

УДК 541(64+127)

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА  
РЕАКЦИИ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛИКАПРОАМИДОМ  
В ПРИСУТСТВИИ ОБРАТИМЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ**

*Кислюк М.С., Габриэлян Г.А., Гальбрейх Л.С.,*

**Роговин З.А.**

Изучены кинетические закономерности привитой полимеризации диметиламиноэтоксилметакрилата с поликацапроамидом в присутствии инициирующей системы (фталоцианиновый комплекс меди — гидроперекись кумола — аскорбиновая кислота). Процесс сопровождается гомополимеризацией мономера. Сформулированы представления о механизме реакций и обсуждаются причины различий в кинетических параметрах привитой полимеризации и гомополимеризации.

Обратимые окислительно-восстановительные системы характеризуются высокой эффективностью при инициировании цепных радикальных процессов и поэтому широко применяются для инициирования радикальной полимеризации различных мономеров. К числу наиболее активных относятся системы, состоящие из гидроперекиси, диенолов и соединений железа или меди. Процессы полимеризации в присутствии таких систем протекают с достаточно высокой скоростью даже при очень низких температурах. Особенности механизма действия окислительно-восстановительных систем в реакциях полимеризации, протекающих в водных растворах и эмульсиях, кинетика полимеризационных процессов, а также практические аспекты использования таких систем достаточно хорошо освещены в литературе [1].

Вместе с тем имеется очень мало работ, посвященных изучению процессов прививки, инициируемой обратимыми системами [2], и практически не исследованы кинетические закономерности и механизм реакции привитой полимеризации к поликацапроамиду (ПКА) с использованием таких систем.

Для синтеза привитых сополимеров большой интерес представляют окислительно-восстановительные системы, в которые входит металл переменной валентности. При этом эффективность их действия особенно высока в тех случаях, когда ионы металла химически связаны с макромолекулой полимера, участвующего в реакции прививки, или введены в его состав в виде дисперсий [3]. Выбор наиболее активной инициирующей системы при синтезе привитых сополимеров зависит от природы прививаемого мономера.

Диметиламиноэтоксилметакрилат (ДМАЭМ), прививка которого к ПКА-волокнам позволяет придать им высокую гигроскопичность и снизить электризуемость [4], характеризуется специфическими свойствами, обусловленными наличием в его молекуле диметиламиноэтоксильной группы, способной легко участвовать в радикально-цепных процессах [5]. Поэтому актуальной проблемой для синтеза привитых сополимеров ПКА с полидиметиламиноэтоксилметакрилатом (ПДМАЭМ) является поиск окислительно-восстановительных систем, обладающих высокой эффективностью по отношению к ДМАЭМ в процессе прививки, и установление механизма их действия.

Проведенные нами ранее исследования [6] показали, что обратимые окислительно-восстановительные системы, содержащие ионы меди, могут

быть эффективными инициаторами реакции прививки ДМАЭМ к ПКА. Целесообразность выбора таких систем определялась тем, что ДМАЭМ обладает свойствами основания ( $pKa$  7,94) и в водных системах создает щелочную среду ( $pH$  9–10), в которой наиболее высокой каталитической активностью обладают ионы меди. Существенный интерес для разработки практически приемлемых методов прививки ДМАЭМ представляло исследование основных кинетических особенностей и механизма инициирования реакции привитой полимеризации ДМАЭМ к ПКА с использованием обратимой инициирующей системы  $Cu^+$  – гидроперекись кумола (ГПК) – аскорбиновая кислота (АК).

Использовали технический ДМАЭМ, очищенный двукратной перегонкой (70 град./10 мм рт. ст.). Для прививки применяли ДМАЭМ с  $d_4^{20}$  0,9321,  $n_D^{20}$  1,4393. ДМАЭМ прививали к штапельному ПКА-волокну (0,25 текс), содержащему фталоцианиновый комплекс (ФЦК) одновалентной меди в количестве 0,002% (по иону меди).

Использовали 0,5%-ный водный раствор ГПК, который получали встряхиванием 90%-ной ГПК с водой с последующим отделением водной фазы. Содержание ГПК в воде определяли титрованием перманганатом калия.

АК вводили в реакционную среду в виде 2%-ного водного раствора, который готовили непосредственно перед проведением эксперимента; использовали АК марки ч. д. а.

Реакцию привитой полимеризации проводили в круглодонной колбе с обратным холодильником в среде азота. В раствор мономера последовательно вводили расчетные количества АК и ГПК, затем погружали навеску волокна и термостатировали при 70°. Процесс прививки прекращали быстрым охлаждением реакционной смеси.

Реакция привитой полимеризации ДМАЭМ, инициируемая окислительно-восстановительными системами, сопровождалась образованием гомополимера. В связи с этим представляло интерес получить количественные характеристики не только собственно реакции привитой полимеризации, но и получить кинетические данные, характеризующие реакцию гомополимеризации. В качестве кинетической характеристики суммарного процесса полимеризации ДМАЭМ, включающего в себя две параллельно протекающие реакции (привитой и гомополимеризации), использовали конверсию мономера, определенную спектрофотометрически на спектрофотометре «Specord» (ГДР). Скорость привитой полимеризации рассчитывали по содержанию привитого ПДМАЭМ на волокне после удаления гомополимера экстракцией этанолом. Количество привитого ПДМАЭМ определяли по привесу и титrimетрически по содержанию третичного азота. Энергию активации процесса рассчитывали из данных, полученных в интервале температур 30–70°. Скорость гомополимеризации рассчитывали по разности между общей скоростью полимеризации ДМАЭМ и скоростью привитой полимеризации. Обработку экспериментальных данных и кинетические расчеты проводили методом наименьших квадратов.

При изучении процесса прививки ДМАЭМ из водных растворов обнаружено, что при концентрации ДМАЭМ в растворе выше 0,6 моль/л в ходе полимеризации происходит разделение раствора ДМАЭМ на две фазы. В данной статье рассматриваются закономерности привитой полимеризации ДМАЭМ в однородной системе (в интервале концентраций ДМАЭМ 0–0,45 моль/л).

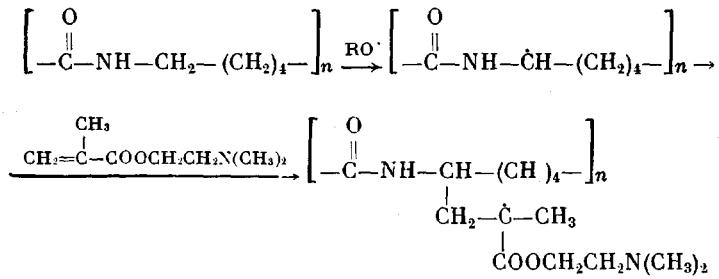
Как видно из данных, приведенных на рис. 1, зависимости скорости привитой полимеризации  $W_n$  и гомополимеризации  $W_g$  ДМАЭМ характеризуются первым порядком реакции по мономеру.

В ряде работ [7] было показано, что процесс полимеризации ДМАЭМ в водном растворе с использованием в качестве инициатора ДАК характеризуется обычными для классической радикально-цепной полимеризации закономерностями: скорость реакции имеет первый порядок по концентрации мономера и пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. В отличие от этих данных при изучении процесса привитой полимеризации ДМАЭМ к ПКА в присутствии инициирующей системы ФЦК $Cu^+$  – ГПК – АК было установлено, что  $W_n$ , как и  $W_g$ , имеет необычайно низкий порядок по инициатору. Порядок реакции привитой полимеризации по концентрации ГПК, рассчитанный на основании данных рис. 2, *a*, равен 0,13. Для процесса гомополимеризации (рис. 2, *b*) порядок по ГПК составляет 0,24.

Столь существенное отклонение от механизма квадратичного обрыва цепи, наблюдаемое в привитой полимеризации ДМАЭМ, не связано со специфическими свойствами ДМАЭМ. Нет достаточных оснований также связывать это с особенностями используемой окислительно-восстанови-

тельной системы. Близкие к нулю значения порядка реакции привитой полимеризации по концентрации ГПК обнаружены также при прививке ДМАЭМ к ПКА с использованием бинарной инициирующей системы ФЦКСи<sup>+</sup> – ГПК. Аналогичная зависимость скорости привитой полимеризации от концентрации инициатора установлена и при изучении реакции прививки акрилонитрила к целлюлозе в присутствии инициирующей системы Fe<sup>2+</sup> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [8]. Предположим, что наблюдаемая аномалия, очевидно, вообще характерна для кинетики радикально-цепной привитой полимеризации в тех случаях, когда инициирование протекает по механизму передачи цепи на полимер от первичных радикалов инициатора. Особенностью реакций привитой полимеризации, протекающих по этому механизму, является очень низкая эффективность инициирования, обусловленная участием радикальных частиц в реакциях первичного обрыва и их гибелью. Именно гибелю первичных радикалов инициатора за счет протекания побочных реакций, в том числе и реакции обрыва полимерной цепи, по-видимому, следует объяснить тот факт, что при прививке ДМАЭМ к ПКА зависимость скорости от концентрации инициатора столь сильно отклоняется от характерной для квадратичного механизма обрыва (при сохранении первого порядка по мономеру).

Обращает на себя внимание резкое увеличение скорости реакции привитой полимеризации ДМАЭМ при введении АК в состав инициирующей системы. Как видно из данных, приведенных на рис. 3, реакция прививки протекает с высокой постоянной скоростью в течение первых 4 мин и практически прекращается после 5–6 мин. Из этого следует, что система ФЦКСи<sup>+</sup> – ГПК – АК, как и известные окислительно-восстановительные системы, состоящие из Cu<sup>2+</sup>, ГПК и АК [1], достаточно эффективна в щелочной среде и обеспечивает очень быстрое разложение ГПК с образованием RO<sup>·</sup>. Это позволяет существенно повысить скорость прививки, но вместе с тем приводит к быстрому расходу компонентов системы. По-видимому, только небольшая часть образующихся кумилоксирадикалов расходуется на реакцию гомополимеризации и участвует в передаче цепи на ПКА с образованием макрорадикала ПКА, инициирующего реакцию привитой полимеризации ДМАЭМ по схеме



Значительная же часть кумилокси-радикалов, очевидно, расходуется в процессе цепного разложения ГПК, а также может участвовать в реакции обрыва привитых цепей.

Известно, что для ГПК характерна высокая константа передачи цепи [9], поэтому можно предположить, что наряду с процессом цепного разложения ГПК расходуется на реакцию обрыва растущих полимерных цепей. С протеканием этих реакций, очевидно, связан столь низкий порядок по концентрации ГПК в процессах привитой и гомополимеризации.

Константы скорости передачи цепи на полимер от  $\text{RO}^\cdot$ -радикалов обычно имеют величину  $\sim 10^2 - 10^4$ , в то время как константы скорости реакций радикала  $\text{RO}^\cdot$  с  $\text{ROOH}$ ,  $\text{AH}_2$ ,  $\text{AH}^\cdot$  и т. п., приводящие к цепному разложению ГПК, имеют значения  $\sim 10^7 - 10^9$  [10]. По-видимому, этим и объясняется сравнительно низкая эффективность инициирования реакции привитой полимеризации ДМАЭМ.

Из изложенного выше очевидно, что в механизме инициирования привитой полимеризации ДМАЭМ, включающем стадии разложения ГПК,

передачи цепи на макромолекулу ПКА и последующего роста привитой цепи, наиболее существенной является стадия передачи цепи на ПКА.

Среди различных факторов, способствующих передаче цепи на макромолекулу ПКА, наиболее важными являются высокая скорость образования радикалов  $\text{RO}^{\cdot}$  и диффузии их в структуру волокна, а также наличие в системе АК. Образование  $\text{RO}^{\cdot}$  непосредственно на поверхности раздела фаз полимер — вода связано с тем, что комплекс меди, катализирующий распад ГПК, включен в состав волокна.

Расчет скоростей привитой полимеризации, проведенный на основании данных рис. 3, показал, что при увеличении концентрации АК от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л скорость реакции возрастает в  $\sim 7$  раз. Зависимость  $W_{\text{n}}$  и  $W_{\text{r}}$  от концентрации АК оказалась различной. Порядок реакции

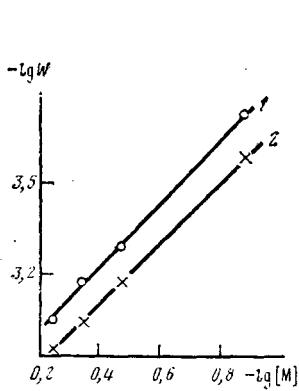


Рис. 1

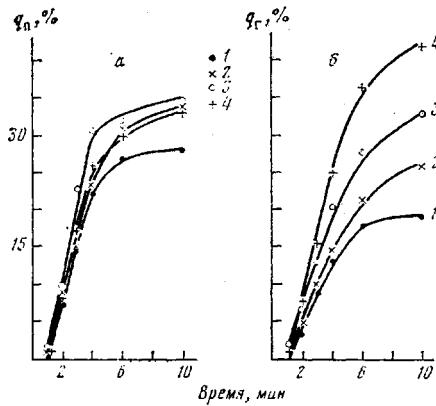


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости  $W_{\text{n}}$  (1) и  $W_{\text{r}}$  (2) от концентрации мономера.  $[\text{ГПК}] = 6,58 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{АК}] = 3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Здесь и на рис. 2–4 температура  $70^{\circ}$ , модуль 20

Рис. 2. Зависимости выхода привитого полимера (а) и гомополимера (б) от концентрации ГПК.  $[\text{ГПК}] \cdot 10^3 = 0,66$  (1), 2,04 (2), 3,29 (3), 6,84 (4).  $[\text{АК}] = 3,26 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{ДМАЭМ}] = 0,33$  моль/л

привитой полимеризации по концентрации АК равен 0,5, в то время как порядок реакции гомополимеризации составляет 0,1. Таким образом, при осуществлении процесса привитой полимеризации ДМАЭМ с ПКА в присутствии обратимой инициирующей системы  $\text{ФЦКCu}^{+}$  — ГПК — АК скорость собственно привитой полимеризации и гомополимеризации описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$W_{\text{n}} = k_1 [\text{M}] [\text{ГПК}]^{0,13} [\text{АК}]^{0,50}$$

$$W_{\text{r}} = k_2 [\text{M}] [\text{ГПК}]^{0,24} [\text{АК}]^{0,10}$$

Разница между кинетическими параметрами  $W_{\text{n}}$  и  $W_{\text{r}}$ , очевидно, свидетельствует о различиях в протекании реакции обрыва растущих радикалов привитой цепи и гомополимера. Эти различия обусловлены, вероятно, гетерогенным характером привитой полимеризации в отличие от гомополимеризации, протекающей в гомогенных условиях (ПДМАЭМ растворим в воде и в мономере) и высокой локальной концентрацией ГПК на поверхности волокна, возникающей вследствие малой растворимости ее в воде<sup>1</sup>, что создает благоприятные условия для диффузии молекул ГПК к активным центрам привитой цепи. Замена ГПК на водорастворимую перекись водорода в окислительно-восстановительной системе приводит к заметному снижению скорости и эффективности реакции привитой полимеризации [6], несмотря на более высокую реакционную

<sup>1</sup> Количество ГПК на волокне после отжима до 100% увеличения массы и последующей сушки составляет 1,0–1,5%, что в 3 раза превышает количество ГПК, которое должно содержаться на волокне при данной степени отжима в случае отсутствия избирательной сорбции.

способность  $\text{OH}^{\cdot}$ -радикалов по сравнению с  $\text{RO}^{\cdot}$ -радикалами в реакции передачи цепи на полимер [11]. Другой причиной различия выражений для  $W_n$  и  $W_r$  является более высокая концентрация АК в водной фазе по сравнению с концентрацией ГПК. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что на кинетические характеристики процесса гомополимеризации существенное влияние оказывает взаимодействие кумилоксиродикалов с АК или АН $^{\cdot}$ :  $\text{RO}^{\cdot} + \text{AH}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{AH}^{\cdot}$ ;  $\text{RO}^{\cdot} + \text{AH}^{\cdot} \rightarrow \text{ROH} + \text{A}$  (где АН $^{\cdot}$  – аскорбат-радикал; А – дегидроаскорбиновая кислота).

Эти реакции протекают в водном растворе и приводят к гибели радикалов  $\text{RO}^{\cdot}$ , способных инициировать реакцию гомополимеризации. Таким образом, АК по-разному влияет на процесс полимеризации DMAЭМ в зависимости от того, протекает ли он на поверхности волокна (гетерогенно) или в водной фазе (гомогенно), существенно ускоряя процесс прививки и практически не влияя или даже ингибируя (при концентрации АК выше  $3,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) реакцию гомополимеризации.

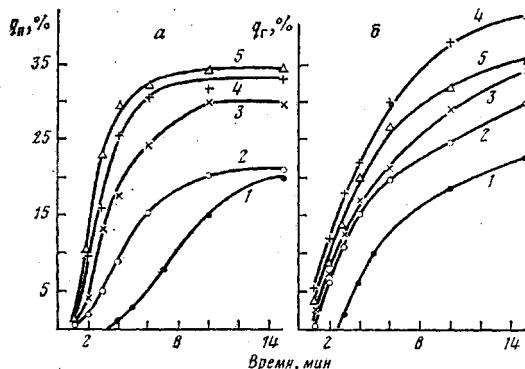


Рис. 3

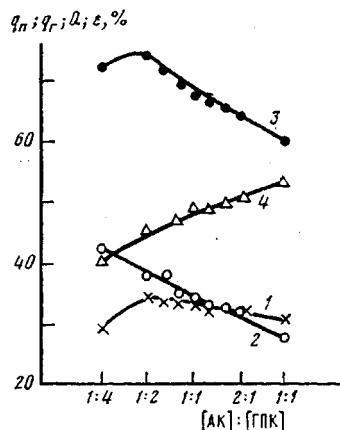


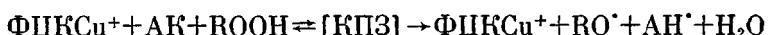
Рис. 4

Рис. 3. Зависимости выхода привитого полимера (а) и гомополимера (б) от концентрации АК.  $[\text{АК}] \cdot 10^3 = 0$  (1),  $0,38$  (2),  $0,76$  (3),  $1,32$  (4),  $3,26$  (5).  $[\text{ГПК}] = 3,29 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{DMAЭМ}] = 0,33$  моль/л

Рис. 4. Влияние мольного соотношения  $[\text{АК}] : [\text{ГПК}]$  на выход привитого полимера  $q_n$  (1), гомополимера  $q_g$  (2), конверсию мономера  $Q$  (3) и эффективность прививки  $\varepsilon$  (4).  $[\text{АК}] + [\text{ГПК}] = 10^{-2}$   $[\text{DMAЭМ}] = 0,33$  моль/л;  $t = 15$  мин

Эти особенности протекания элементарных реакций привитой и гомополимеризации в процессе прививки DMAЭМ к ПКА приводят к тому, что с увеличением содержания АК в реакционной среде возрастает эффективность прививки, т. е. соотношение между привитым и гомополимером изменяется в пользу привитого сополимера. Это происходит, как видно из данных рис. 4, в основном за счет снижения количества образующегося гомополимера.

Анализ возможных механизмов, предложенных для процесса окисления АК перекисью водорода или кислородом [12, 13], позволяет предположить, что взаимодействие между компонентами системы ФЦКСи $^{+}$  – ГПК – АК, приводящее к образованию свободных радикалов подобно процессу окисления АК в присутствии ионов и хелатов двухвалентной меди, протекает через стадию образования промежуточного комплекса. Этот комплекс с переносом заряда (КПЗ) распадается по механизму одноэлектронного переноса с образованием  $\text{RO}^{\cdot}$  и аскорбат-радикала по схеме



В реакции передачи цепи к ПКА, по-видимому, участвует только  $\text{RO}^{\cdot}$ , в то время как аскорбат-радикал может участвовать в дальнейших химических превращениях, приводящих к его окислению до дегидроаскорби-

новой или даже до щавелевой кислоты [14]. Вместе с тем независимо от конкретного механизма цепного распада компонентов исследуемой системы стехиометрическое соотношение между ГПК и АК остается постоянным (2:1). Как следует из данных рис. 4, этому соотношению компонентов инициирующей системы соответствует наибольший выход привитого полимера и максимальная конверсия ДМАЭМ.

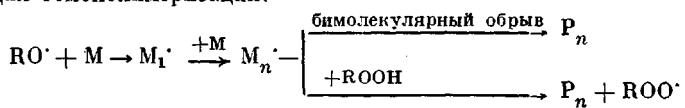
Особенностью предлагаемого механизма распада компонентов окислительно-восстановительной системы является неизменность валентности меди в течение всего реакционного цикла. Роль меди заключается в катализическом снижении энергии переноса электрона от АК к ГПК.

С учетом приведенных выше данных формальный механизм процесса прививки ДМАЭМ к ПКА в присутствии системы ФЦКСи<sup>+</sup> – ГПК – АК можно описать следующей схемой:

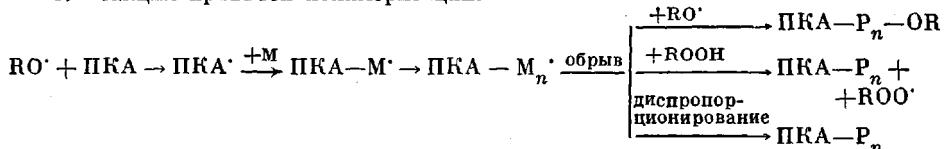
1. Распад инициатора:



2. Реакция гомополимеризации:



3. Реакция привитой полимеризации:



Процессы полимеризации с использованием обратимых окислительно-восстановительных систем протекают с очень низкой энергией активации, изменяющейся в зависимости от типа инициирующей системы и природы мономера от 40 до 80 кДж/моль [1]. Можно предположить, что процессы привитой полимеризации должны характеризоваться более высокой энергией активации за счет передачи цепи на полимер. Оказалось, однако, что реакция привитой полимеризации ДМАЭМ к ПКА в присутствии системы ФЦКСи<sup>+</sup> – ГПК – АК протекает с необычайно низкой энергией активации, составляющей 31 кДж/моль. Это свидетельствует о большой активности указанной системы, обусловленной образованием на поверхности волокна промежуточного комплекса, обладающего, очевидно, очень низкой энергией распада.

## ЛИТЕРАТУРА

- Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972. 239 с.
- Воинова Г. Ю., Морин Б. П., Бреусова И. П., Роговин З. А. Хим. волокна, 1980, № 4, с. 33.
- Muchin B. A., Andricenko Yu. D., Druzinina T. V., Gabrielyan G. A., Rogovin Z. A. Faserforsch. und. Textilltech., 1976, B, 27, № 6, S. 277.
- Желтобрюхов В. Ф., Эфрос А. В., Андриченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Роговин З. А. Хим. волокна, 1978, № 6, с. 48.
- Плисс Е. М., Александров А. Л., Могилевич М. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 12, с. 2823.
- Кислюк М. С., Габриелян Г. А., Андриченко Ю. Д., Роговин З. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 22, № 11, с. 2321.
- Мартыненко А. И., Рузиев Р., Нечаева А. В., Джалилов А. Т., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. Узб. хим. ж., 1979, № 2, с. 59.
- Бершова Н. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: Московский текстильный ин-т, 1976, с. 23.
- Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 193.
- Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 711 с.
- Морин Б. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. М.: 1978. 300 с.
- Штамм Е. В., Пурмаль А. П., Скуратов Ю. И. Ж. физ химии, 1974, т. 48, № 6, с. 1454; 1977, т. 51, № 12, с. 3136.

13. Schwertnerova E., Wagnerova D. M., Veprek-Sisks J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1976, v. 41, № 9, p. 2463.

14. Misra G. S., Gupta C. V. Makromolek. Chem., 1973, v. 165, p. 205.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию  
25.VII.1982

STUDY OF KINETICS AND MECHANISM OF GRAFT POLYMERIZATION  
OF DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE ON POLYCAPROAMIDE  
IN THE PRESENCE OF REVERSIBLE INITIATING SYSTEMS

*Kislyuk M. S., Gabrielyan G. A., Gal'braikh L. S., Rogovin Z. A.*

S u m m a r y

The kinetic regularities of graft polymerization of dimethylaminoethyl methacrylate on polycaproamide in the presence of initiating system: copper phthalocyanine complex – cumene hydroperoxide – ascorbic acid have been studied. The process is accompanied by homopolymerization of monomer. The mechanisms of reactions are proposed, and the reasons of differences in kinetic parameters of graft and homopolymerization are discussed.