

УДК 541(515+64):539.2

© 1990 г. В. В. Егоров, О. Б. Ксенофонтова, А. А. Клямкин,
В. Н. Торочешников

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
МОНОМЕРОВ В ТОЛУОЛЕ**

Исследованы процессы структурообразования и радикальной полимеризации, инициированной термораспадом азоизобутиронитрила, N,N-диметил-, N-метакрилоэтил-, алкилацетиламмонийбромидов и хлоридов в толуоле. Показано образование обращенных первичных и появление в процессе их концентрирования анизотропных вторичных мицелл мономеров. Найдено, что полимеризация протекает только в первичных мицеллах, причем ее скорость уменьшается при переходе к мономеру с большим размером противоиона в молекуле или при введении в систему воды. Последние эффекты связаны с «разрыхлением» структуры мицелл, что показано методом ПМР. Обнаруженные кинетические явления аналогичны наблюдаемым при полимеризации в прямых мицеллах указанных мономеров в воде.

В литературе представлен достаточно обширный материал по кинетике радикальной полимеризации ионогенных поверхностно-активных мономеров (ПАМ) в их прямых мицеллах в воде (см., например, обзор [1]). Вместе с тем известна способность ряда органических поверхностно-активных веществ к образованию обращенных мицелл в органических растворителях, например в толуоле [2]. Однако данные по полимеризации ПАМ в таких мицеллах в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение процессов структурообразования и полимеризации в толуоле известных катионных ПАМ — производных диметиламиноэтилметакрилата формулы: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}^-$, различающихся величиной n и X в молекуле: $n=10$, $X=\text{Br}$ (МА-10, Br), $n=16$, $X=\text{Br}$ (МА-16, Br), $n=16$, $X=\text{Cl}$, (МА-16, Cl) [3].

Мицеллообразование ПАМ в толуоле исследовали методом солюбилизации КI [4] с помощью УФ-спектрометра «Specord M-80». Изменение макроструктуры мицелл определяли с помощью вискозиметра Уббелоде [3], а микроструктуры — методом ПМР на спектрометре VXF-400 фирмы «Varian» при 343 К [5]. Кинетику полимеризации ПАМ, инициированной термораспадом ДАК при 343 К, исследовали дилатометрически с градуировкой по гравиметрическим данным [3]. Скорость иницирования определяли с помощью стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-N-оксида.

Первоначально было показано, что ПАМ в исследуемой области их концентраций в толуоле (0,01—0,5 моль/л) образуют обращенные мицеллы. Этот вывод в соответствии с работой [4] вытекает из результатов по солюбилизации растворами мономеров КI. Найдено отсутствие в УФ-спектрах области поглощения I⁻ при добавлении КI к чистому толуолу и ее появление (вне области поглощения ПАМ) после введения в толуол МА-16, Br. Эти мицеллы будем называть первичными или сферическими.

Данные вискозиметрии (рис. 1) свидетельствуют о возможности появления в мицеллярном растворе ПАМ выше некоторой критической его концентрации (вероятно, ККМ-2) мицелл нового типа, обладающих, по всей видимости, большей анизотропией по сравнению с первичными. Это в соответствии с работой [3] следует из возрастания угла наклона зави-

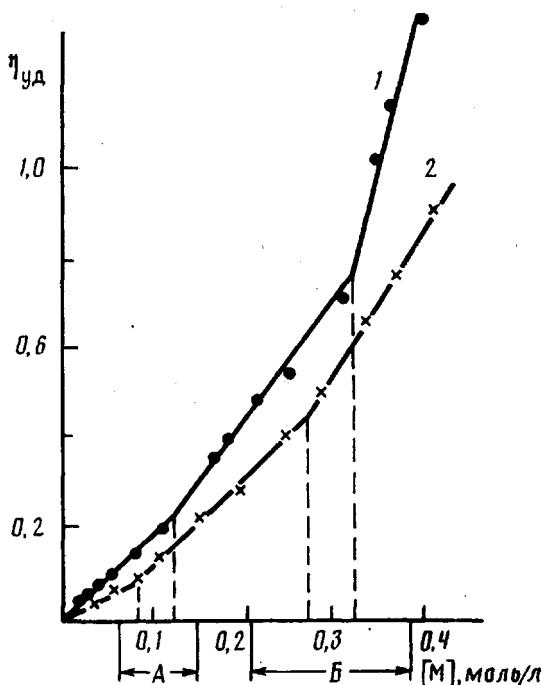


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов МА-16, Вг и МА-10, Вг от концентрации мономеров в толуоле. Здесь и на рис. 2-6: $T=343$ К; А – область ККМ-2, Б – ККМ-3

симости $\eta - [\text{ПАМ}]$ при переходе через указанную концентрацию. Дополнительным свидетельством в пользу возможности появления в этой области мицелл другого типа являются данные ПМР растворов ПАМ в C_6D_6 (рис. 2). Видно изменение характера зависимости хим. сдвига и полуширины сигналов протонов ПАМ от концентрации мономера при переходе от низких (ниже предполагаемой ККМ-2) к высоким (выше ККМ-2) его концентрациям. Это, по данным работы [5], может указывать на изменение микроструктуры мицелл ПАМ при таком переходе и появление мицелл, которые будем называть вторичными, или анизотропными.

Данные, представленные на рис. 2, позволяют предположить также возможность появления еще одного типа структур в области предельно высоких концентраций вторичных мицелл. Об этом свидетельствует дополнительное увеличение угла наклона зависимости $\eta - [\text{ПАМ}]$ в этой области (возможно, ККМ-3). В то же время постоянство величины хим. сдвига и слабый рост полуширины сигналов протонов ПАМ в указанной области (рис. 2), по-видимому, отражают весьма незначительное изменение микроструктуры вторичных мицелл при переходе через ККМ-3. Это может свидетельствовать в пользу агрегации анизотропных мицелл в этой области с образованием, например, ламель ПАМ.

Была исследована кинетика процесса полимеризации ПАМ в их обращенных мицеллах в толуоле, инициированная термораспадом ДАК при 343 К. Предварительно с использованием сильного ингибитора радикальной полимеризации 2,2,6,6-тетраметилпиридин-N-оксида был доказан радикальный механизм процесса. Найдено, что скорость полимеризации ПАМ после сравнительно небольшого индукционного периода быстро достигает максимального значения и остается постоянной до конверсии мономера $\sim 5-10\%$. В результате полимеризации ПАМ образуется раствор высокой вязкости или гель. В отсутствие радикального инициатора полимеризация не идет.

На рис. 3 представлены зависимости абсолютной и приведенной скорости полимеризации МА-16, Вг от концентрации мономера в толуоле. Видно наличие трех участков, границы которых близки ККМ-2 и ККМ-3

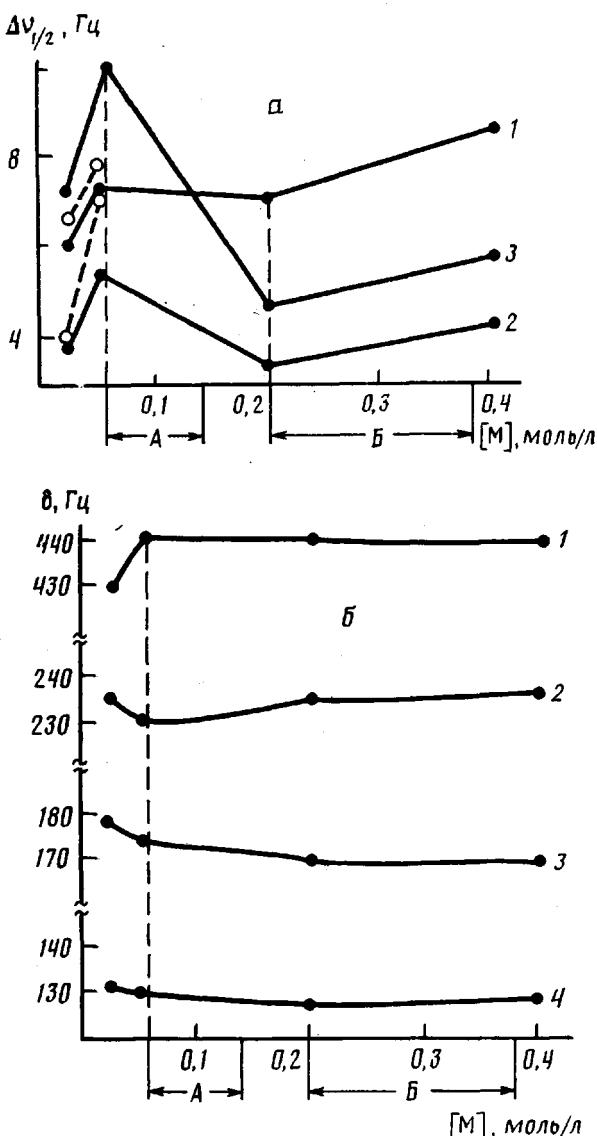


Рис. 2. Зависимость полупирины (а) и хим. сдвига (б) сигналов протонов ряда групп в молекуле MA-16, Br в спектрах ПМР от концентрации мономера в C_6D_6 . Группы: $-C_nH_{2n}-$ (1), $-OCH_2-$ (2), $CH_3N=$ (3), CH_3 -концевая (4)

(рис. 2). Для анализа полученных зависимостей полезно сравнить их с известным для водных мицеллярных растворов данного ПАМ (рис. 4) [3]. Сходство характера зависимостей, полученных для разных систем, на участках I и II, по-видимому, может свидетельствовать о том, что в исследуемой системе так же, как и в известном случае, полимеризация протекает в первичных сферических мицеллах и отсутствует во вторичных анизотропных [3]. При этом линейный рост скорости процесса с концентрацией и постоянство приведенной скорости полимеризации в области ниже ККМ-2 в толуоле свидетельствуют об увеличении числа полимеризующихся первичных мицелл ПАМ в процессе концентрирования системы без изменения их микроструктуры.

Дополнительным свидетельством в пользу протекания полимеризации только в первичных обращенных мицеллах ПАМ являются данные по максимальной конверсии мономера (рис. 5). Видно, что количество полученного полимера ниже ККМ-2 соответствует количеству взятого мономера, а выше указанной концентрации оно существенно ниже и про-

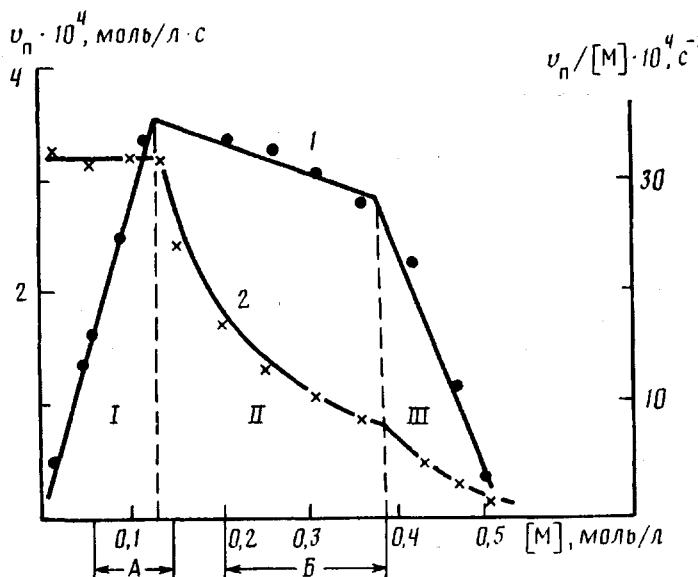


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации (1) и приведенной начальной скорости полимеризации МА-16, Бр (2) от концентрации мономера в толуоле. $[ДАК]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Пояснения в тексте

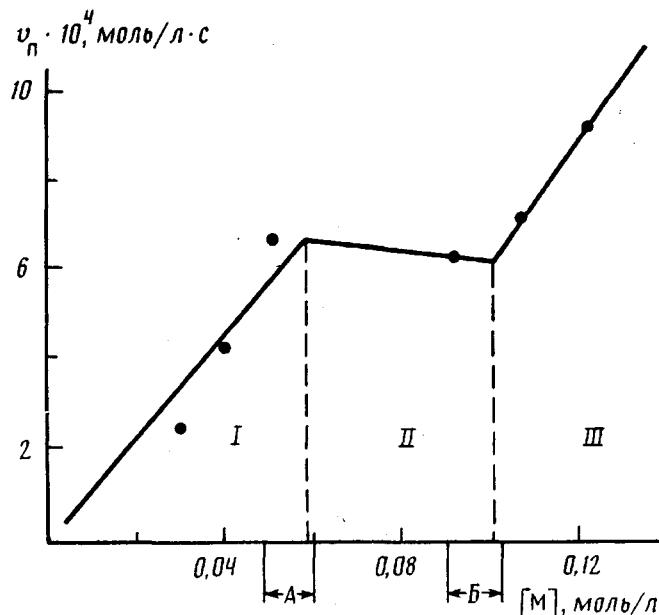


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации МА-16, Бр от концентрации мономера в воде. $[ДАК]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л [3]

должает уменьшаться по мере концентрирования; т. е. дополнительно введенное в систему выше ККМ-2 количество мономера (образовавшее анизотропные мицеллы) не способно к полимеризации. Следовательно, как ниже, так и выше указанной концентрации полимеризуются только сферические мицеллы ПАМ.

В чем же причина отсутствия полимеризации в обратных анизотропных мицеллах мономеров? По аналогии с соответствующими прямыми мицеллами можно было полагать, что основная причина заключается в высокой плотности указанных образований, где процесс полимеризации (точнее, реакция роста цепи) оказывается диффузионно контролируе-

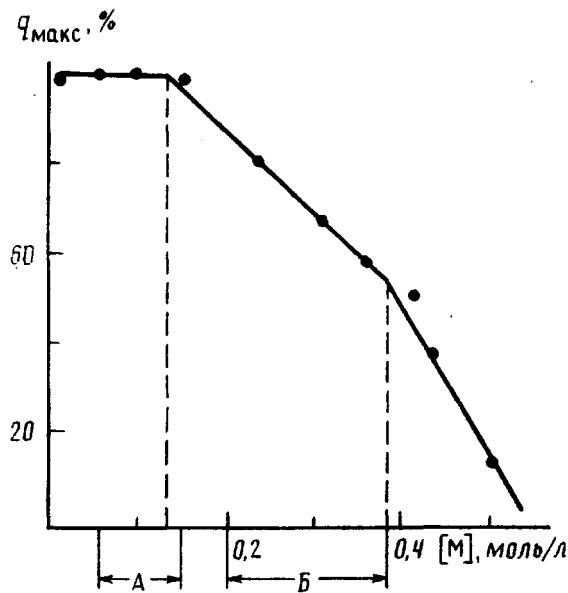


Рис. 5. Зависимость максимальной конверсии МА-16 Br от концентрации мономера в толуоле. $[\text{ДАК}] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л

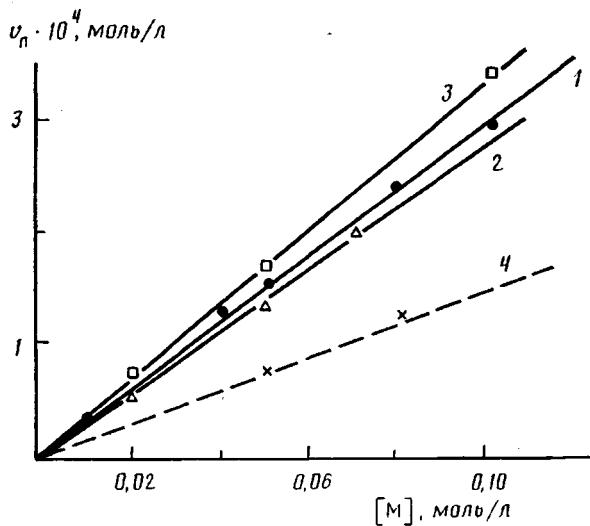


Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации МА-16, Br (1); МА-10, Br (2), МА-16, Cl (3) и МА-16, Br+H₂O (4) от концентрации мономеров в толуоле. $[\text{ДАК}] = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. H₂O – равновесная солюбилизация

мым [3]. Данные ПМР (рис. 2) свидетельствуют о том, что значения полуширины сигналов протонов ПАМ, отражающие подвижность молекул мономера в обращенных мицеллах как ниже, так и выше ККМ-2, сравнимы по величине. Тогда основной причиной обсуждаемого эффекта может быть предположенное в работе [3] такое взаимное расположение двойных связей мономеров в анизотропной мицелле, которое не способствует протеканию полимеризации при условии, что движение молекул в них полностью заторможено.

Как следует из сравнения рис. 3 и 4, поведение мономера в процессе полимеризации в области III в прямых и обращенных мицеллах различно. В первом случае скорость полимеризации возрастает с концентрацией, а во втором падает. Эффект роста скорости в данной области концентраций мономера в воде авторы работы [3] связывали с появлением многослойных ламелей ПАМ, при образовании которых неполимеризую-

**Полуширина сигналов протонов ПАМ в спектрах ПМР
растворов мономеров в C₆D₆
(343 К; [ПАМ]=0,05 моль/л)**

ПАМ	$\Delta\delta_{1/2}$, Гц	
	-C _n H _{2n} -	-OCH ₃ -
МА-16, Br	7,7	5,4
МА-16, Br+H ₂ O *	5,7	3,7
МА-16, Cl	7,7	7,1
МА-16, Cl+H ₂ O *	5,4	3,7

* Равновесная солюбилизация.

щиеся анизотропные мицеллы в результате сближения своими поверхностями, содержащими двойные связи, становились способными к полимеризации, вероятно, путем перекрестного роста цепи. В обращенных мицеллах непредельные группы расположены внутри ассоциатов, так как находятся в гидрофильной «головке» ПАМ, и подобное явление при образовании агрегатов анизотропных мицелл невозможно. Это, по-видимому, основная причина падения скорости полимеризации в области III.

Была исследована кинетика полимеризации в первичных мицеллах мономеров, различающихся строением молекулы. Как видно из рис. 6, скорость полимеризации мало меняется при изменении размера алифатического заместителя в молекуле ПАМ и заметно возрастает при замене противоиона в мономере с Br⁻ на Cl⁻. При этом величина скорости инициирования, как было найдено, практически не изменяется. Эффект возрастания скорости полимеризации при уменьшении размера противоиона ПАМ наблюдали ранее в прямых сферических мицеллах мономеров и связывали с уменьшением величины константы скорости бимолекулярного обрыва цепи в результате уплотнения микроструктуры мицелл [3]. Можно полагать, что причина роста скорости полимеризации в обращенных мицеллах аналогична. Действительно, как следует из данных ПМР (таблица), переход от МА-16, Br к МА-16, Cl сопровождается уширением сигналов протонов ПАМ в спектрах ПМР, т. е. торможением подвижности молекул мономеров в мицеллах в результате уплотнения их структуры.

Обратное явление — уменьшение скорости процесса — наблюдается при введении в толуольный раствор ПАМ воды, способной солюбилизоваться в обращенных мицеллах (рис. 6). Этот эффект также можно объяснить с позиции изменения микроструктуры мицелл. Солюбилизация воды мицеллами, как следует из данных ПМР (таблица), вызывает сужение сигналов протонов мономеров, т. е. увеличение подвижности молекул ПАМ в результате «разрыхления» их мицелл, уменьшения их внутренней вязкости. Снижение микровязкости мицелл должно отразиться в первую очередь на величине константы скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи, вызывая ее рост; и, как следствие, снижение скорости полимеризации. Аналогичное явление обнаружено в прямых мицеллах при солюбилизации в них толуола.

Таким образом, в процессе радикальной полимеризации катионных ПАМ в их обращенных мицеллах в толуоле наблюдается связь кинетики полимеризации с микроструктурой мицелл, которая может изменяться как в результате изменения строения и концентрации мономера, так и под действием добавок, способных солюбилизоваться в мицеллах. Существенно, что наблюдается ряд аналогий в кинетическом поведении ПАМ в их прямых и обращенных мицеллах, что, по нашему мнению, свидетельствует об аналогиях в изменении микроструктуры указанных мицелл под действием соответствующих факторов.

Список литературы

1. Егоров В. В., Зубов В. П. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 12. С. 2076.
2. Мицеллообразование. Солюбилизация. Микроэмulsionи/Под ред. Миттел К. М., 1980
598 с.
3. Багракеев Е. В. Дис. ...канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
4. Wong M., Thomas J. K., Nowak T. //J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 14. P. 4730.
5. Шапиро Ю. Е., Егоров В. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П. // Вестн. МГУ, Сер. 2. 1984.
Т. 25. № 5. С. 487.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.02.90

V. V. Yegorov, O. B. Ksenofontova, A. A. Klyamkin,
V. N. Turocheshnikov

FEATURES OF STRUCTURIZATION AND RADICAL POLYMERIZATION OF CATIONIC SURFACE-ACTIVE MONOMERS IN TOLUENE

Summary

Structurization and radical polymerization initiated with thermal decay of azoisobutyronitrile of N,N-dimethyl-N-methacryloylethylalkylacetyl ammonium bromides and chlorides in toluene have been studied. The formation of reversed primary and appearance in the course of their concentration of anisotropic secondary micelles of monomers are shown. The polymerization is found to proceed only in primary micelles, its rate decreases when transiting to the monomer having the counterion of the greater size or when introducing water into the system. The last effects are related with «loosening» of the micelles structure confirmed by the PMR method. Observed kinetic phenomena are analogous to those characteristic for polymerization in direct micelles of same monomers in water.