

УДК 541.64:542.952

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ ИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ПРОТИВОИОНАМИ

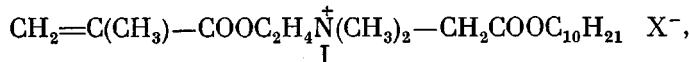
Егоров В. В., Батракова Е. В., Ксенофонтова О. Б., Зубов В. П.

Исследован процесс радикальной полимеризации в водных мицеллярных дисперсиях поверхностно-активных мономеров катионного типа N,N-диметил-, N-ацетодецил-, метакрилоилэтиламмоний бромида и хлорида, а также анионного типа — монооктилитафонатов натрия и калия. Показано, что независимо от типа мономера общий характер зависимости скорости полимеризации от его концентрации сохраняется. Обнаружено, что увеличение размера противоиона в молекуле мономера приводит к снижению скорости полимеризации; это связано с уменьшением плотности упаковки молекул в мицеллах, что подтверждают данные ПМР.

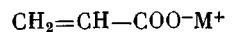
Ранее было показано [1, 2], что радикальная полимеризация катионных поверхностно-активных мономеров (ПАМ) в воде обладает рядом особенностей, связанных со структурообразованием мономерных молекул. Обнаружено, что переходы от сферических мицелл ПАМ к анизотропным (ККМ-2) и далее к ламелям (ККМ-3) приводят к изменению порядка реакции полимеризации по мономеру, а увеличение размера алифатической цепи в молекуле ПАМ вызывает закономерное уменьшение критических концентраций мицеллообразования и увеличение общей скорости полимеризации. Последний эффект обсуждали с точки зрения возрастаания микровязкости ассоциатов при увеличении длины алифатического радикала в молекуле мономера.

Другим фактором, влияющим на структуру ассоциатов ПАВ (мицелл), может быть структура гидрофильной головной группы в молекуле поверхностно-активного соединения [3], в частности размер противоиона в молекуле ионогенного ПАВ [4]. В этой связи интересно исследовать процессы структурообразования и полимеризации в водных дисперсиях ионогенных ПАМ с различными по величине противоионами в молекуле:

N,N-диметил-, N-ацетодецил-, метакрилоилэтиламмоний галогенидов



где X — Cl(I-Cl) или Br(I-Br), и монооктилитафонов щелочных металлов



где M — Na (II-Na) или K (II-K).

Кинетику радикальной полимеризации, инициированной термораспадом ДАК при 70°, исследовали дилатометрическим методом с гравиметрическим данным. Вязкость водных дисперсий ПАМ определяли с помощью вискозиметра Уббелоде при 60°. Критические концентрации мицеллообразования находили в соответствии с работой [2]. Спектры ПМР дисперсий ПАМ в D<sub>2</sub>O получали в Ярославском политехническом институте под руководством Ю. Е. Шапиро.

Предварительно исследовали поверхностную активность ПАМ I, II на границе вода — воздух, а также вязкость их водных дисперсий. Установлено, что все соединения обладают высокой поверхностной активностью и способны к мицеллообразованию в воде. Их критические концентрации мицеллообразования (ККМ-1) равны

(моль/л): 0,63 (I-Cl); 0,18 (I-Br); 1,21 (II-Na) и 0,65 (II-K). Как следует из этих данных, увеличение размера противоиона в молекуле ПАМ приводит к понижению ККМ.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости дисперсий ПАМ I и II от их концентрации в воде. Видно, что для всех мономеров в области концентраций на два порядка выше ККМ-1 на реологических кривых обнаруживаются две критические концентрации, выше которых угол наклона зависимости возрастает. Указанное явление обычно связывают с появлением в мицеллярной дисперсии ПАМ соответственно анизотропных и ламеллярных структур (ККМ-2 и ККМ-3) [5].

Сравнение критических концентраций, полученных для одного и того же типа мономеров с различными противоионами, показывает, что значения ККМ-2 и ККМ-3, как и ККМ-1, закономерно поникаются при увеличении размера противоиона в молекуле ПАМ. Подробное обсуждение коллоидно-химических свойств соединений I и II будет предметом отдельной публикации.

Была изучена радикальная полимеризация в водных дисперсиях мономеров I и II, инициированная термораспадом ДАК. Найдено, что скорость полимеризации постоянна до высоких степеней конверсии мономеров. На рис. 2 представлены зависимости приведенной скорости полимеризации от концентрации ПАМ в воде. Видно, что они представляют собой кривые, состоящие из трех участков. Причем, границы участков удовлетворительно совпадают с критическими концентрациями ККМ-2 и ККМ-3, найденными из реологических данных (рис. 1), что позволяет связать обнаруженный характер зависимости  $\frac{v}{[M]} - [M]$  со структурными переходами в мицеллярных дисперсиях ПАМ. Как следует из сравнения данных рис. 2, A и B, общий вид зависимости  $\frac{v}{[M]} - [M]$  не меняется при переходе от катионных к анионным мономерам, а также при изменении противоиона в молекуле ПАМ, что указывает на общий характер обнаруженных закономерностей.

Постоянство значений приведенной скорости полимеризации в области концентраций мономеров, соответствующих сферическим мицеллам (ККМ-1 – ККМ-2), связано, по нашему мнению, с отсутствием структурных изменений в указанных ассоциатах в данной области концентраций мономера. Изменение характера зависимости  $\frac{v}{[M]} - [M]$  выше ККМ-2 связано с появлением в дисперсии анизотропных мицелл ПАМ, в которых протекание полимеризации затруднено [2]. Наблюдаемое понижение скорости процесса в этой области концентраций, с одной стороны, может быть следствием уменьшения количества инициатора, солюбилизированного сферическими мицеллами ПАМ, с другой – следствием уменьшения общего количества последних в результате появления и увеличения концентрации анизотропных мицелл мономера в дисперсии. Последующее изменение характера зависимости приведенной скорости полимеризации от концентрации мономера выше ККМ-3 может быть следствием образования многослойных ламелей ПАМ, структура которых изменяется в процессе концентрирования.

Как следует из данных рис. 2, увеличение размера противоиона в молекуле ПАМ при переходе от I-Cl к I-Br наряду с уменьшением критических концентраций вызывает понижение скорости полимеризации. Обнаруженный эффект может быть вызван, во-первых, различием в солюбилизации, т. е. в концентрации маслорастворимого инициатора в мицеллах двух ПАМ, следствием чего может быть различие в скоростях инициирования для двух систем. Во-вторых, размер противоиона в молекуле ПАМ может влиять на взаимную упаковку молекул мономера в мицелле в зоне реакции.

Для проверки первого предположения были получены зависимости индукционного периода полимеризации от концентрации сильного инги-

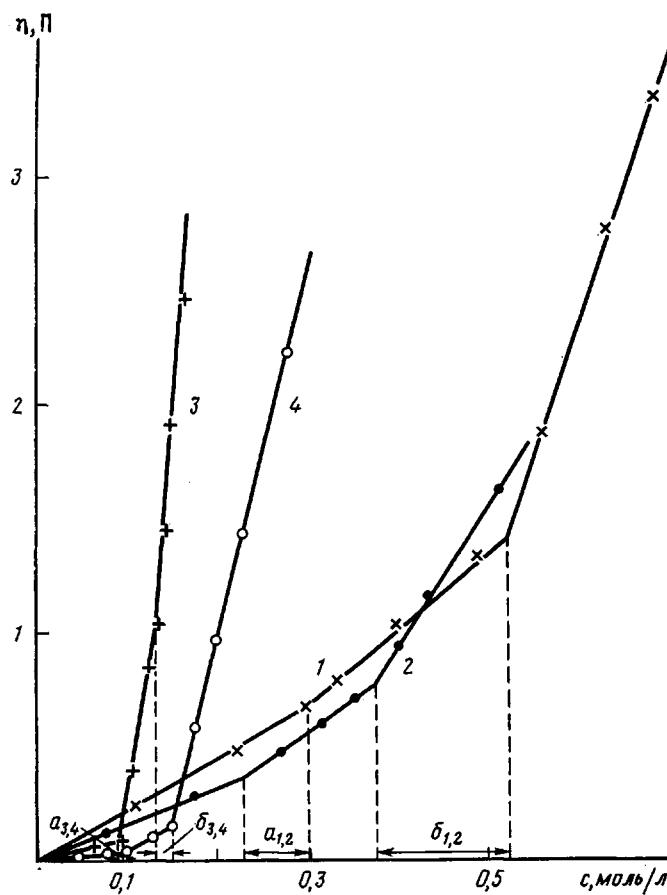


Рис. 1. Зависимость вязкости водных дисперсий ПАМ от концентрации мономеров: 1 – I-Cl, 2 – I-Br, 3 – II-Na, 4 – II-K. Здесь и на рис. 2, 4  
а – ККМ-2, б – ККМ-3. 60°

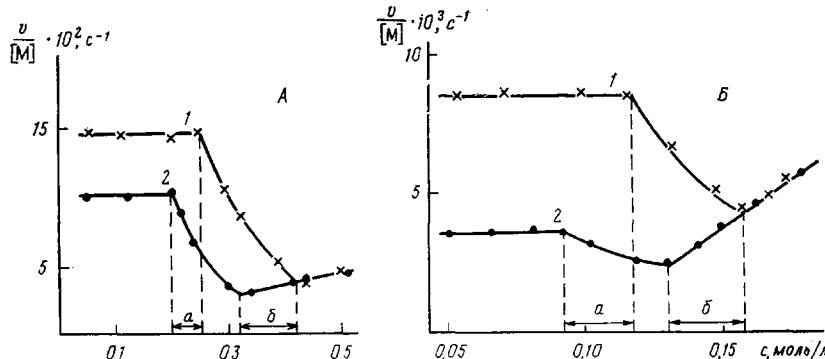


Рис. 2. Зависимость скорости радикальной полимеризации ПАМ-I (A) и ПАМ-II (B) от концентрации в дисперсии мономеров. А: 1 – I-Cl, 2 – I-Br; Б: 1 – II-Na, 2 – II-K. [ДАК] = 4 · 10<sup>-4</sup> моль/л. 70°

битора – 2,2,5,5-тетраметилпиперидил-N-оксима для двух систем (рис. 3). Видно, что угол наклона обеих прямых различается незначительно, что указывает на близкие значения скоростей инициирования в обоих случаях.

Для оценки подвижности молекул ПАМ в мицелле методом ПМР были исследованы дисперсии I-Cl и I-Br в D<sub>2</sub>O. На рис. 4 приведены зависимости полуширины сигналов протонов различных групп в молекуле ПАМ от концентрации мономеров в системе. Видно, что переход от I-Br к I-Cl в области анизотропных мицелл (ККМ-2 – ККМ-3) приводит к

Рис. 3. Зависимость индукционного периода радикальной полимеризации I-Cl (1), I-Br (2) от концентрации в дисперсии 2,2,5,5-тетраметилпищеридил-N-оксима

Рис. 4. Зависимость полуширины сигналов протонов групп  $-\text{CH}_2-$  (1, 1'),  $=\text{CH}_2$ -цик (2, 2'),  $=\text{CH}_2$ -транс (3, 3'),  $-\text{CH}_3$  (4, 4'),  $\equiv\text{CCH}_3$  (5, 5'),  $-\text{CH}_3$ -концевой (6) в молекуле ПАМ-I от концентрации в  $\text{D}_2\text{O}$  I-Br (1–6) и I-Cl (1'–5'). 40°

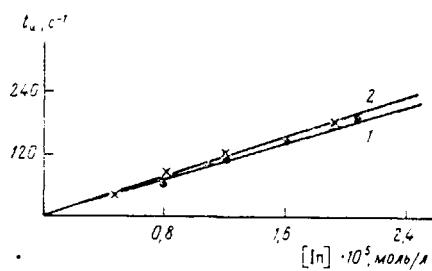


Рис. 3

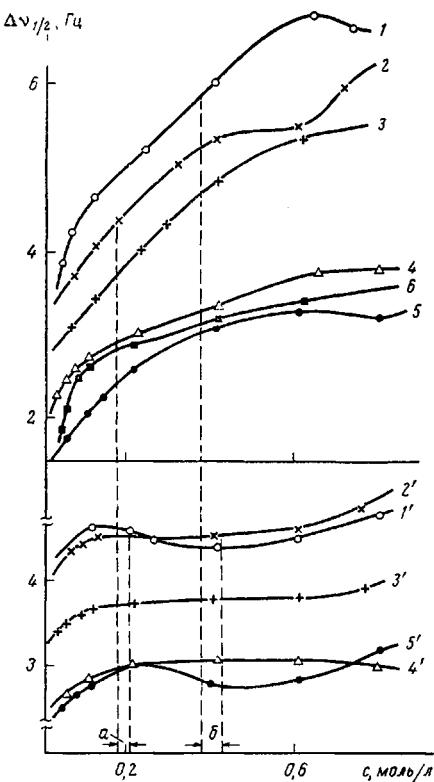


Рис. 4

уменьшению, а в области сферических мицелл (ККМ-1 – ККМ-2) – к возрастанию полуширины сигналов протонов всех групп в молекуле ПАМ. Последнее, как известно [2], свидетельствует в пользу торможения подвижности молекул, в первую очередь растущих радикалов, в сферических мицеллах при уменьшении размера противоиона в молекуле ПАМ. Это может привести к понижению константы скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи и, как следствие, к увеличению общей скорости процесса полимеризации, что и наблюдается на опыте (рис. 2, а).

Сравнение кинетических данных для анионных ПАМ (рис. 2, б) показывает, что скорость полимеризации в области сферических мицелл для II-К значительно ниже, чем для II-На. Следовательно, аналогично катионным мономерам, увеличение размера противоиона в молекуле анионного ПАМ вызывает понижение скорости полимеризации, что указывает на общий характер обнаруженного явления. Причины этого эффекта, по-видимому, аналогичны приведенным выше для катионных ПАМ.

Обращает на себя внимание совпадение зависимости приведенной скорости полимеризации от концентрации мономера для II-На и II-К, а также для I-Br и I-Cl, в области концентраций выше ККМ-3 (рис. 2). Это может, вероятно, свидетельствовать в пользу образования мономерами, различающимися размером противоиона, ламелей с близкой микроструктурой.

Таким образом, в работе на примере катионных и анионных поверхностно-активных мономеров показано, что увеличение размера противоиона в ионогенной головной группе ПАМ закономерно уменьшает скорость процесса полимеризации в сферических и не меняет в ламелярных ассоциатах мономера, что связано с различиями в микроструктуре указанных мицелл.

Исследование дисперсий ПАМ I и II после полимеризации методом электронной микроскопии показало, что, если в случае I полимер представляет собой глобулярные образования размером  $\sim 100$  нм, то для ПАМ II в области концентраций ККМ-1 – ККМ-3 обнаруживаются сфе-

рические мицеллы размером порядка 100 Å, а выше ККМ-3 — наблюдаются ламелярные образования, подобные полученным ранее в случае диаллиаммонийных ПАМ [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 87.
3. Israelachvili J. N., Marcelja S., Norn R. G. // Quart. Revs. Biophys. 1980 V. 13. № 2. Р. 121.
4. Anacher E. W., Ghose H. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 3161.
5. Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Титкова Л. В., Шапиро Ю. Е., Кабанов В. А. // Коллоид. журн. 1985. № 1. С. 130.

Московский государственный  
университет им М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
4.III.1987

#### RADICAL POLYMERIZATION IN AQUEOUS DISPERSIONS OF IONOGENIC SURFACE-ACTIVE MONOMERS WITH VARIOUS COUNTERIONS

Yegorov V. V., Batrakova Ye. V., Ksenofontova O. B., Zubov V. P.

#### S u m m a r y

Radical polymerization in aqueous micellar dispersions of surface-active monomers of cationic type — N,N-dimethyl-N-acetodecylmethacryloylethyl ammonium bromide and chloride — and of anionic type — sodium and potassium monoocetylitaconates has been studied. General character of the dependence of the rate of polymerization on monomer concentration is shown to be the same for all types of monomers. An increase of the counterion size in the monomer molecule results in decrease of the rate of polymerization because of the decrease of the molecules packing density in micells confirmed by the PMR data.