

УДК 541(64+127):542.952

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНИЦИATORA НА КИнетику РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-диметил, N-ацетодецил, метакрилоилэтиламмоний БРОМИДА В ВОДЕ

Егоров В. В., Батракова Е. В., Зубов В. П.

Исследован процесс радикальной полимеризации в водных мицеллярных дисперсиях катионного поверхностно-активного мономера N,N-диметил, N-ацетодецил, метакрилоилэтиламмоний бромида, инициированной термораспадом водо- и маслорастворимого инициаторов, персульфата калия и азоизобутиронитрила. Независимо от способа инициирования, вид зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера в воде остается неизменным. Уменьшение концентрации как водо-, так и маслорастворимого инициаторов в системе приводит к увеличению порядка скорости реакции полимеризации по инициатору от 0,5 (в случае азоизобутиронитрила) и 0,3 (в случае персульфата калия) до 1. Это связано с переходом от бимолекулярного к псевдомономолекулярному обрыву.

Ранее в работах [1, 2] при изучении процесса радикальной полимеризации в водных мицеллярных дисперсиях поверхностно-активных мономеров (ПАМ) была обнаружена взаимосвязь особенностей полимеризации со структурой мицелл ПАМ. В целях исследования механизма и топологии процесса полимеризации в указанных системах важно изучить влияние различных способов инициирования с использованием водо- и маслорастворимых инициаторов на кинетику процесса и молекулярную массу образующегося полимера.

В настоящей работе в качестве ПАМ был использован N,N-диметил, N-ацетодецил, метакрилоилэтиламмоний бромид (МА-Br), для которого, как было показано ранее [2], в процессе концентрирования в воде обнаруживаются переходы сферических мицелл ПАМ в анизотропные и далее в ламели.

В качестве маслорастворимого инициатора был выбран ДАК, водорасторимого — персульфат калия (ПСК).

Кинетику радикальной полимеризации МА-Br, инициированной термораспадом ДАК при 70° и ПСК при 60°, исследовали дилатометрическим методом с градуированной по гравиметрическим данным. Вязкость растворов полимеров в хлороформе определяли с помощью вискозиметра Убелоде при 25°.

В предварительных опытах для концентрации ПАМ 0,1 моль/л, соответствующей области существования сферических мицелл мономера, были определены концентрации ДАК и ПСК, позволяющие проводить процесс полимеризации в обоих случаях с одинаковой скоростью. Они равны соответственно $4 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для указанных концентраций инициаторов были получены зависимости приведенной скорости полимеризации от концентрации мономера в воде. Они представлены на рис. 1. Видно, что в обоих случаях зависимость представляет собой ломаную кривую, состоящую из трех участков. Как было показано ранее, концентрации, соответствующие изломам на данной кривой, совпадают с критическими концентрациями переходов сферических мицелл ПАМ в анизотропные (ККМ-2) и ламелярные образования (ККМ-3). Из рис. 1 следует, что приведенная скорость полимеризации остается неизменной в области концентрации мономера, где преобладают

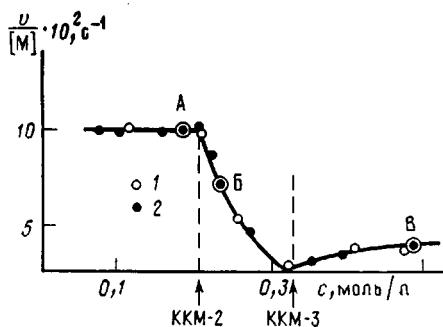


Рис. 1

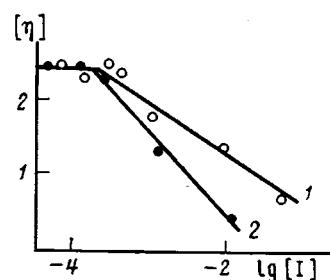


Рис. 3

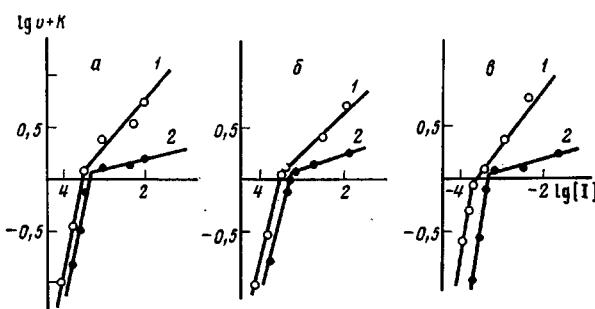


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости радикальной полимеризации МА-Вг от концентрации мономера в воде для ДАК (1) и ПСК (2). $[ДАК]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 70° ; $[ПСК]=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 60° . Пояснения в тексте

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости радикальной полимеризации v МА-Вг от логарифма концентрации ДАК (1), ПСК (2) для сферических (а), анизотропных (б) и ламелярных мицелл мономера (в), отвечающих точкам А–В на рис. 1

Рис. 3. Изменение характеристической вязкости полимера в зависимости от начальной концентрации ДАК (1) и ПСК (2). $[МА-Вг]=0,18$ моль/л (сферические мицеллы). 25°

сферические мицеллы (ниже ККМ-2), понижается с ростом концентрации ПАМ в области существования анизотропных мицелл (ККМ-2 – ККМ-3) и несколько возрастает в области, где появляются ламели ПАМ (выше ККМ-3). Обнаруженные явления указывают, по нашему мнению, на постоянство микроструктуры сферических мицелл и изменение ее в ламелях мономера в процессе их концентрирования в дисперсии.

При сравнении зависимостей, полученных для разных инициаторов (рис. 1), обнаружено, что для выбранных концентраций ПСК и ДАК они удовлетворительно совпадают. Этот факт не согласуется с представлениями о том, что для разных по природе инициаторов, водо- и маслорастворимого, реакция инициирования, точнее акт присоединения радикала инициатора к мономеру, протекает в различных фазах (ПСК – в воде и на поверхности мицелл, ДАК – внутри мицелл), так как в этом случае уменьшение отношения поверхности мицеллы к ее объему при переходе от сферических мицелл к анизотропным и ламелярным образованиям должно было бы привести к существенным различиям в скоростях полимеризации вследствие отличий в скоростях распада двух инициаторов. Отсутствие таких различий (рис. 1) позволяет предположить, что в исследуемой системе указанная реакция в обоих случаях протекает в одной и той же области, на границе фаз вода – мономер в поверхностных слоях мицелл ПАМ, где сосредоточены непредельные группы.

Представляло интерес исследовать зависимость скорости полимеризации мономера от концентрации инициатора для трех концентраций ПАМ в воде, соответствующих областям существования различных мицелляр-

ных структур мономера – сферических, анизотропных мицелл и ламелей (рис. 1 точки А, Б и В). На рис. 2 приведены полученные в работе для соответствующих концентраций мономера зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации ДАК и ПСК в системе. Видно, что все зависимости представляют собой ломаные кривые, состоящие из двух линейных участков с различным наклоном. Найдено, что порядок скорости процесса по инициатору ниже концентрации, отвечающей точке излома, равен единице для обоих инициаторов, а выше указанной концентрации составляет 0,5 для ДАК и 0,3 для ПСК.

Обнаруженный необычный характер зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора может быть следствием особенностей протекания полимеризации в исследуемой системе. Можно полагать, что не только реакция инициирования, но также рост и обрыв растущих цепей протекают в основном в поверхностных слоях мицелл, где сосредоточены гидрофильные головные группы молекул ПАМ, содержащие двойные связи. Тогда снижение порядка реакции по инициатору от 0,5 к 0,3, наблюдающееся в области высоких концентраций последнего (соответствующих бимолекулярному обрыву цепи) при переходе от ДАК к ПСК, может быть результатом появления заметного обрыва на первичных анион-радикалах последнего, адсорбированных на поверхности катионных мицелл ПАМ.

Первый порядок реакции полимеризации по инициатору в области низких концентраций ДАК и ПСК является, по-видимому, следствием полного исчерпания мономера в мицелле, в результате полимеризации на первом «инициирующем» радикале задолго до попадания в нее следующего «обрывающего» радикала, что соответствует псевдомономолекулярному обрыву цепи.

В соответствии с выдвинутым предположением в области низких концентраций инициаторов, где имеет место псевдомономолекулярный обрыв растущих цепей, степень полимеризации (или характеристическая вязкость) образующего полимера не должна зависеть от концентрации инициатора. В то же время в области концентраций последнего, соответствующих бимолекулярному механизму обрыва цепей, она должна понижаться с ростом его количества в системе. Это и наблюдается на опыте (рис. 3). Более резкое падение вязкости полимера с концентрацией инициатора в случае ПСК может быть результатом отмеченного появления заметного обрыва на первичных анион-радикалах последнего.

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.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4.III.1987

INFLUENCE OF THE INITIATOR NATURE ON KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF N,N-DIMETHYL-N-ACETODECYLMETHACRYLOYLETHYL AMMONIUM BROMIDE IN WATER

Yegorov V. V., Batrakova Ye. V., Zubov V. P.

Summary

Radical polymerization in aqueous micellar dispersions of cationic surface-active monomer – N,N-dimethyl-N-acetodecylmethacryloylethyl ammonium bromide initiated by thermal decay of water- and oil-soluble initiators: potassium persulfate and azoisobutyronitrile has been studied. The dependence of the rate of polymerization on the monomer concentration in water is the same for both initiators. A decrease of concentration of any initiator results in increasing of the rate order towards initiator from 0.5 (azoisobutyronitrile) and 0.3 (potassium persulfate) up to 1. This fact is related with transition from bimolecular to pseudomonomolecular termination.