

УДК 541.64 : 547.391

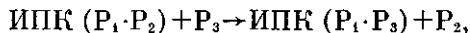
## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ДВУХ КОНКУРИРУЮЩИХ МАТРИЦ

Барановский В. Ю., Гнатко Н. Н., Литманович А. А.,  
Паписов И. М.

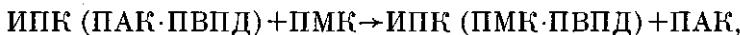
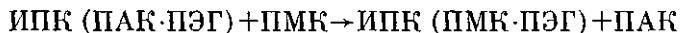
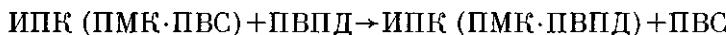
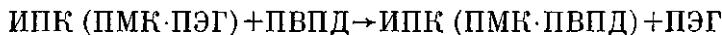
Исследована радикальная полимеризация метакриловой кислоты в воде в присутствии матриц поли-N-винилпирролидона разных ММ, полиэтиленгликольмонолаурата и их смесей. Показано, что при определенных условиях возможен переход макромолекул полиметакриловой кислоты в процессе их роста с сильной, но короткой матрицы — поли-N-винилпирролидона на более слабую матрицу — мицеллы полиэтиленгликольмонолаурата. В результате такой реакции замещения контроль роста «дочерних» цепей осуществляют обе матрицы.

Реакции образования интерполимерных комплексов — поликомплексов (ИПК) в разбавленных растворах характеризуются высокой избирательностью в отношении химического состава взаимодействующих макромолекул [1—4]. Это означает, что если полимерный реагент  $P_1$  способен образовывать ИПК с двумя конкурирующими макромолекулярными партнерами  $P_2$  и  $P_3$ , различающимися по химическому строению, то в ИПК с  $P_1$  связывается практически только один компонент —  $P_2$  или  $P_3$ . Такая ситуация реализуется даже в том случае, когда разница в свободных энергиях образования ИПК ( $P_1 \cdot P_2$ ) и ИПК ( $P_1 \cdot P_3$ ), отнесенная на 1 моль звеньев поликомплекса, составляет всего  $\sim 100$  Джouлей [5].

Реакции межмакромолекулярного замещения типа



в которых более сильный макромолекулярный партнер  $P_3$  практически полностью вытесняет  $P_2$  из его ИПК с  $P_1$ , были изучены в работах [1, 2, 4] на примерах реакций



где более сильные реагенты (полиметакриловая кислота (ПМК) и поли-N-винилпирролидон (ПВПД)) вытесняют более слабые реагенты (полиакриловую кислоту (ПАК), ПЭГ и ПВС) из соответствующих ИПК.

В изученных реакциях определяющую роль играет химическая природа конкурирующих реагентов. Однако, как следует из рассмотрения теоретической модели, интерполимерные реакции характеризуются высокой избирательностью и по отношению к степени полимеризации конкурирующих реагентов [5, 6]. Экспериментальное подтверждение этому имеется в работе [7], в которой на примере комплексообразования ПАК с полидисперсным ПВПД показано, что при недостатке в растворе ПАК в ИПК (ПАК·ПВПД) избирательно связывается высокомолекулярная фракция ПВПД. Это определяет возможность изменения конкурентоспособности различных по химической природе макромолекулярных партнеров путем варьирования их степеней полимеризации. Другими словами,

конкурентоспособность химически более слабого партнера можно повысить, увеличивая его степень полимеризации. Соответственно конкурентоспособность более сильного партнера можно снижать, уменьшая его степень полимеризации. Разумеется, существенную роль может играть и концентрация конкурирующих реагентов.

Принципы, лежащие в основе интерполимерных реакций, являются определяющими в процессах матричного синтеза макромолекул — при матричных полимеризациях и поликонденсации. В работе [1] было показано, что при радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МК) в присутствии двух конкурирующих матриц различной химической природы — ПВПД и ПЭГ — рост дочерних цепей ПМК контролируется исключительно более сильным партнером — матрицей ПВПД, с которой ПМК образует более прочный ИПК. При этом степени полимеризации ПЭГ и ПВПД различались незначительно.

Теоретически изменить степень контроля роста цепи ПМК более сильной матрицей в этой системе можно, увеличивая степень полимеризации матриц ПЭГ и уменьшая степень полимеризации матриц ПВПД.

Цель настоящей работы — изучение возможности варьирования степени контроля каждой из матриц при полиреакции в многокомпонентной системе путем изменения степени полимеризации и концентрации матриц. Исследование выполнено на примере радикальной полимеризации МК в водном растворе в присутствии двух матриц: ПВПД и полиэтиленгликольмонолаура (ПЭГМЛ), содержащего цепочки ПЭГ с  $M=600$ . В работах [8–11] было показано, что мицеллы ПЭГМЛ в водном растворе образуют с ПМК устойчивые ИПК весового состава ПЭГМЛ : ПМК = 2 : 1. Комплексообразование в данной системе обусловлено взаимодействием ПМК с цепочками ПЭГ, находящимися на поверхности мицелл ПЭГМЛ, т. е. по химической природе аналогично комплексообразованию ПМК с линейными цепочками ПЭГ [12].

МК дважды перегоняли в вакууме при 4–6 мм рт. ст., отбирая фракцию 58–60°. Полимеризацию МК как в присутствии, так и в отсутствие матриц осуществляли в разбавленном водном растворе (~0,3 вес. % МК) при 50°, в атмосфере аргона, используя  $K_2S_2O_8$  в качестве инициатора. Конверсию МК в процессе полимеризации определяли бромометрическим титрованием по методу, описанному в работах [1, 13].

В работе использовали образцы ПВПД с  $M=9000$  («Serva», ФРГ) и 4000, любезно предоставленный Ю. Э. Киршем.

ПЭГМЛ с молекулярной массой ПЭГ 600 и линейный ПЭГ с  $M=15\,000$  фирмы «Ferak» дополнительной очистке не подвергали. Во всех экспериментах концентрация ПЭГМЛ в растворе была выше ККМ, определенной в работе [8].

В работах [14–16] исследовали радикальную полимеризацию МК в присутствии линейного ПЭГ в качестве матрицы. Было показано, что зарождение цепи осуществляется в свободном объеме раствора. При достижении макрорадикалом некоторой критической длины происходит его ассоциация с матрицей ПЭГ с образованием ИПК, и дальнейший рост «дочерней» цепи контролируется матрицей. Поскольку критическая длина макрорадикала, при которой происходит комплексообразование, составляет всего ~8–10 звеньев [16], практически вся материальная цепь кинетически контролируется матрицей, что отражается в изменении скорости полимеризации МК: в присутствии линейного ПЭГ скорость полимеризации МК уменьшается в 9–10 раз по сравнению со скоростью полимеризации МК без ПЭГ.

Поскольку комплексообразование ПМК с линейным ПЭГ и с мицеллами ПЭГМЛ имеет одинаковую химическую природу, следовало ожидать, что при полимеризации МК в присутствии ПЭГМЛ будет наблюдаться кинетический матричный эффект, аналогичный кинетическому эффекту при матричной полимеризации МК в присутствии линейного ПЭГ. Действительно, как видно из рис. 1, начальная скорость полимеризации МК ( $v_n$ ) в присутствии ПЭГМЛ совпадает с  $v_n$  в присутствии линейного ПЭГ и в ~10 раз меньше  $v_n$  без матриц.

Приведенные на рис. 1 данные по кинетике полимеризации МК на линейном ПЭГ совпадают с данными, полученными при тех же концентра-

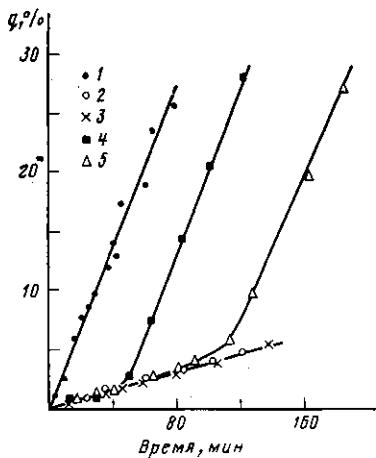


Рис. 1

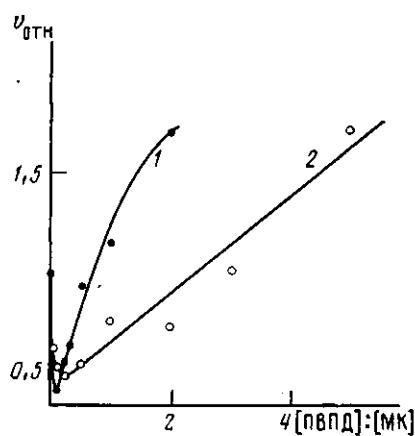


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости степени конверсии  $q$  от продолжительности полимеризации МК без матрицы (1), в присутствии ПЭГ при осново-мольном соотношении [ПЭГ] : [МК] = 1 (2) и в присутствии ПЭГМЛ при весовом соотношении ПЭГМЛ : МК = 2 (3), 0,03 (4) и 0,06 (5).  $M_{\text{ПЭГ}}=15\,000$ . Здесь и на рис. 2-6  $[МК]=3,5 \cdot 10^{-2}$ ,  $[K_2S_2O_8]=1,85 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $50^\circ$

Рис. 2. Зависимости относительной начальной скорости полимеризации МК  $v_{\text{отн}}$  в присутствии матрицы ПВПД от соотношения осново-мольных концентраций [ПВПД] : [МК].  $M_{\text{ПВПД}}=9000$  (1) и 4000 (2)

циях МК,  $K_2S_2O_8$  и ПЭГ и той же температуре в работах [14, 15]. Как и при полимеризации МК на ПЭГ,  $v_n$  в присутствии ПЭГМЛ практически не зависит от концентрации матрицы ПЭГМЛ, т. е. кинетический порядок по матрице в исследованном интервале концентраций ПЭГМЛ равен нулю. Нулевой порядок по матрице означает, что все растущие цепи ПМК «улавливаются» матрицами и условия роста и обрыва цепей не зависят от концентрации матрицы [15].

Совпадение  $v_n$  на ПЭГМЛ и линейном ПЭГ свидетельствует о том, что условия роста и обрыва цепей в этих системах близки, т. е. ПЭГ «работает» как матрица практически одинаковым образом и в виде линейного полимера, и в виде коротких цепочек, прикрепленных к поверхности мицелл.

Если в полимеризационную систему введено ПЭГМЛ в количестве, достаточном для связывания лишь небольшой доли от количества ПМК, соответствующей 100%-ной конверсии, то по достижении определенной конверсии скорость полимеризации быстро возрастает и становится равной скорости полимеризации МК без матрицы (рис. 1, кривые 4, 5). На основании этих данных можно считать, что использованный образец ПЭГМЛ не содержит вещества, способные ингибировать полимеризацию.

На рис. 2 приведены зависимости относительной скорости  $v_{\text{отн}}$ , равной отношению  $v_n$  в присутствии ПВПД к  $v_n$  в отсутствие ПВПД, от концентрации ПВПД при двух степенях полимеризации матрицы ПВПД и постоянной концентрации МК. Скорость полимеризации МК в присутствии ПВПД сложным образом зависит от количества введенной матрицы. Выявление причин, обусловливающих наблюдаемое изменение  $v_{\text{отн}}$ , выходит за рамки данной работы и является предметом самостоятельного исследования. Для настоящей работы важно то обстоятельство, что несмотря на экстремальное изменение скорости полимеризации МК при увеличении концентрации ПВПД, процесс полимеризации контролируется матрицей ПВПД во всем интервале концентраций последней. Это следует из данных рис. 3, на котором представлены зависимости конверсии МК от времени при различных концентрациях матрицы ПВПД с  $M=9000$ . Видно, что при исчерпании матрицы скорость реакции становится равной скорости полимеризации МК без ПВПД, т. е. до исчерпания матрицы осуществля-

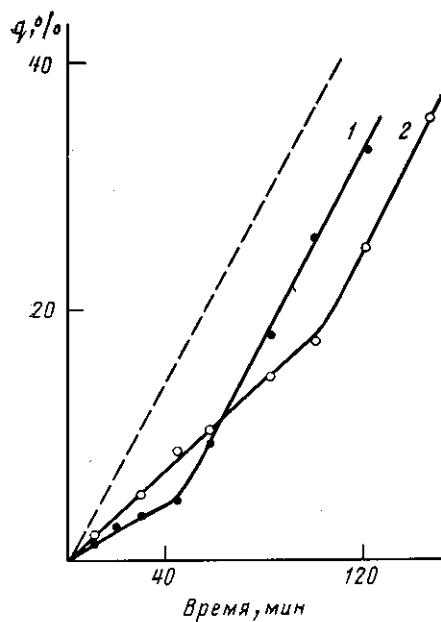


Рис. 3

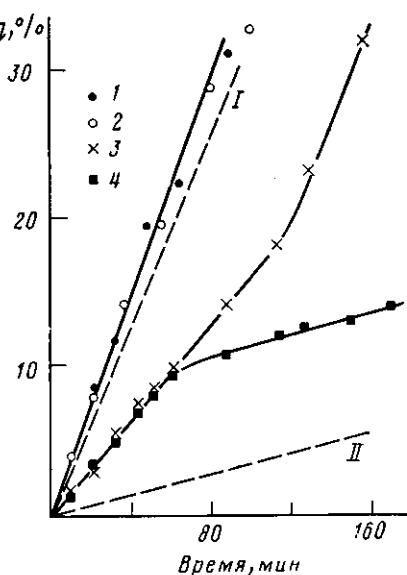


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости  $q$  от продолжительности полимеризации МК в присутствии ПВПД с  $M=9000$  при  $[ПВПД] : [МК] = 0,1$  (1) и  $0,2$  (2). Штриховая прямая соответствует полимеризации МК без ПВПД

Рис. 4. Зависимости  $q$  от продолжительности полимеризации МК в присутствии ПВПД с  $M=9000$  при  $[ПВПД] : [МК] = 1$  (1),  $0,2$  (3) и в присутствии ПВПД+ПЭГМЛ при  $[ПВПД] : [ПЭГМЛ] : [МК] = 1 : 3 : 1$  (2) и  $0,2 : 3 : 1$  (4). Здесь и на рис. 5, 6 штриховая прямая I соответствует полимеризации МК без матриц, II – полимеризации МК в присутствии ПЭГМЛ (ПЭГ)

ется матричный контроль. Этот факт позволяет рассчитывать на то, что, используя данные по скорости полимеризации МК в присутствии двух конкурирующих матриц ПВПД и ПЭГМЛ, удастся получить информацию о взаимодействии «дочерней» цепи ПМК с тем и другим комплексообразователем.

На рис. 4 приведены зависимости конверсии МК от продолжительности полимеризации МК для систем, включающих две матрицы: ПВПД с  $M=9000$  и ПЭГМЛ при различных весовых соотношениях матриц.

Из рисунка следует, что при молекулярной массе ПВПД 9000 и соотношении осново-мольных концентраций  $[ПВПД] : [МК] = 1$  присутствие ПЭГМЛ не влияет на скорость полимеризации МК: «дочерняя» цепь растет на более «сильной» матрице ПВПД. Об этом свидетельствует совпадение кинетических кривых полимеризации МК в присутствии ПВПД и в присутствии смеси ПВПД+ПЭГМЛ.

При меньшей концентрации ПВПД ( $[ПВПД] : [ПЭГМЛ] : [МК] = 0,2 : 3 : 1$ )  $v_n$  в системе ПВПД – ПЭГМЛ – МК совпадает со скоростью полимеризации МК в присутствии того же количества ПВПД, однако по достижении некоторой конверсии скорость полимеризации уменьшается и становится равной скорости полимеризации на ПЭГМЛ.

Эти данные свидетельствуют о том, что при молекулярной массе ПВПД 9000 растущие цепочки ПМК «узнают» более сильную матрицу – ПВПД. Более слабая матрица – ПЭГМЛ начинает контролировать образование «дочерних» цепей ПМК только после связывания всего количества или значительной доли более сильной матрицы в ИПК.

При молекулярной массе ПВПД 4000 скорость полимеризации МК при больших соотношениях  $[ПВПД] : [МК]$  в присутствии ПЭГМЛ и в его отсутствие совпадают (рис. 5). Если же отношение  $[ПВПД] : [МК]$  мало (рис. 6), то скорость полимеризации в присутствии двух матриц принима-

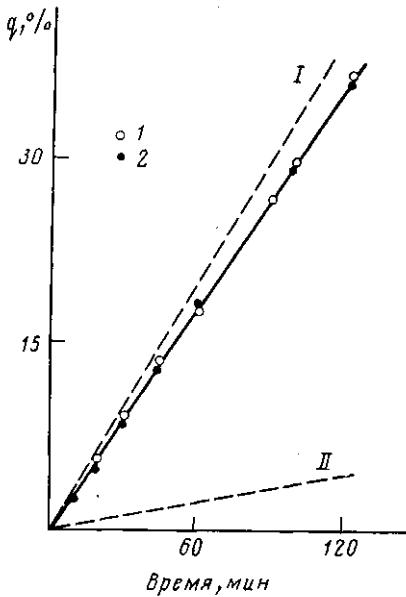


Рис. 5

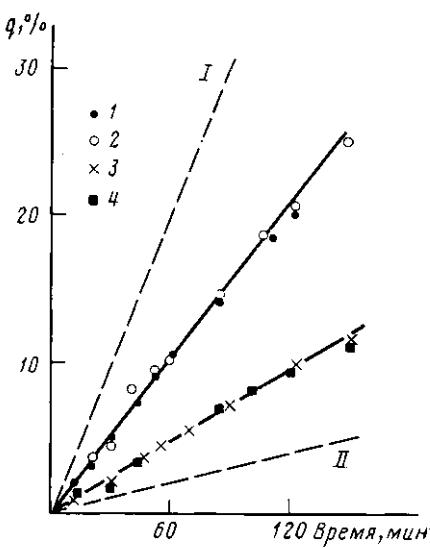


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости  $q$  от продолжительности полимеризации МК в присутствии ПВПД с  $M=4000$  при  $[ПВПД] : [МК] = 2$  (1) и в присутствии ПВПД+ПЭГМЛ при  $[ПВПД] : [ПЭГМЛ] : [МК] = 2 : 3 : 1$  (2)

Рис. 6. Зависимости  $q$  от продолжительности полимеризации МК в присутствии ПВПД с  $M=4000$  при  $[ПВПД] : [МК] = 0,2$  (1),  $0,1$  (2) и в присутствии ПВПД+ПЭГМЛ при  $[ПВПД] : [ПЭГМЛ] : [МК] = 0,2 : 3 : 1$  (3) и  $0,1 : 3 : 1$  (4)

ет промежуточное значение между скоростями в присутствии каждой из них в отдельности.

Возможно два варианта объяснения этого явления: либо полимеризация идет одновременно на двух матрицах, т. е. часть цепей ПМК растет на ПВПД, а часть — на ПЭГМЛ, либо рост цепей ПМК начинается на более сильной матрице — ПВПД, а затем, достигнув некоторой длины, растущие цепи ПМК переходят на ПЭГМЛ; при этом часть каждой цепи растет на одной матрице, часть — на другой, и, следовательно, общая скорость полимеризации принимает промежуточное значение.

Если справедлив первый вариант, то из сферы реакции выводятся обе матрицы в виде их ИПК с ПМК; если справедлив второй, то только ПЭГМЛ. Однако если из сферы реакции выводятся обе матрицы, причем примерно в одинаковых количествах, так как  $v_a = 0,5(v_1 + v_2)$  (рис. 6), то по мере роста конверсии должно уменьшаться соотношение  $\text{спвпд} : \text{спэгмл}$ . Действительно, пусть растущие цепи ПМК поровну распределены между матрицами. Тогда при конверсии  $q = 0,1$  (10%) исходное соотношение концентраций, равное  $0,1 : 3$ , уменьшится до  $0,05 : 2,95$ , т. е. почти вдвое. Но это означает, что и соотношение растущих цепей ПМК, связанных с ПВПД и ПЭГМЛ, также должно уменьшиться вдвое [6], т. е. должна снизиться скорость полимеризации. Скорость же полимеризации в исследованном интервале постоянна, следовательно, более вероятен второй вариант объяснения, согласно которому скорость полимеризации в этой области конверсий практически не меняется [17].

Тот факт, что регенерация сильной матрицы не происходила в случае более высокомолекулярного ПВПД, объясняется зависимостью степени полимеризации ПМК  $v'$ , при которой происходит переход с одной матрицы на другую, от их молекулярных характеристик [17]. Условие перехода применительно к рассматриваемой системе записывается как

$$c_1 K_1^{v'} = c_2 K_2^{v''}, \quad v' < v_2,$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации ПВПД и ПЭГМЛ;  $K_1$  и  $K_2$  — эффективные константы устойчивости их ПК с ПМК;  $v_1$  и  $v_2$  — степени полимеризации ПВПД и ПЭГМЛ. Поскольку  $K_1 > K_2$ , при достаточно большом  $v_1$  значение  $v^*$ , удовлетворяющее равенству, не удовлетворяет неравенству ( $v_2$  постоянна). Величина  $v^*$  растет также и с ростом отношения  $c_1/c_2$ . Видимо, именно поэтому регенерация сильной матрицы не наблюдается при большой концентрации ПВПД (рис. 5).

Таким образом, полученные результаты можно интерпретировать как экспериментальное подтверждение возможности регенерации сильной короткой матрицы за счет перехода растущей цепи на длинную слабую матрицу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Паписов И. М., Недялкова Ц. И., Аврамчук Н. К., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
2. Паписов И. М., Некрасова Н. А., Паутов В. Д., Кабанов В. А. // Докл. АН ССР. 1974. Т. 214. № 4. С. 861.
3. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
4. Барановский В. Ю., Литманович А. А., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Тез. докл. VIII национального симпозиума «Полимеры-83». Варна, 1983. С. 4.
5. Baranovsky V. Yu., Litmanovich A. A., Papisov I. M., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 9. P. 969.
6. Litmanovich A. A., Papisov I. M., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 9. P. 981.
7. Литманович А. А., Кирш Ю. Э., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 2. С. 83.
8. Барановский В. Ю., Жданова Н. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 854.
9. Барановский В. Ю., Жданова Н. Н., Паписов И. М., Антипина А. Д. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по водорастворимым полимерам и их применению. Иркутск, 1982. С. 96.
10. Барановский В. Ю., Жданова Н. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Ч. III. Ташкент, 1983. С. 79.
11. Жданова Н. Н., Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». М., 1984. С. 44.
12. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
13. Критч菲尔д Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М., 1965.
14. Осада Е., Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Докл. АН ССР. 1970. Т. 191. № 3. С. 399.
15. Паписов И. М., Кабанов В. А., Осада Е., Лескано-Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
16. Недялкова Ц. И., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 174.
17. Паписов И. М., Литманович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2157.

Московский автомобильно-дорожный  
институт

Поступила в редакцию  
10.XI.1987

#### POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID IN THE PRESENCE OF TWO COMPETING MATRICES

Baranovskii V. Yu., Gnatko N. N., Litmanovich A. A., Papisov I. M.

#### Summary

Radical polymerization of methacrylic acid in water in the presence of matrices — poly-N-vinylpyrrolidone of various MM, polyethylene glycol monolaurate and their mixtures has been studied. In some conditions the transition of the polymethacrylic acid macromolecules in the course of their growth from the strong, but short poly-N-vinylpyrrolidone matrix onto the weaker matrix — polyethylene glycol monolaurate micelles is shown to be possible. As a result of such substitution reaction both matrices control the growth of «daughter» chains.