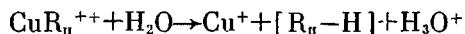


работы следует, что полосы поглощения комплексов меди (II) с радикалами лежат в более длинноволновой области, чем полосы поглощения индивидуальных свободных радикалов. Процесс образования  $\text{CuR}_{\text{u}}^{++}$  проекает и при фотовоизлучении системы светом с  $\lambda \geq 380$  нм, то есть в области, где собственно целлюлоза полностью прозрачна (рис. 2). Это свидетельствует о том, что образование комплексов  $\text{CuR}_{\text{u}}^{++}$  происходит не по реакции, аналогичной (1), а при фотовоизлучении комплексного соединения меди (II) с целлюлозой. Комплекс  $\text{CuR}_{\text{u}}^{++}$  стабилен при комнатной температуре, но при взаимодействии с водой происходит внутрисферный перенос электрона, и комплекс разрушается с восстановлением Cu (II) до Cu (I). На основании экспериментальных результатов этот процесс можно описать, следуя Коши [11], реакцией



Удивительно, что при взаимодействии с водным раствором роданида калия степень окисления меди не меняется



Возможно, это явление объясняется большой скоростью проникновения роданид-иона в матрицу целлюлозы, так как известно [4, с. 297], что он эффективно вызывает набухание целлюлозы в воде, внедряясь в структуру целлюлозы раньше молекул воды.

Авторы благодарят О. А. Шпигуна за помощь в регистрации фотоакустических спектров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нонхивел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977, гл. X.
2. Ferraudi G., Muralidharan S. Coord. Chem. Revs, 1981, v. 36, № 1, p. 45.
3. Сендл Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964, с. 404.
4. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974, т. 11.
5. Merlin A., Fouassier J. P. Angew. Makromolek. Chemie, 1982, B. 108, № 1694, S. 185.
6. Gmelins handbuch anorg. chemine, kutfir, 1966, № 60, S. 1562.
7. Григорьева Л. Н., Григорьев П. А. Биофизика, 1973, т. 18, № 1, с. 64.
8. Morton-Blake D. A. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, № 9, p. 2964.
9. Freiberg M., Mulac W. A., Schmidt K. H., Meyerstein D. J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 1980, v. 70, № 9, p. 1838.
10. Natarajan P., Ferraudi G. Inorgan. Chem., 1981, v. 20, p. 3708.
11. Kochi J. K. Accounts Chem. Rev., 1974, v. 7, № 10, p. 351.

Институт электрохимии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5.IX.1983

УДК 541(64+127):539.2

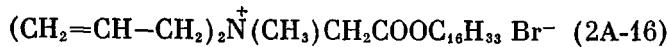
#### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ

*Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Егоров В. В.,  
Зубов В. П., Кабанов В. А.*

Ранее в работах [1, 2] было показано, что радикальная полимеризация кационных поверхностно-активных мономеров (ПАМ) на основе солей винилпиридиния в воде обладает рядом особенностей, связанных с

процессами структурообразования мономерных молекул. Представляло интерес в этой связи исследовать катионные ПАМ, имеющие различное строение гидрофильной и гидрофобной части.

Соль цетилдиаллиламмония (I)

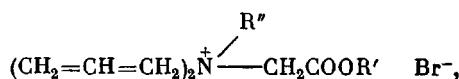


Соли метакрилоилэтил, диметил, алкиламмония (II)



где R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (МА-12), R=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (МА-16)

Соли диалкилдиаллиламмония (III)



где R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, R''=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (2A-12,16); R'=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, R''=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (2A-16,12).

Кинетику радикальной полимеризации, инициированной термораспадом ДАК при 70°, исследовали дилатометрическим методом с градуировкой по гравиметрическим данным. Ультразвуковое диспергирование осуществляли в ячейке УЭДН-2Т при 40°. Вязкость водных дисперсий ПАМ определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при 25, 30 и 40° [3]. Критические концентрации мицеллообразования определяли по перегибу на кривых  $\sigma$ -lg c в соответствии с работой [4]. Спектры ПМР дисперсий ПАМ записывали на спектрометре TESLA BS-487 С при рабочей частоте 80 МГц.

Электронные микрофотографии образцов получены на микроскопе JEM-7. Образцы готовили в соответствии с работой [5].

Предварительно была исследована поверхностная активность ПАМ I–III и вязкость их водных дисперсий. Установлено, что все соединения обладают высокой поверхностной активностью. Ниже приведены их ККМ.

Соединение	2A-16	МА-12	МА-16	2A-12,16	2A-16,12
ККМ-1·10 <sup>3</sup> , моль/л	0,8	1,6	0,008	0,0048	0,002

На рис. 1 приведены зависимости вязкости водных дисперсий ПАМ от концентрации. Как видно, в области мицеллярных растворов для всех ПАМ обнаруживаются две критические концентрации, выше которых угол наклона зависимости  $\eta$ -c возрастает, что, как следует из литературы, может быть связано с переходом от сферических мицелл ПАМ к анизотропным (ККМ-2) и далее к ламелям (ККМ-3) [6]. Сравнение данных, представленных выше, и рис. 1 показывает, что все критические концентрации закономерно понижаются с увеличением гидрофобности ПАМ, т. е. при увеличении числа или длины алифатических цепей в молекуле, а также при переходе от аллиламмонийной соли к метакрилоилэтил, диметил, алкиламмонийной с той же длиной цепи. Подробное обсуждение коллоидно-химических свойств соединений I–III будет предметом отдельной публикации.

В предлагаемой работе исследована радикальная полимеризация в водных дисперсиях ПАМ I–III. Найдено, что скорость полимеризации после некоторого индукционного периода достигает постоянного значения и остается неизменной до высоких степеней конверсии мономера. На рис. 2 приведены зависимости стационарной скорости полимеризации от концентрации мономеров в воде. Сравнение данных рис. 2, a показывает, что абсолютная скорость полимеризации метакрилоилэтил, диметил, алкиламмонийных ПАМ существенно выше, чем диаллиламмонийных. Сравнение абсолютных скоростей полимеризации при одинаковой концентрации

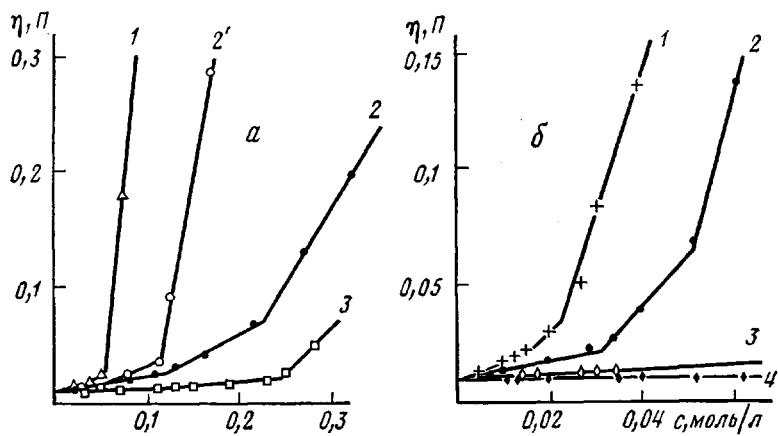


Рис. 1. Зависимости вязкости водных дисперсий ПАМ от концентрации мономеров. а: МА-16 (1), МА-12 (2, 2'), 2A-16 (3);  $T=40$  (1, 2, 2') и  $25^\circ$  (3); б: 2A-12, 16 (2, 3), 2A-16, 12 (1, 4);  $T=30^\circ$ . 2' (а), 3, 4 (б) – диспергирование ультразвуком

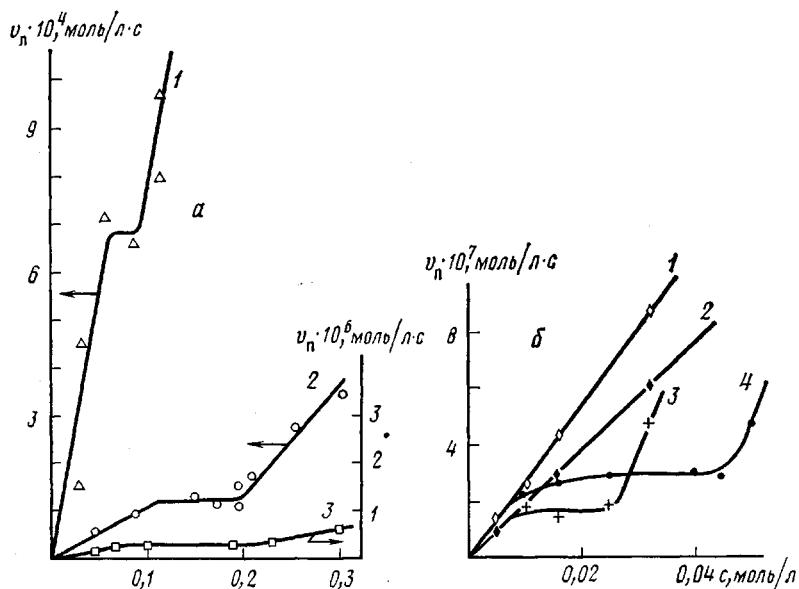


Рис. 2. Зависимости скорости полимеризации ПАМ от концентрации мономеров в воде при  $70^\circ$ . а: МА-16 (1), МА-12 (2), 2A-16 (3),  $[ДАК]=1,23\cdot10^{-3}$  моль/л; б: 2A-12, 16 (1, 4), 2A-16, 12 (2, 3),  $[ДАК]=4\cdot10^{-4}$  моль/л; 1, 2 – диспергирование ультразвуком

мономера в воде для одно- и двухцепочечных диаллиламмонийных солей показывает (рис. 2, а и б), что в случае липидоподобных ПАМ скорости почти на порядок выше, несмотря на одинаковое строение полимеризующегося фрагмента. Однако характер зависимости во всех случаях, за исключением озвученных дисперсий мономера III аналогичен. Это свидетельствует о том, что обнаруженные зависимости не связаны ни с природой двойной связи, ни со строением гидрофобной части молекул мономеров.

Как видно на рис. 2, на графиках зависимости скорости полимеризации от концентрации ПАМ в воде для всех соединений обнаруживаются три характерные области. При малых концентрациях мономера (выше

КММ-1) скорость полимеризации практически линейно возрастает с концентрацией ПАМ. Выше некоторой критической концентрации скорость имеет нулевой порядок по мономеру и далее на третьем участке вновь возрастает с увеличением концентрации ПАМ. Сравнение данных рис. 2 с данными рис. 1 показывает, что критические концентрации на кривых  $v_p$  — с практически совпадают с КММ-2 и КММ-3 на реологических кривых, что позволяет считать причиной обнаруженных эффектов структурные изменения в дисперсиях ПАМ.

Для изучения этих изменений был использован метод ПМР. На рис. 3 приведены зависимости полуширины сигналов протонов соответствующих групп в молекуле 2А-16 от концентрации ПАМ в  $D_2O$ . Сравнение этих данных с рис. 1, а и 2, а показывает, что в области КММ-2 происходит уширение сигналов протонов всех групп молекулы ПАМ, вызванное торможением вращательной диффузии молекул в анизотропных мицеллах. Выше указанной критической концентрации, как видно на рисунке, значения полуширины сигналов протонов стабилизируются вплоть до КММ-3 и далее вновь возрастают, что свидетельствует о дальнейшем уменьшении подвижности молекул в ассоциатах при переходе к ламелям ПАМ.

Эти данные позволяют следующим образом интерпретировать обнаруженные кинетические эффекты. Возрастание скорости полимеризации на первом участке может быть связано с увеличением концентрации сферических мицелл ПАМ в дисперсии. Нулевой порядок по мономеру в области КММ-2 — КММ-3 вероятно — следствие (при постоянной концентрации полимеризующихся сферических мицелл) накопления в системе выше КММ-2 анизотропных мицелл, в которых полимеризация практически не наблюдается. Последнее происходит, по-видимому, в результате сближения соседних мицелл в многослойных ламелярных образованиях, а линейный характер зависимости скорости от концентрации мономера на третьем участке — с ростом концентрации ламелей в дисперсии.

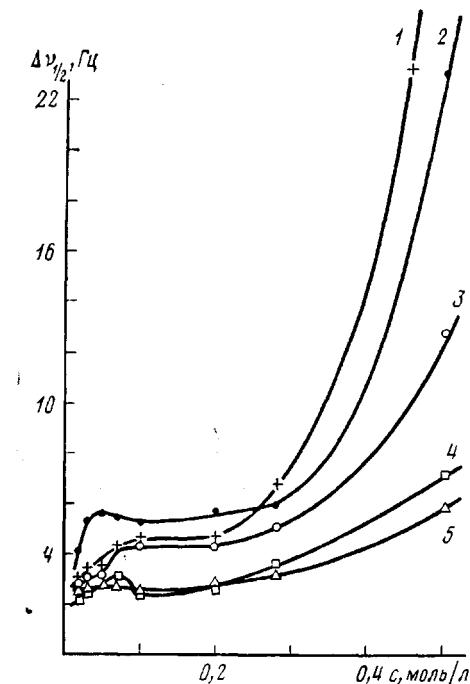


Рис. 3. Зависимости полуширины сигналов протонов групп в молекуле 2А-16 от концентрации мономера в  $D_2O$  для групп  $\text{CH}_2\text{COO}$  (1),  $(\text{CH}_2)_n$  (2),  $\text{CH}_3=t$  (3),  $\text{CH}_2=$   
 $=\text{CH}$  (4),  $\text{NCH}_3$  (5);  $45^\circ$

ассоциатах, с другой — вследствие возможной ориентации двойных связей в них.

Последующее возрастание скорости полимеризации выше КММ-3, по-видимому, связано с увеличением локальной концентрации двойных связей и изменением их расположения в ассоциате в результате сближения соседних мицелл в многослойных ламелярных образованиях, а линейный характер зависимости скорости от концентрации мономера на третьем участке — с ростом концентрации ламелей в дисперсии.

Независимым подтверждением влияния структурообразования на кинетику полимеризации в водных дисперсиях ПАМ являются данные по характеристической вязкости поли-МА-12, полученного при различных концентрациях мономера в исходной реакционной смеси (рис. 4). На рисунке видно, что до КММ-3 вязкость образующегося полимера мало зависит

сит от концентрации МА-12 в воде. Этот факт свидетельствует о том, что ниже ККМ-3 структура ассоциатов, в которых протекает процесс полимеризации, остается практически неизменной.

В то же время переход к ламелям приводит к возрастанию вязкости поли-МА-12, а следовательно, и степени полимеризации, что связано, по-видимому, с более благоприятными условиями для роста цепей в данных образованиях.

Подтверждением предположения о протекании полимеризации только в сферических мицеллах и ламелях служат данные электронной микроскопии дисперсий поли-2А-16 (рис. 5). Как видно на фотографиях, ниже ККМ-3 полимеризацией удается фиксировать сферические образования, диаметр которых сравним с диаметром сферических мицелл типичных ПАВ ( $\sim 100$  Å). Выше указанной концентрации в дисперсии наряду со сферическими полимерными мицеллами присутствуют ламели ПАМ, фиксированные полимеризацией.

Таким образом приведенные данные указывают на существенную роль структурообразования в процессе радикальной полимеризации ПАМ в воде.

В работе [7] показано, что диспергирование  $N$ -цетил,  $N,N$ -диаллил, до-декилацетоаммоний бромида (2А-12,16) в воде под действием ультразвука приводит к образованию сферических липосомоподобных структур ПАМ. Представляло интерес исследовать процесс полимеризации в этих структурах.

На рис. 1, б приведены зависимости вязкости водных дисперсий мономеров III, полученных диспергированием ультразвуком, от концентрации ПАМ. Сравнение этих данных с реологическими кривыми для неозвученных дисперсий двухцепочечных ПАМ показывает, что диспергирование ультразвуком приводит к дисперсиям меньшей вязкости, при этом критические концентрации на реологических кривых исчезают. На рис. 2, б приведены зависимости скорости радикальной полимеризации мономеров III от концентрации ПАМ в воде. Как видно из рисунка, скорости полимеризации озвученных дисперсий в области концентраций  $>1$  моль/л существенно выше, чем неозвученных, и линейно возрастают с увеличением концентрации мономера в воде. Эти данные свидетельствуют о том, что в озвученных дисперсиях мономеров III с увеличением концентрации соединения в воде структурных изменений не происходит, что является, по нашему мнению, результатом отмеченного в работе [7] образования в этих дисперсиях липосомоподобных структур, фиксируемых полимеризацией.

Следует заметить, что озвучивание дисперсий одноцепочечных ПАМ не приводит к подобным эффектам (рис. 1, а).

Как следует из данных рис. 1, б и рис. 2, б переход от симметрично построенного мономера 2А-12,16 к мономеру 2А-16,12, имеющему асимметричное строение гидрофобной части, вызывает уменьшение критических концентраций, т. е. «гидрофобизацию» ПАМ. При этом, как видно из рисунков, уменьшаются размеры образуемых ПАМ везикул (уменьшение вязкости озвученных растворов) и снижается скорость полимеризации как в озвученных, так и неозвученных дисперсиях двухцепочечного ПАМ.

Сравнение зависимостей  $v_n - c$  для озвученных дисперсий мономеров III с неозвученными на первом участке (рис. 2, б) показывает их практическое совпадение, что может являться следствием отмеченного в работе [8] образования в водных дисперсиях мономера 2А-12,16, полученных простым растворением выше ККМ-1 липосомоподобных структур. Самопроиз-

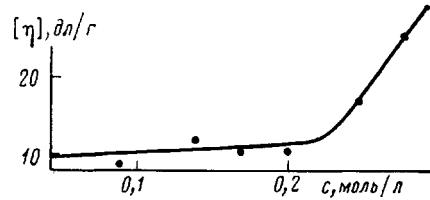


Рис. 4. Зависимость вязкости поли-МА-12 от начальной концентрации мономера в реакционной смеси; 25°

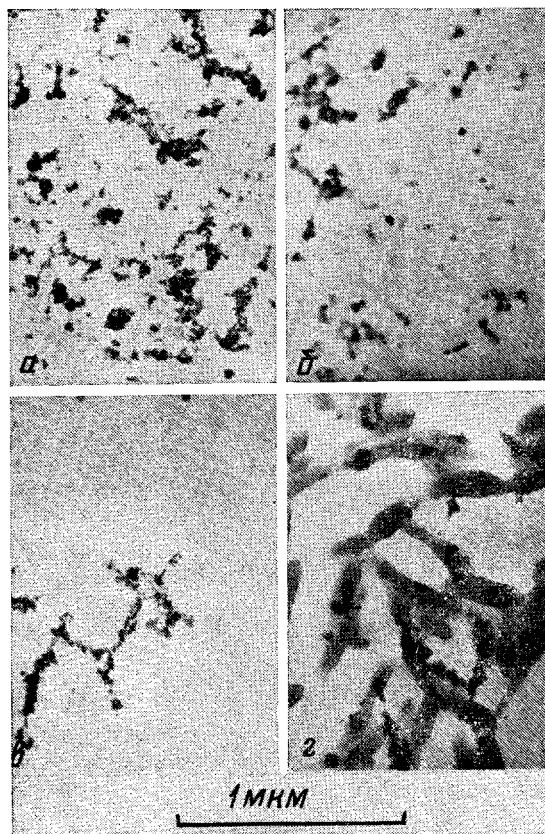


Рис. 5. Электронные микрофотографии образцов, полученных из водных дисперсий поли-2А-16 после полимеризации для исходных концентраций мономера в реакционной смеси 0,1 (а), 0,19 (б), 0,23 (в) и 0,28 моль/л (г)

вольное образование мономерами III липосомоподобных структур в воде является, по-видимому, причиной отмеченного выше увеличения на порядок скорости полимеризации при переходе от дисперсий одноцепочечных ПАМ к двухцепочечным, имеющим аналогичное строение гидрофильной части. Это связано, по нашему мнению, с более высокой организацией везикулярных структур липидоподобных мономеров по сравнению с мицеллами традиционных ПЛВ.

Таким образом, в работе на примере катионных поверхностно-активных виниловых мономеров различной структуры показано влияние структурообразования в воде на кинетику радикальной полимеризации ПАМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Костромин С. Г., Симакова Г. А., Титкова Л. В., Древаль В. Е., Голубев В. Б., Егоров В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., Деп. № 551-79.— Опубл. в библ. указателе ВИНТИ «Деп. рукописи», 1979, № 5
2. Егоров В. В., Зубов В. П., Голубев В. Б., Шапиро Ю. Е., Древаль В. Е., Титкова Л. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 803.
3. Титкова Л. В., Быстров А. В. Тез. докл. семинара «Инструментальные методы реологии». М.: ВДНХ СССР, 1977.

4. Пугилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1961.
5. Кей Д. Техника электронной микроскопии. М.: Мир, 1965.
6. Шукин Е. Д., Перецов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ. 1982, с. 286.
7. Егоров В. В., Батракова Е. В., Титкова Л. В., Демин В. В., Зубов В. П., Барнаков А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 370.
8. Лукин Ю. В., Адаменкова М. Д., Егоров В. В., Зубов В. П., Картусов М. Д., Ланшина Л. В. Ж. физ. химии, 1984, т. 58, № 9, с. 2233.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
30.VIII.1983

УДК 541.64:539.2:546.34

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ В СТРУКТУРЕ СЕГМЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРАМИДОУРЕТАНА ПРИ ВВЕДЕНИИ ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ

Лаптий С. В., Керча Ю. Ю., Гайдук Р. Л.,  
Батулов В. Н., Косенко Л. А., Штомпель В. И.

Известно, что свойства полиуретановых термоэластопластов, их структура во многом предопределются интенсивностью и характером распределения возникающих в них межмолекулярных физических связей, которые в свою очередь легко могут перестраиваться под влиянием термических, механических воздействий, при введении ионогенных центров в цепь полимера, добавки наполнителей, неорганических солей типа LiCl и т. д. [1–4]. Неорганические соли используются при синтезе полиуретановых термоэластопластов (сегментированных полиуретанмочевин, полиуретан-семикарбазидов), термостойких волокнообразующих полиамидов в аprotонных растворителях для улучшения растворимости синтезируемых полимеров [5].

Согласно современным представлениям [6, 7], повышение растворимости таких полимеров связано с участием добавляемой соли в комплексообразовании: катионы солей сильно сольватируются растворителем, в то время как анионы образуют комплексы с атомами водорода амидных и уретанмочевинных сегментов, препятствуя самоассоциации полимеров. При получении пленок методом испарения растворителя соль, оставаясь в полимере, приводит в дальнейшем к изменению его структуры, а следовательно, и свойств.

Изменение свойств полимера, обусловленное введением неорганических солей, изучалось для ряда систем полимер – соль. Так, добавка солей LiCl, LiBr к найлону-6 вызывает понижение его температуры плавления и скорости кристаллизации, приводит к увеличению вязкости расплава, к возрастанию температуры стеклования. Наблюдаемые эффекты в целом объясняются возникновением сильных взаимодействий между полимером и вводимыми солями [8–10]. Некоторые авторы высказывают предположение о том, что в этом случае полимер можно представить как сополимер с блоками полимерной цепи и молекул соли по типу иономерных структур [11, 12].