

УДК 541.(64+515):542.952:546.212

© 1990 г. В. В. Егоров, С. Ю. Зайцев, А. А. Клямкин, В. П. Зубов

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАТИОННЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ В МОНОСЛОЯХ
НА ГРАНИЦЕ ВОДА — АЗОТ**

Исследована кинетика фотоинициированной радикальной полимеризации N,N -диметил-, N -цетилацетилметакрилоилэтиламмонийбромида и хлорида в монослоях на границе фаз вода — газообразный азот. Найдено, что в процессе увеличения латерального давления скорость полимеризации понижается для жидкко-растянутого слоя, возрастает для жидкко-конденсированного слоя с меньшей плотностью упаковки молекул и вновь убывает для жидкко-конденсированного слоя с большей плотностью упаковки молекул мономера. Обнаружено возрастание скорости полимеризации в жидкко-конденсированных слоях при переходе к мономеру с меньшим размером противиона в молекуле. Обнаруженные явления объясняются влиянием плотности упаковки молекул мономера в монослое на элементарные константы скорости полимеризации.

В работах [1, 2] при изучении процесса радикальной полимеризации в мицеллярных растворах катионных поверхностно-активных мономеров (ПАМ) в воде была обнаружена связь кинетических особенностей полимеризации со структурой ассоциатов мономеров (мицелл). Известно, что многие мицеллообразующие ПАМ способны к структурообразованию и полимеризации в межфазных слоях, в частности в монослоях на границе фаз вода — газ [3]. Сравнительное изучение влияния структурообразования на кинетику радикальной полимеризации в объеме и на поверхности воды в литературе не описано. Цель настоящей работы — исследование поведения в процессе структурообразования и радикальной полимеризации в монослоях катионных поверхностно-активных мономеров — производных диметиламиноэтилметакрилата: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{X}^-$, где $\text{X}=\text{Br}$ (МА-16, Br) или Cl (МА-16, Cl) и сравнение полученных данных с полимеризацией в мицеллярных растворах указанных мономеров в воде.

Зависимости давление — площадь для мономерных и полимерных монослоев получали с помощью пленочных весов Лэнгмюра «Film Waage» фирмы «Lauda» (ФРГ) при 300 К. Кинетику радикальной полимеризации, инициированной УФ-облучением ($\lambda_{\text{макс}}=254$ нм), исследовали путем регистрации контракции монослоя в процессе облучения в атмосфере азота при постоянном латеральном давлении на весах Лэнгмюра при 300 К.

Скорость полимеризации рассчитывали по формуле $v=\Delta h_t/\Delta h_m \cdot t$ (с^{-1}), где Δh_t — контракция слоя за время t (с); Δh_m — максимальная контракция слоя к концу полимеризации. Такой способ расчета скорости полимеризации является, по-видимому, наиболее приемлемым для монослоев, так как паряду с контракцией монослоя в результате превращения мономера в полимер по ходу процесса происходит дополнительная усадка монослоя за счет уменьшения площади, занимаемой молекулой ПАМ на межфазе, в результате изменения ее конформации в процессе полимеризации.

Полноту превращения мономера в полимер и сохранение структуры мономерного звена после полимеризации контролировали с помощью ИК-спектроскопии (метод МНПВО)¹ [4].

Исследуемые мономеры способны полимеризоваться в монослоях под действием УФ-облучения в атмосфере азота в отсутствие инициатора при комнатной температуре. Скорость полимеризации практически без индукционного периода достигает максимального значения и остается неизменной до значительных конверсий мономера. Существенное влияние кислорода воздуха на скорость полимеризации существует в пользу радикального механизма процесса [3], который был доказан с помощью добавок гидрохинона.

На рис. 1 приведена зависимость стационарной скорости полимеризации MA-16, Br от величины латерального давления, а на рис. 2 – от величины обратной площади, приходящейся на молекулу ПАМ в монослое (эквивалент поверхностной концентрации ПАМ). Полученные зависимости состоят из трех участков. Их сравнение с зависимостью давление – площадь для указанного мономера (рис. 3) показывает, что границы участков на зависимости $v - \pi$ (v – [ПАМ]) удовлетворительно совпадают с границами соответствующих состояний монослоя мономера. Это позволяет связать кинетические особенности полимеризации ПАМ со структурой его монослоя.

Как видно на рис. 1 и 2, повышение латерального давления (или увеличение поверхностной концентрации ПАМ) приводит к резкому снижению скорости полимеризации в области жидкого-растянутого монослоя² (рис. 1–3, область I), ее возрастанию для жидкого-конденсированного слоя² с низкой плотностью упаковки молекул (площадь на молекулу 100 Å²; рис. 1–3, область II) и далее к последующему уменьшению скорости процесса для жидкого-конденсированного слоя с высокой плотностью упаковки молекул мономера (площадь на молекулу 70 Å²; рис. 1–3, область III).

Для анализа причин обнаруженных явлений важно сравнить их с закономерностями, наблюдаемыми в процессе радикальной полимеризации указанного ПАМ в его мицеллярных растворах (рис. 4 из работы [2]). Как видно из рис. 4, зависимость $v/[ПАМ] - [ПАМ]$ состоит из нескольких участков, границы которых совпадают с критическими концентрациями переходов между мицеллярными структурами, образуемыми мономером в воде. Предположим, что каждому уровню структурной организации молекул ПАМ в воде (отдельные молекулы, их ассоциаты, мицеллы, ламели) соответствует определенное состояние его монослоя на поверхности воды (жидко-растянутый, жидкоко-конденсированный моносвой, полислои).

Корректность такого предположения, по крайней мере для низких концентраций ПАМ в системе, подтверждена следующим экспериментом. Методом Дю-Нуи [6] была измерена концентрация, при которой происходит переход истинного раствора MA-16, Br в мицеллярный (ККМ-I). Из полученных данных в соответствии с работой [6] была рассчитана площадь, приходящаяся на молекулу мономера в монослое, соответствующая указанному переходу в объеме. Оказалось, что ее величина (0,76 nm²) близка величине площади молекулы MA-16, Br в монослое, полученной на весах Лэнгмюра (0,75 nm²), которая соответствует переходу от жидкого-растянутого к жидкоко-конденсированным слоям. Если высказанное выше предположение справедливо, то, по-видимому, должно существовать соответствие и в полимеризационном поведении ПАМ в его ассоциатах в объеме и на поверхности воды. Рассмотрим это поведение при концентрациях, соответствующих, по нашему предположению, близким структурным состояниям монослоя и мицелл MA-16, Br.

Сравнить полимеризационное поведение мономера в области многослойных ламеллярных структур в объеме и в полислоях на границе фаз не уда-

¹ Авторы благодарят Б. Н. Тарасевича за помощь при исследовании ИК-спектров монослоев.

² Типы монослоев идентифицированы по характеру зависимости в соответствии с работой [5].

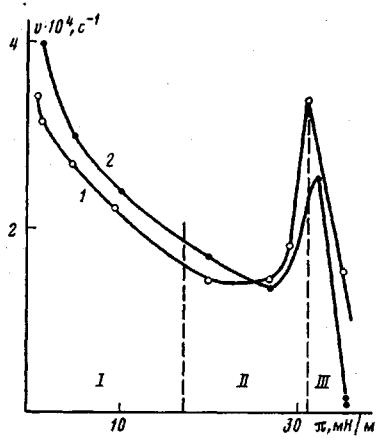


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости радикальной полимеризации в монослоях MA-16, Br (1) и MA-16, Cl (2) от величины латерального давления при УФ-облучении, 300 К

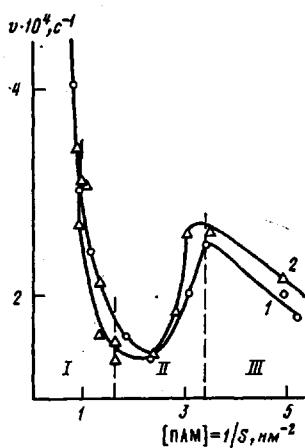


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости радикальной полимеризации в монослоях MA-16, Br (1) и MA-16, Cl (2) от величины поверхностной концентрации мономера при УФ-облучении, 300 К

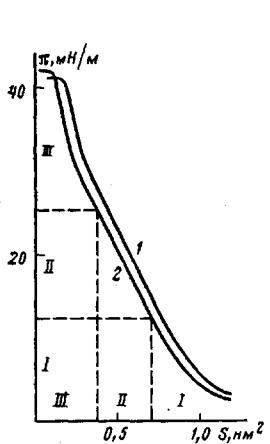


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость площади, приходящейся на молекулу мономера в монослое, от величины латерального давления для монослоев MA-16, Br (1) и MA-16, Cl (2), 300 К; I – жидкко-растянутый; II, III – жидкко-конденсированные слои

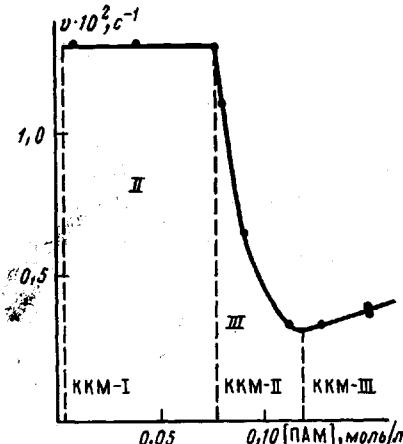


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости радикальной полимеризации в мицеллярном растворе MA-16, Br от концентрации мономера в воде; $[ДАК]=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 343 К

ется, так как последние неустойчивы (не удается зафиксировать площадь слоя при постоянном давлении выше давления коллапса).

Ниже указанной области в объеме находится область одновременного сосуществования анизотропных и сферических мицелл ПАМ (рис. 4, область III), а на поверхности – жидкоконденсированный слой с максимальной плотностью упаковки молекул (рис. 1, 2, область III). Как следует из сравнения рисунков, в указанных областях в обеих системах скорость полимеризации уменьшается с ростом концентрации мономера. В работе [1] основной причиной этого эффекта в объеме считалось отсутствие полимеризации в анизотропных мицеллах мономера (низкая подвижность молекул мономера одновременно с расположением двойных связей, не спо-

существующим протеканию полимеризации), доля которых по мере концентрирования системы возрастает одновременно с убыванием доли полимеризующихся сферических мицелл ПАМ. Прямым доказательством отсутствия полимеризации в накапливающихся анизотропных мицеллах мономера являлось уменьшение в этой области его максимальной конверсии с ростом концентрации. Можно полагать, что причина снижения скорости полимеризации в области жидкоконденсированного монослоя МА-16, Br с ростом его концентрации (давления) аналогична. В пользу такого предположения может свидетельствовать обнаруженное снижение величины максимальной контракции слоя (после полимеризации) по мере его концентрирования в этой области.

Сравним полимерационное поведение мономера в области концентраций выше ККМ-І в объеме (сферические мицеллы ПАМ (рис. 4, область II) и в жидкоконденсированном монослое с низкой плотностью упаковки молекул (рис. 1, 2, область II). Как видно на рис. 4, в объеме скорость полимеризации мономера не зависит от концентрации ПАМ в системе в указанной области. Это, в соответствии с работой [1], следствие постоянства плотности упаковки сферических мицелл ПАМ в процессе их концентрирования. Очевидно, что в монослое такое состояние может быть реализовано только при фиксированном давлении. Увеличение давления, вызывающее, как видно из рис. 3, уплотнение монослоя, приводит к возрастанию скорости полимеризации (рис. 1, 2). В объеме подобное явление, а именно, возрастание скорости полимеризации ПАМ при увеличении плотности его ассоциатов, наблюдали ранее в сферических мицеллах мономера при увеличении размера алифатического радикала или уменьшении размера противоиона в его молекуле [1, 2]. Это явление объяснялось снижением величины константы скорости бимолекулярного обрыва цепи в результате увеличения микрязкости мицелл. По-видимому, подобное происходит и в монослоях в области II в процессе увеличения латерального давления, как правило, сопровождающегося возрастанием вязкости монослоя [7].

Ниже ККМ-І в объеме и на поверхности воды находится область концентраций мономера, где определенные структуры ассоциатов его молекул практически отсутствуют. Зависимость скорости полимеризации от концентрации ПАМ в этой области для монослоев приведена на рис. 1, 2 (область I). Что касается раствора мономера, то для МА-16, Br такую зависимость в указанной области (ниже 10^{-4} моль/л) получить не удается из-за низкой чувствительности кинетических методов для столь малых концентраций мономера. Поэтому был осуществлен синтез другого мономера данного ряда N,N -диметил-, N -бутилacetилметакрилоилэтиламмонийбромида (МА-4, Br), для которого указанная область соответствует более концентрированному раствору в воде (около 10^{-1} моль/л).

На рис. 5 приведена зависимость скорости полимеризации МА-4, Br, инициированной УФ-облучением при 300 К, от его концентрации в воде. Сравнение полученной зависимости с данными для монослоя МА-16, Br (рис. 1, 2) в области I показывает, что обе системы ведут себя в процессе разбавления аналогично, а именно, наблюдается резкое возрастание скорости полимеризации. Причину этого эффекта в растворе, как отмечалось в работе [8], следует искать в изменении соотношения величин констант скорости роста и бимолекулярного обрыва цепи при разбавлении системы: уменьшение концентрации ионогенного мономера в его истинном растворе в воде приводит к возрастанию степени диссоциации ионогенных групп как мономера, так и радикала роста. В результате снижаются величины k_p и k_o , причем последняя в большей степени (средний заряд растущего радикала выше, чем заряд мономера), что приводит к возрастанию скорости полимеризации. То же, по-видимому, можно отнести и к полимеризации на границе вода – газ в области I.

Таким образом, наблюдаются аналогии в полимерационном поведении поверхностно-активных мономеров в различных их структурах в монослоях на поверхности воды и в мицеллах в объеме, что позволяет предположить близость соответствующих структур.

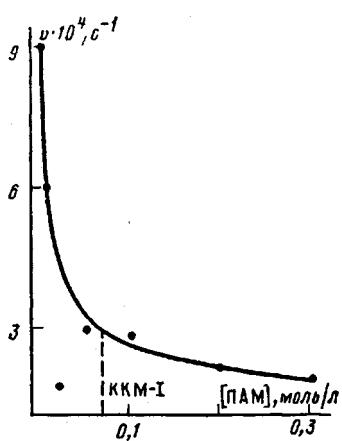


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости радикальной полимеризации МА-4, Бр от концентрации мономера в воде; $\{ДАК\}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 343 К

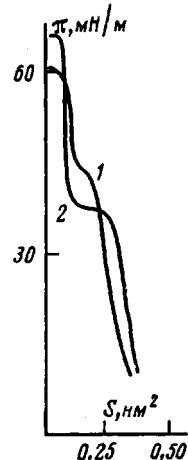


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость площади, приходящейся на звено полимера в монослоях поли-МА-16, Бр (1) и поли-МА-16, Cl (2), от величины латерального давления, 300 К

В пользу этого предположения свидетельствуют и данные о полимеризационном поведении мономеров, различающихся размером противоиона в молекуле. На рис. 1, 2 приведены зависимости скорости полимеризации от величины латерального давления и концентрации ПАМ в монослое для МА-16, Cl. Как следует из их сравнения с соответствующими данными для МА-16, Бр, общий характер зависимостей при изменении размера противоиона в молекуле мономера сохраняется. В то же время величина скорости полимеризации в области жидкоконденсированных слоев для МА-16, Cl несколько выше, чем для МА-16, Бр. Подобный эффект, как отмечалось выше, наблюдали ранее и в объеме в области мицеллярных структур мономеров и связывали с уменьшением константы скорости бимолекулярного обрыва цепи при переходе к более плотноупакованным мицеллам мономера, имеющего меньший противоион в гидрофильной головной группе [2]. Можно полагать, что причина эффекта, обнаруженного в монослоях ПАМ, аналогична. На это указывает возрастание плотности упаковки жидкоконденсированных монослоев при переходе от МА-16, Бр к МА-16, Cl (рис. 3).

На рис. 6 приведены зависимости давление — площадь для монослоев МА-16, Бр и МА-16, Cl после полимеризации. Сравнение этих данных с рис. 3 показывает значительное увеличение давления коллапса для полимерных монослоев по сравнению с мономерными, что свидетельствует о возрастании прочности монослоя после полимеризации.

Таким образом, структурообразование в монослоях поверхностно-активных мономеров на границе фаз вода — газ определяет кинетические особенности процесса радикальной полимеризации в этих системах, причем наблюдаются аналогии в полимеризационном поведении ПАМ в процессе структурообразования на поверхности воды и в ее объеме. Существенно, что прочность монослоев ПАМ после полимеризации значительно возрастает, что важно в плане их дальнейшего практического использования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 87.
- Егоров В. В., Батракова Е. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1895.

3. Naegele P., Achermann V., Inacker O., Ringsdorf H. // Kolloid.-Z. und Z. für Polymere. 1971. B. 249. S. 1118.
4. Грибов Л. А. // Введение в молекулярную спектроскопию. М., 1976.
5. Овчинников Ю. А. // Биоорганическая химия. М., 1987.
6. Абрамзон А. А., Щукин Е. Д. // Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. М., 1984. С. 167.
7. Блинов Л. М. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. № 3. С. 449.
8. Kangas D. A. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 7. P. 1813.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.01.89

Институт биоорганической химии
им. М. М. Шемякина

V. V. Yegorov, S. Yu. Zaitsev, A. A. Klyamkin, V. P. Zubov

RADICAL POLYMERIZATION OF CATIONIC SURFACE-ACTIVE MONOMERS IN MONOLAYERS ON THE WATER — NITROGEN BOUNDARY

S u m m a r y

Kinetics of photoinitiated radical polymerization of N,N-dimethyl, N-cetylacetyl-methacryloyloethylammonium bromide and chloride in monolayers in the water — gaseous nitrogen interphase has been studied. In the course of increasing of the lateral pressure the rate of polymerization is decreased for the liquid-stretched layer, is increased for the liquid-condensated layer having the lower density of molecules packing and is again decreased for the liquid-condensated layer having the higher density of monomer molecules packing. The rate of polymerization in the liquid-condensated layers is increased for a monomer having the lower size of the counterion in a molecule. The observed phenomena are explained by the effect of the packing density of monomer molecules in the monolayer on the elementary constants of the rate of polymerization.