходной концентрации мономера.

Райншт с сотр. [3, 4], показав, что добавки NaCl также вызывают сравнительно небольшое (17% при $[NaCl]=1,0$ моль/л) увеличение скорости полимеризации I в водных растворах ($[M]=1,9$ моль/л), тем не

менее высказали предположение о существенном вкладе предложенного нами ранее для других систем [8] механизма ионных пар в актах роста цепи в обнаруженное нелинейное возрастание скорости полимеризации, т. е. допустили возможность значительного увеличения константы скорости k_p с увеличением концентрации мономера.

Важные данные о природе влияния концентрации мономера на отношение элементарных констант роста и обрыва при полиме-

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации I в воде от pH реакционных растворов (pH установлен добавлением NaOH и H_2SO_4). 1 - $[M]=2$, $[ДАК]=10^{-3}$ моль/л; 75° ; 2 - $[M]=0,5$; $[ПСА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 60°

ризации I были получены в опытах по сополимеризации I с акриловой кислотой (АК) в водных растворах (инициатор - ПСА, $[ПСА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°). Во всех опытах pH исходных водных растворов сомономеров находился в области 2,0, т. е. АК (M_2) и соответствующие ей звенья в макромолекулах сополимера были неионизованы. Состав сополи-

Влияние природы и концентрации низкомолекулярного электролита на скорость полимеризации I в водном растворе ($[M]=0,5$ моль/л; $[ПСА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 60°)

Концентрация низкомолекулярного электролита	$v \cdot 10^5$, моль/л·с				В отсутствие низкомолекулярного электролита
	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	-	
0	-	-	-	-	1,85
0,1	1,95	2,18	2,23	-	-
1,0	1,96	2,27	-	-	-
2,5	2,30	-	-	-	-

меров I с АК (по данным элементного анализа) приведен ниже (полимеризация в водных растворах, pH 2, $[ПСА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°).

M_2	0,43	0,20
m_2 (при $[M_1]=1$ моль/л)	0,37	0,58
m_2 (при $[M_1]=3$ моль/л)	0,39	0,60

Полученные данные отражают независимость состава образующегося сополимера в этой системе от концентрации мономерной четвертичной соли при данном фиксированном мольном отношении сомономеров в исходной смеси. В одной серии опытов брали концентрацию $[I]=1$ моль/л, в другой серии опытов $[I]=3$ моль/л. Эти данные свидетельствуют о том, что в исследованном интервале исходных концентраций мономера (при гомополимеризации) константа скорости роста цепи k_p заметно не изменяется.

Остается предположить теперь, что именно изменение элементарной константы обрыва цепи k_o (т. е. ее падение) ответственно за наблюдавшееся резкое и нелинейное возрастание скорости полимеризации при увеличении концентрации мономера.

Для проверки этого предположения были проведены специальные опыты. Исследовали, в частности, влияние концентрации мономера на вязкость исходных водных растворов мономеров I и II в широком диапазоне их концентраций. Полученные результаты отражены на рис. 4. Видно, что зависимости η_{sp} от $[M]$ симбатны соответствующим зависимостям на-

чальной скорости полимеризации от концентрации мономера: с увеличением концентрации мономера наблюдается резкое и нелинейное нарастание значений $\eta_{\text{отн}}$ водных растворов мономеров. При этом следует отметить, что в изученном диапазоне концентраций мономера $\eta_{\text{отн}}$ достигает существенно более высоких значений по сравнению с вязкостью водных растворов тех же концентраций других известных водорастворимых мономеров.

Итак, обнаружена несомненная корреляция в характере изменения начальной скорости полимеризации и относительной вязкости исходных рас-

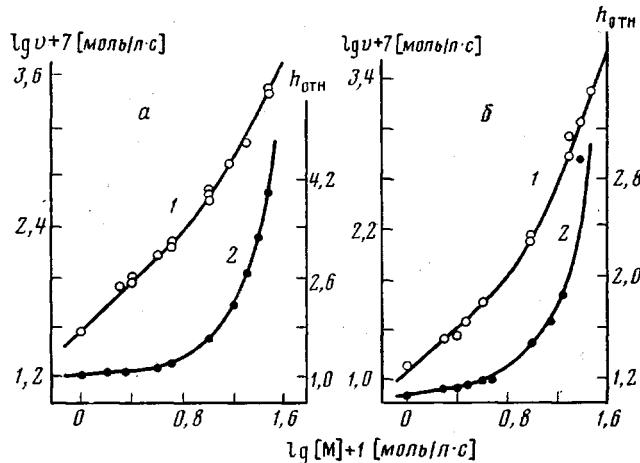


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации (1) и относительной вязкости (2) исходных растворов I (а) и II (б) от концентрации мономера в водных растворах, 60°

творов мономеров с изменением концентрации мономера. С учетом полученных данных гипотеза, предложенная нами для объяснения обнаруженного эффекта, заключается в том, что вследствие высоких значений $\eta_{\text{отн}}$ исходных водных растворов рассматриваемых мономеров константа скорости бимолекулярного обрыва цепей k_0 даже на стационарном участке кинетической кривой, т. е. даже при малых конверсиях мономера в полимер, весьма чувствительна к исходной концентрации мономера, т. е. к вязкости раствора. Указанное увеличение вязкости при увеличении концентрации мономера, таким образом, приводит к симбатному падению значений k_0 . Следствием этого и является резкое и нелинейное возрастание скорости полимеризации в исследованном интервале концентраций мономера.

Эта гипотеза может быть подвергнута экспериментальной проверке. Действительно, выражение для скорости радикальной полимеризации записывается обычно в виде

$$v = \frac{k_p}{k_0^{\frac{1}{2}}} v_{\text{иэ}}^{\frac{1}{2}} [M]$$

Если предположить теперь, что выдвинутая гипотеза справедлива и k_0 (эффективная константа скорости обрыва цепей) зависит от вязкости исходных растворов мономера, можно записать в соответствии с представлениями Норта [9]

$$k_0 = \frac{k_0'}{\eta_{\text{отн}}},$$

где k_0 — элементарная константа обрыва цепей в стандартных условиях, когда вязкость раствора очень мала и не влияет на скорость реакции обрыва цепи.

Тогда выражение для скорости полимеризации

$$v = \frac{k_p}{(k_0')^{\frac{1}{2}}} \cdot v_{\text{иэ}}^{\frac{1}{2}} [M]^{\frac{1}{2}} \eta_{\text{отн}} \quad (1)$$

В координатах этого уравнения обработали полученные экспериментальные данные. Оказалось, что для I и II зависимости $\lg v$ от $\lg [M] \cdot \eta_{\text{отн}}^{1/2}$ линейны, причем соответствующий этой зависимости тангенс угла наклона равен единице (рис. 5). Следовательно, в случае учета вязкостного фактора исследуемые реакции полимеризации характеризуются первым кинетическим порядком по мономеру во всем исследованном интервале концентрации мономера.

Таким образом, полученные данные могут иллюстрировать справедливость высказанной гипотезы.

Характерно, что аналогичные данные были получены нами и при измерениях кинетики полимеризации I в водно-органических и органических растворителях.

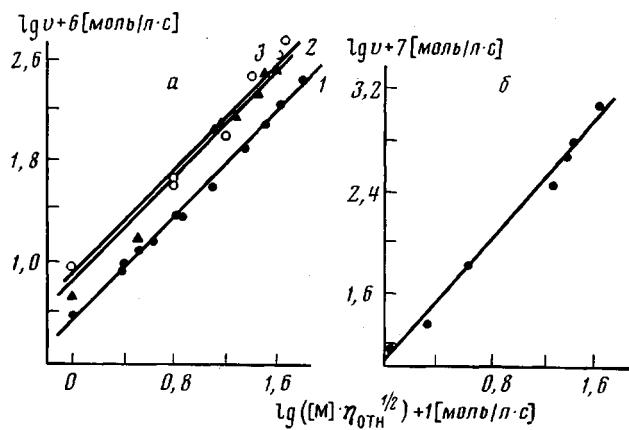


Рис. 5. Зависимость $\lg v$ от $\lg \{[M] \cdot \eta_{\text{отн}}^{1/2}\}$ при полимеризации мономера I (a) и II (б), инициатор ПСА, 60°. a: 1 – водные растворы; 2 – водно-метанольные растворы (30 об. %, CH_3OH); 3 – метанольные растворы; б – водные растворы

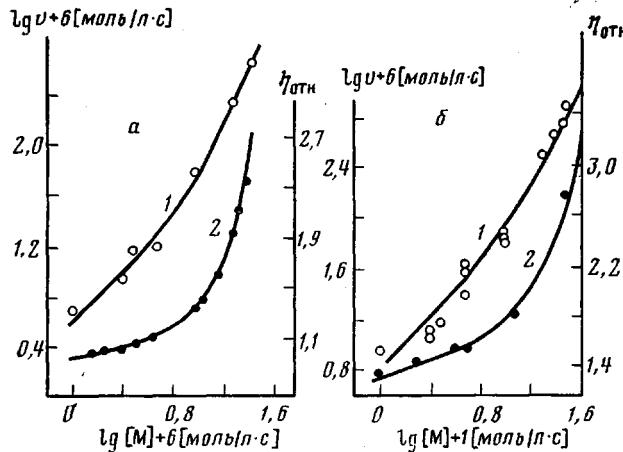


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации (1) и относительной вязкости (2) исходных растворов мономеров I (a) и II (б) при 60°. a – водно-метанольные растворы (30 об. % CH_3OH), б – метанольные растворы

ских растворителях. На рис. 6 представлены зависимости начальной скорости полимеризации I и значений $\eta_{\text{отн}}$ исходных растворов мономера в водно-метанольном (30 об. % CH_3OH) и в метанольном растворах. Наблюдается качественно та же картина, что и в водных растворах. Зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера также удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения (1), при этом $\lg \alpha \approx 1$ (рис. 5, a, прямые 2, 3).

Можно заключить, что в отличие от выводов Райниша с сотр. [3–5], которые объяснили обсуждаемое резкое и нелинейное возрастание скоро-

сти полимеризации I в водном растворе при увеличении концентрации мономера вкладом элементарных реакций роста и инициирования, полученные нами данные и их обсуждение, как нам представляется, позволяют с уверенностью связать обнаруженные эффекты с соответствующим изменением только скорости элементарной реакции обрыва цепи, по крайней мере в выбранных условиях и для исследованного нами интервала концентраций инициатора.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за ценные советы при обсуждении результатов настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топчиев Д. А., Бикашева Г. Т., Мартыненко А. И., Капцов Н. Н., Гудкова Л. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 269.
2. Топчиев Д. А., Бикашева Г. Т., Мартыненко А. И., Капцов Н. Н., Гудкова Л. А., Кабанов В. А. В сб.: Полимерные амины: синтез мономеров, полимеризация и пути использования в народном хозяйстве. М. ВИНИТИ, Деп. № 709-81, 1981, с. 114.
3. Jaeger W., Hong Lu Trong, Philipp B., Reinich G., Wandrey Ch. Polymeric amines and ammonium salts/Ed. Goethals E. J., Oxford: Pergamon Press, 1980, p. 155.
4. Wandrey Ch., Jaeger W., Reinisch G. Acta Polymerica, 1981, v. 32, № 4, p. 197.
5. Wandrey Ch., Jaeger W., Rainisch G. Acta Polymerica, 1981, v. 32, № 5, p. 257.
6. Nedi J., Harada S., Jhizuka O. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 8, p. 1809.
7. Зубов В. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.; МГУ, 1970.
8. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
9. North A. M., Reed G. A. Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 859.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Институт химии нефти
и природных солей
АН КазССР

Поступила в редакцию
25.XI.1981

FEATURES OF KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF N,N-DIALKYL-N,N-DIALLYLAMMONIUM CHLORIDES

Topchiev D. A., Nazhmetdinova G. T.

Summary

The kinetic features of radical polymerization of N,N-dialkyl-N,N-diallylammonium chlorides in aqueous, water-methanol and methanol solutions have been studied. The rate of polymerization was found to be sharply and non-linearly increased with increasing of initial concentration of a monomer. It follows from the data obtained that the reason of this effect is a decrease of the elementary rate constant of chain termination as a result of rather high values of relative viscosity of initial monomer solutions.