

УДК 541(64+127):532.77

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЛЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
N-ТРИМЕТИЛАММОНИЙЭТИЛМЕТАКРИЛАТМЕТИЛСУЛЬФАТА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДО ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЕЙ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

Колоколкина Н. В., Пененжик М. А., Вирник А. Д.,
Мартыненко А. И., Яновский Ю. Г., Топчиев Д. А.,
Кабанов В. А.

Исследовано влияние добавок низкомолекулярных неорганических электролитов на кинетику радикальной полимеризации N-триметиламмонийэтилметакрилатметилсульфата в присутствии персульфата аммония в водном растворе. Показано, что введение в раствор N-триметиламмонийэтилметакрилатметилсульфата добавок различных низкомолекулярных солей практически не влияет на начальную скорость полимеризации. В то же время наблюдается существенное ускорение полимеризации N-триметиламмонийэтилметакрилатметилсульфата в водных растворах, содержащих добавки Na_2SO_4 , в условиях глубокой конверсии ($>15\%$). Совокупность результатов вискозиметрических, спектрофотометрических, дилатометрических и реологических исследований позволила объяснить обнаруженный эффект структурированием в указанной системе, сопровождающимся увеличением вязкости. Это приводит к повышению скорости полимеризации, т. е. гель-эффект наступает при меньшей глубине конверсии.

Известно, что кинетика радикальной полимеризации ионизующихся мономеров имеет целый ряд характерных особенностей, которые не наблюдаются при полимеризации неионогенных мономеров [1]. В числе факторов, способных существенно влиять на скорость полимеризации ионогенного мономера, следует отметить рН, ионную силу раствора, природу и концентрацию низкомолекулярной соли или нейтрализующего агента.

Отметим, что до последнего времени роль неполимеризующихся неорганических электролитов в кинетике полимеризации ионизующихся мономеров обычно изучали лишь в условиях малых конверсий мономера, полученная информация позволяла описывать лишь начальную стадию полимеризационного процесса, когда концентрация полимера в системе незначительна.

Этой информации оказывается недостаточно, в частности, для предсказания кинетической роли низкомолекулярных неполимеризующихся солей в условиях высоких конверсий.

В связи с этим самостоятельный интерес приобретает исследование влияния добавок неорганических электролитов на кинетику полимеризации ионизующихся мономеров при высоких конверсиях, особенно в случае, когда продуктами полимеризации являются практические важные полиэлектролиты.

В настоящей работе исследовано влияние добавок различных неорганических низкомолекулярных солей на кинетику радикальной полимеризации N-триметиламмонийэтилметакрилатметилсульфата (I) в водном растворе, инициированной персульфатом аммония (ПСА). Скорость реакции на начальной стадии процесса (конверсия мономера $\leq 5\%$) измеряли дилатометрическим методом. Кинетику глубокофазной полимеризации измеряли спектрофотометрическим методом (возможность применения

этого метода в данном случае обусловлена тем, что водный раствор мономера I характеризуется максимумом поглощения при $\lambda=209$ нм, в то время как водный раствор поли-N-триметиламмонийэтилметакрилатметилсульфата (II) в этой области спектра не поглощает).

Найдено, что при полимеризации мономера I в водных растворах при 60° порядок реакции по концентрации мономера (в интервале концентрации мономера $[M]=0,25-3,50$ моль/л) близок к единице ($n=1, 2$), а порядок реакции по инициатору (для интервала концентрации ПСА $5 \cdot 10^{-3}-5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) $n=0,5$. Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [2, 3], полученными ранее при изучении кинетики полимеризации

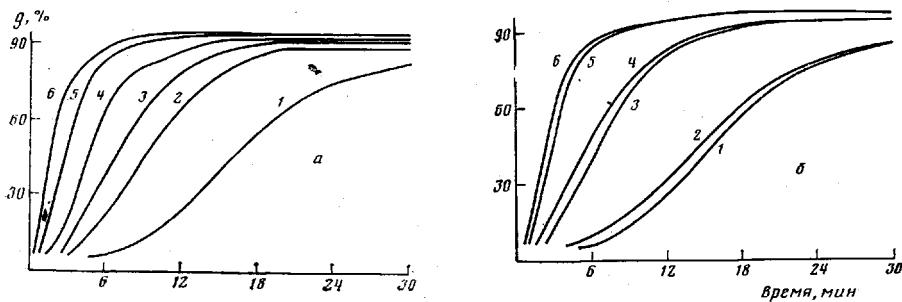


Рис. 1. Зависимость конверсии при полимеризации мономера I в отсутствие (1, 3, 5) и в присутствии электролитов (2, 4, 6) при 60 (1, 2), 80 (3, 4) и 90° (5, 6). а: Na_2SO_4 , 1,05 моль/л; б: NaCl , 2,7 моль/л. Здесь и на рис. 2 $[I]=0,35$; $[\text{ПСА}]=4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л

близких по природе мономерных четвертичных солей N,N-диметил- и N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с бромистым этилом (III и IV) N,N-диэтиламиноэтилметакрилата с иодистым метилом (V).

Предварительно было установлено (табл. 1), что темновая скорость полимеризации мономера (скорость полимеризации в отсутствие радикального инициатора) незначительна. Было исследовано влияние добавок не-полимеризующихся электролитов на начальную скорость полимеризации мономера I. Эти данные представлены в табл. 1. Как видно, введение в исходный раствор этого мономера добавок Na_2SO_4 и NaCl практически не влияет на начальную скорость его полимеризации, что также согласуется с экспериментальными данными, полученными ранее при изучении кинетики полимеризации четвертичных солей III, IV, V в присутствии не-полимеризующихся электролитов (CH_3COONa , KBr , NaCl). Как показано в работе [3] при исследовании радикальной полимеризации N,N-диметил- и N,N-диэтиламиноэтилметакрилата, а также указанных мономерных четвертичных солей на их основе в водных растворах, в отличие от полиме-

Таблица 1
Влияние добавок неорганических электролитов на начальную скорость полимеризации мономера I в водных растворах

Концентрация I*, моль/л	[ПСА], моль/л	Электролит	Концентрация электролита, моль/л	Температура реакции, °C	Скорость полимеризации, моль/л·с
0,2	—	—	—	60	$7,2 \cdot 10^{-7}$
0,35	—	—	—	60	$5,8 \cdot 10^{-7}$
0,1	$5 \cdot 10^{-3}$	—	—	60	$7,5 \cdot 10^{-5}$
		NaCl	0,3	60	$7,2 \cdot 10^{-5}$
		Na_2SO_4	0,3	60	$8,0 \cdot 10^{-5}$
0,35	$4,4 \cdot 10^{-2}$	—	—	60	$1,4 \cdot 10^{-3}$
		Na_2SO_4	1,0	60	$1,7 \cdot 10^{-3}$
0,35	$4,4 \cdot 10^{-2}$	—	—	80	$4,4 \cdot 10^{-3}$
		Na_2SO_4	1,0	80	$3,3 \cdot 10^{-3}$

* pH водных растворов мономера (содержащих или не содержащих добавки неорганических электролитов) равен 6,5.

ризации ряда других ионогенных мономеров, наблюдаемая нечувствительность кинетики полимеризации этих мономеров к величине и природе ионной силы раствора обусловлена специфическими свойствами полимеризующихся частиц.

Вместе с тем исследование кинетики полимеризации мономера I в условиях глубокой конверсии с помощью спектрофотометрического метода показало, что добавка низкомолекулярной соли может весьма заметно влиять на кинетику полимеризации при глубоких конверсиях.

Из рис. 1, а видно, что на достаточно глубоких стадиях полимеризации ($g \geq 15\%$) при условии одинаковой продолжительности реакции в случае добавки в исходный раствор Na_2SO_4 конверсия мономера оказывается выше, чем в реакционных растворах, не содержащих этой соли. Характерно, что введение в раствор мономерной соли другого неорганического электролита NaCl не приводит к столь заметному кинетическому эффекту (рис. 1, б).

Рассмотрим возможные причины обнаруженного эффекта. Можно полагать, что в случае полимеризации мономера в присутствии Na_2SO_4 при определенной конверсии мономера в полимер, когда в системе уже накоплено некоторое количество полимера, имеет место структурирование с участием полимера, молекул мономера и низкомолекулярной соли, содержащей двухзарядный анион. Структурирование наступает при меньшей глубине конверсии, чем в отсутствие добавленной соли. Подобное структурообразование сопровождается наступлением кинетического гель-эффекта при меньших глубинах превращения. Хорошо известно, что причиной гель-эффекта является уменьшение скорости элементарной реакции обрыва, приводящее к ускорению полимеризации.

Для экспериментальной проверки выдвинутой гипотезы был осуществлен ряд специальных опытов. Проведены вискозиметрические измерения в растворах, моделирующих реакционные растворы в условиях глубокой конверсии ($q \sim 40\%$), т. е. в водных растворах, содержащих мономерную соль, соответствующее количество заранее полученного полимера, а также неполимеризующийся электролит Na_2SO_4 (табл. 2). Как видно, макроскопическая вязкость таких растворов оказывается значительно выше в случае системы полимер — мономер или полимер — Na_2SO_4 , что определенно указывает на возможность предполагаемого структурообразования. Характерно, что при используемой концентрации полимера 0,15 моль/л ($\sim 40\%$ конверсии) добавление в раствор мономера и полимера другой низкомолекулярной соли NaCl , при прочих равных условиях, не приводит к столь ощутимому возрастанию вязкости раствора. Эти данные позволяют полагать, что обсуждаемое структурирование имеет специфическую природу.

Таблица 2

Удельная вязкость растворов мономера I, содержащих неорганические электролиты и полимер II, при 25 и 60° и скорости полимеризации мономера в этих растворах при 60° ([I]=0,2, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1,05$, $[\text{NaCl}]=2,7$, $[\text{PCA}]=5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{II}]=0,15$ моль/л)

Состав реакционного раствора	$\eta_{\text{уд}}$		Скорость полимеризации $w \cdot 10^{-4}$, моль/л·с		
	25°	60°			
мономер	полимер	электролит			
I	—	Na_2SO_4	0,11 0,71 0,80 2,20 2,45 2,88 4,32 0,26 0,54 2,90 —	0,04 0,42 0,43 1,92 2,04 2,20 3,5 0,15 0,34 1,98 3,3	3,3 — 3,6 — 3,7 — 4,7 — — 3,4 4,9
I	—	Na_2SO_4	—	—	—
I	II	—	—	—	—
I	II	Na_2SO_4	—	—	—
I	II	Na_2SO_4	—	—	—
I	II	Na_2SO_4	—	—	—
I	—	NaCl	—	—	—
I	—	NaCl	—	—	—
I	II	NaCl	—	—	—
I	II *	—	—	—	—

* $[\text{II}] = 0,35$ моль/л.

Проведенные с помощью дилатометрического метода кинетические измерения начальной скорости полимеризации мономера I в водных растворах, содержащих заранее добавленный полимер, позволили получить данные, которые можно рассматривать как независимое подтверждение справедливости высказанной гипотезы (табл. 2).

Добавление указанных количеств полимера в исходные растворы мономера, не содержащие Na_2SO_4 , практически не влияет на начальную

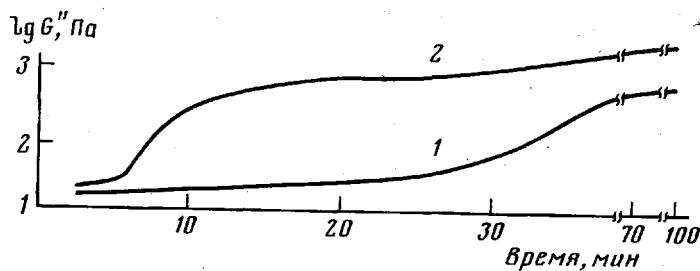


Рис. 2. Изменение величины G'' системы в процессе полимеризации мономера I в отсутствие (1) и в присутствии Na_2SO_4 (2) при 60° .
 $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1,05 \text{ моль/л}$

скорость полимеризации. Заметный кинетический эффект возможен только при увеличении концентрации полимера в реакционном растворе до 0,35 моль/л, т. е. в системе, моделирующей полимеризацию при очень глубокой конверсии (64,0%). В этом случае, как видно, резко повышается макровязкость раствора и значительно увеличивается начальная скорость полимеризации. Иная ситуация наблюдается при добавлении в растворы смеси мономера, полимера и Na_2SO_4 . В этом случае начальная скорость полимеризации заметно увеличивается. Характерно, что при этом она достигает значения, имеющего место при полимеризации мономерной соли в присутствии высокой концентрации полимера (0,35 моль/л). Если учесть, что при этом обе рассматриваемые системы характеризуются близкими значениями макроскопической вязкости (табл. 2), становится очевидным определяющее влияние этого фактора на кинетические параметры полимеризации при глубоких конверсиях в рассматриваемой системе и возможность с помощью этого эффекта регулировать кинетику исследуемого полимеризационного процесса.

В свете сказанного безусловный самостоятельный интерес приобретает исследование природы обнаруженного структурообразования, его генезиса в условиях развития полимеризационного процесса. Одна из возможностей здесь связана с попыткой проследить за изменением вязкости реакционных растворов (содержащих Na_2SO_4) от самых начальных конверсий до глубоких степеней превращения мономера в полимер. Такие измерения удалось осуществить путем специальных реокинетических исследований в условиях малоамплитудного (неразрушающего) периодического деформирования (динамические измерения [4]). При этом оценивали изменение вязкоупругих характеристик во времени и полученные результаты в виде зависимости модуля диссиликативных потерь G'' (параметр пропорциональный вязкости) от времени при частоте деформирования $\lg \omega = -0,2 \text{ с}^{-1}$, приведены на рис. 2. Добавление неполимеризующейся соли Na_2SO_4 в исходные растворы мономерной соли по мере полимеризации уже на сравнительно невысоких конверсиях ($q \sim 15\%$) приводит к значительно более сильному нарастанию во времени вязкости реакционного раствора (кривая 2) по сравнению с растворами мономера, не содержащими указанной соли (кривая 1). Таким образом, проведение реокинетических измерений позволило получить независимое подтверждение предложенного объяснения обнаруженного кинетического эффекта низкомолекулярных солей при полимеризации мономера I в водных растворах в условиях полимеризации при глубоких конверсиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Мартыненко А. И., Крапивин А. М., Зезин А. Б., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 580.
3. Мартыненко А. И., Рузиев Р., Нечаева А. В., Джалилов А. Т., Топчиев Д. А., Кабанов В. А. Узб. хим. журн., 1979, № 2, с. 59.
4. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергиенков С. И. Завод. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1402.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
23.V.1984

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

KINETIC EFFECTS OF LOW-MOLECULAR SALTS DURING
POLYMERIZATION OF N-TRIMETHYLAMMONIUMMETHYLACRYLATE
METHYLSULFATE IN AQUEOUS SOLUTIONS UP TO HIGH DEGREES
OF CONVERSION

Kolokolkina N. V., Penenzhik M. A., Virnik A. D., Martynenko A. I.,
Yanovskiy Yu. G., Topchiev D. A., Kabanov V. A.

S u m m a r y

The influence of low-molecular inorganic electrolytes additives on kinetics of radical polymerization of N-trimethylammoniummethylmethacrylate methylsulfate (TMS) in the presence of ammonium persulfate in aqueous solution has been studied. Introducing of various low-molecular salts additives into the TMS solution practically does not affect the initial rate of polymerization, while in conditions of deep conversions ($>15\%$) in aqueous solutions containing Na_2SO_4 additives the essential acceleration is observed. Basing on results of viscometric, spectrophotometric, dilatometric and rheological studies this effect is explained by structurization being accompanied by an increase of viscosity resulting in enhancing of the rate of polymerization, i. e. gel-effect is achieved at lower degrees of conversion.