

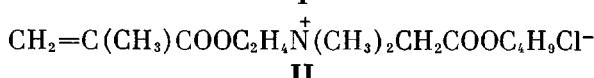
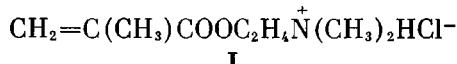
© 1990 г. В. В. Егоров, О. Б. Ксенофонтова, Ван Цуэчжу

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ  
В ВОДЕ В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ  
МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ**

Исследована кинетика инициированной фото- и термораспадом азотизобутиронитрила радикальной полимеризации N,N-диметилметакрилопропионийхлорида и N,N-диметил-N-бутилацетилметакрилоилэтаммонийхлорида в воде в области ККМ-1 последнего. Найдено, что скорость полимеризации возрастает при переходе от первого мономера ко второму в результате увеличения скорости инициирования и уменьшения константы скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи. В первом случае величина приведенной скорости полимеризации практически не зависит от концентрации мономера в воде, в то время как во втором она постоянно выше ККМ-1 и возрастает в процессе разбавления ниже указанной концентрации. Наблюдаемый эффект связан с выделением в ходе полимеризации полимера и радикалов роста из раствора в виде соответствующих мицелл. Аналогичное явление имеет место при полимеризации первого мономера при добавлении в раствор электролита, обладающего «высаливающим» эффектом.

В работах [1, 2] было показано, что особенности процесса радикальной полимеризации катионных поверхностно-активных мономеров (ПАМ), содержащих протяженный алифатический заместитель в молекуле, в воде в области концентраций, превышающих ККМ-1, связаны с процессами структурной перестройки в мицеллярном растворе ПАМ. Вместе с тем в этих работах не было получено данных о влиянии собственно мицеллообразования на кинетику полимеризации мономеров в области ККМ-1. Это связано с тем, что указанная концентрация для длинноцепных мономеров находится в области чрезвычайно разбавленных растворов ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/л), т. е. за порогом чувствительности традиционных методов, используемых для исследования кинетики полимеризации. Поэтому цель настоящей работы — синтез ПАМ с коротким алифатическим заместителем в молекуле, для которых ККМ-1 составляет  $10^{-1}$ – $10^{-2}$  моль/л, и исследование особенностей их полимеризации в этой области.

С этой целью был осуществлен синтез мономеров, которые не содержат и содержат короткий алифатический радикал в молекуле



Синтез мономеров осуществляли в соответствии с работой [3]. Кинетику полимеризации ПАМ, инициированной термораспадом ДАК при 343 К или его фотораспадом при 298 К, исследовали дилатометрическим методом с градуировкой по гравиметрическим данным. Эффективные значения элементарных констант процесса полимеризации получали методом сильного ингибирования в сочетании с методом «вращающегося сектора» [3]. В качестве ингибитора радикальной полимеризации использовали 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксид. Поверхностное натяжение водных растворов ПАМ на границе с воздухом исследовали методом «отрыва кольца» [4].

На рис. 1 приведены зависимости поверхностного натяжения водных растворов мономеров от их концентрации. Видно, что оба соединения спо-

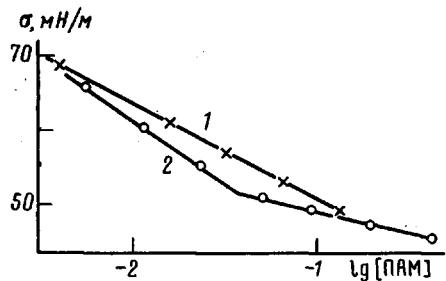


Рис. 1

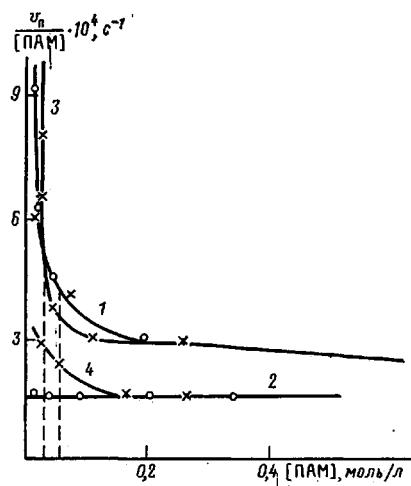


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов соединений I (1) и II (2) на границе с воздухом от логарифма концентрации мономеров при 293 К

Рис. 2. Зависимость приведенной скорости радикальной полимеризации соединений I (2, 4) и II (1, 3) от концентрации мономеров в воде (1, 2) и 1%-ном водном растворе хлорида аммония (3, 4).  $[ДАК]=4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 343 К. Штриховая линия — область ККМ-1

собны снижать натяжение на границе фаз вода — воздух, т. е. обладают поверхностной активностью (являются ПАМ). Вместе с тем мономер II в области низких концентраций понижает поверхностное натяжение воды более существенно, причем выше некоторой критической его концентрации в воде поверхностное натяжение  $\sigma$  достигает постоянного значения, что связано, как известно, с процессами мицеллообразования в растворе [4]. Соответствующая концентрация соединения II является его критической концентрацией мицеллообразования ККМ-1.

Было найдено, что соединения I и II способны полимеризоваться при 298 и 343 К под действием соответственно фото- и термораспадом ДАК. Практически во всех случаях скорость полимеризации после некоторого индукционного периода быстро достигала максимального значения и оставалась неизменной до конверсии ПАМ 5–10 %.

На рис. 2 приведены зависимости величины начальной скорости полимеризации ПАМ, инициированной термораспадом ДАК, приведенной к начальной концентрации мономера, от концентрации соединений I и II в воде. Видно, что в области концентраций выше ККМ-1 мономера II величина приведенной скорости полимеризации обоих мономеров практически постоянна. При этом в случае мономера II она заметно выше. То же самое наблюдается и при фотоинициировании (табл. 1). Этот эффект может быть связан с образованием мицелл мономера II, и увеличение скорости процесса может быть результатом возрастания скорости инициирования, концентрации мономера в мицеллах по сравнению с раствором или снижения константы скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи при переходе от мономера I к мономеру II (последнее известно для гомологических рядов ПАМ [3]). Для проверки высказанных предположений были проведены дальнейшие кинетические измерения.

Методом сильного ингибирования с использованием стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида были определены значения скорости инициирования в обеих системах (табл. 1). Видно некоторое возрастание  $v_i$  при переходе от мономера I к мономеру II. Вместе с тем оно не может быть единственной причиной обнаруженного двукратного

Таблица 1

**Кинетические параметры процесса радикальной полимеризации ПАМ в воде**  
([ДАК]= $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, УФ-облучение, 293 К)

ПАМ	[M], моль/л	$v_{\text{п}} \cdot 10^6$ , моль·л <sup>-1</sup> ·с	$v_{\text{и}} \cdot 10^6$ , л/моль·с	$k_0^{\text{эф}} \cdot 10^{-4}$ , моль/л·с	$k_p^{\text{эф}} *$ , л/моль·с	$k_p^{\text{эф}} **$ , л/моль·с
I	0,31	1,8	8	60 000	6500±1500	220±50
II	0,16	5,2	10	15 000	8000±3000	330±130

\* Рассчитано для общей концентрации мономера в системе.

\*\* Рассчитано для концентрации в массе мономера: [I]=6, [II]=4 моль/л.

Таблица 2

**Времена жизни радикалов роста при полимеризации ПАМ в воде**  
([ДАК]= $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, УФ-облучение, 293 К)

ПАМ	[M], моль/л	T, с	$\tau_T / \tau_0$	T/τ	τ, с	$\bar{\tau}$ , с
I	0,31	7,5	0,528	61	0,123	0,15
		3,75	0,552	25	0,150	
		1,875	0,589	10	0,187	
		0,9375	0,606	7,1	0,132	
II	0,16	15	0,523	80	0,187	0,22
		7,5	0,560	20	0,375	
		3,75	0,564	21	0,178	
		1,875	0,581	12,5	0,150	

увеличения скорости процесса, поэтому важно оценить значения элементарных констант полимеризации.

Предварительно для исследуемых систем было показано, что порядок реакции по мономеру равен единице, а по инициатору 0,5. Далее при определенных допущениях [3] к исследуемому процессу была применена классическая схема радикальной полимеризации в гомогенных системах и, исходя из найденных  $v_i$  и данных, полученных методом врачающегося сектора (табл. 2), были рассчитаны эффективные значения константы скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи для двух ПАМ в исследуемой области их концентраций (табл. 1). Видно, что величина  $k_0^{\text{эф}}$  существенно понижается при переходе от мономера I к мономеру II, что может быть одной из основных причин возрастания скорости процесса полимеризации.

Для получения значения константы скорости реакции роста цепи необходимо знать истинную величину локальной концентрации мономеров в системе, например соединения II в мицеллах, что в настоящее время не представляется возможным. В качестве двух крайних приближений использовали общую концентрацию мономера в системе и его концентрацию в массе, рассчитанную исходя из плотности (табл. 1). Видно, что при первом способе расчета величины  $k_p^{\text{эф}}$  значительно превышают, а во втором согласуются с известными значениями константы роста для алкилметакрилатов (240–460 л/моль·с [5]). Таким образом, наиболее приемлемые значения  $k_p^{\text{эф}}$  получаются, если принять, что истинная концентрация мономеров в системе близка к их концентрации в массе.

Отсюда следует, что процесс полимеризации в исследуемой системе для обоих ПАМ протекает в основном в их ассоциатах (мицеллах ПАМ), концентрация мономера в которых близка его концентрации в массе. Величина  $k_p^{\text{эф}}$  мономеров I и II в их ассоциатах в воде близка к значению константы, полученному для истинных растворов мономеров данного ряда

в этаноле (150–210 л/моль·с [3]). Это означает, что в процессе полимеризации в ассоциатах ПАМ практически отсутствует диффузионный контроль реакции роста, а активность двойной связи и средний заряд молекулы, по-видимому, близки соответствующим значениям в истинных спиртовых растворах мономеров.

Сравнение значений  $k_p^{\text{eff}}$  для двух ПАМ, различающихся наличием и отсутвием алифатического заместителя в молекуле, показывает, что в пределах точности использованного метода их измерения (~40%) они мало отличаются. Аналогичный результат был получен в работе [3] при исследовании процесса полимеризации длинноцепных мономеров данного ряда в их мицеллах в воде и истинном растворе в спирте. Следовательно, величина алифатического заместителя в молекуле мономера практически не влияет на полимеризационную активность его двойной связи как в истинном растворе, так и в его ассоциатах (для мономеров данного ряда).

В таком случае основной причиной роста скорости полимеризации при переходе от мономера, не содержащего алифатический заместитель в молекуле, к мономеру, его содержащему, можно считать уменьшение константы скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи в результате уменьшения подвижности радикала роста в ассоциатах последнего. Некоторое влияние оказывает также возрастание скорости инициирования.

Далее рассмотрим область низких концентраций мономеров в воде (ниже ККМ-1 соединения II (рис. 2)). Видно, что в этой области поведение мономеров в процессе полимеризации существенно различается. В то время как величина приведенной скорости процесса для мономера I практически постоянна, в случае соединения II она увеличивается с уменьшением концентрации мономера в воде. Аналогичные явления были обнаружены в работе [6] для мономеров близкого строения. Эффект возрастания приведенной скорости полимеризации с разбавлением раствора гидрофобного мономера авторы объяснили увеличением степени диссоциации ионогенных групп мономера и радикала роста. Это должно приводить к снижению значений  $k_p$  и  $k_t$ , вследствие электростатического отталкивания реагентов, причем снижение  $k_t$  должно происходить в большей степени, так как средний заряд радикала роста может значительно превышать заряд мономера. Последнее и является, по мнению авторов [6], основной причиной роста скорости процесса.

Отсутствие указанного явления в случае гидрофильного мономера (аналога мономера I), как предполагают, связано с уменьшением заряда мономера в результате внутримолекулярной компенсации. Однако такая трактовка по нашему мнению в достаточной степени спорна, поскольку предполагаемое уменьшение заряда мономера в этом случае за счет сохранения величины  $k_p$  или по крайней мере существенно меньшего ее снижения по сравнению с первым случаем должно привести к еще большему возрастанию скорости процесса при разбавлении, поскольку  $k_t$  (зависящая только от заряда радикала роста) будет понижаться в этом случае, по-видимому, в той же степени, что и для гидрофобного мономера.

По нашему мнению основную причину столь существенного различия в кинетическом поведении двух ПАМ в этой области следует искать в различной растворимости соответствующих полимеров (радикалов роста) в воде. Действительно, переход от менее к более гидрофобному мономеру должен сопровождаться уменьшением растворимости в воде образующегося полимера [7]. В таком случае полимеризация соединения I может протекать с образованием водорастворимого, а соединения II — нерастворимого полимера (тоже радикала роста), который может выделяться из раствора в процессе полимеризации, например, в виде полимерных мицелл [7]. Это может сопровождаться переходом от гомогенного к гетерогенному механизму реакции бимолекулярного обрыва цепи, снижением  $k_t$ , как следствие, возрастанием скорости полимеризации. Возрастание за-

ряда полимерных мицелл в процессе разбавления должно усиливать этот эффект.

Приведенная трактовка обнаруженного явления построена на предположении о различной растворимости соответствующих полимеров (радикалов роста) в воде. Действительно, было найдено, что соединение I достаточно быстро растворяется в воде с образованием прозрачного раствора, тогда как соединение II медленно переходит в воду, давая сильно опалесцирующий раствор.

Еще одним аргументом в пользу предположенной нами трактовки является кинетическое поведение в данной области концентраций мономера с более протяженным алифатическим заместителем в молекуле по сравнению с соединением II. Как и следовало ожидать, эффект роста скорости полимеризации при разбавлении в этом случае еще более значителен. То же обнаружено в работе [6].

Если предложенная трактовка верна, что «высаливание» соединения I путем прибавления в раствор электролита должно вызвать появление указанного эффекта и в этом случае. Действительно, как видно на рис. 2 (кривая 4), в присутствии хлорида аммония (1% в воде) наблюдается рост скорости полимеризации соединения I при разбавлении.

Таким образом, из приведенных данных следует, что поверхностно-активные мономеры ионогенного типа, различающиеся длиной алифатического фрагмента в молекуле, существенно отличаются по своему кинетическому поведению в процессе радикальной полимеризации в воде, как выше, так и особенно ниже ККМ-1. Наблюдаемые отличия связаны с различным поведением соответствующих радикалов роста, их разной растворимостью в воде (ниже ККМ-1) и различной подвижностью в ассоциатах (мицеллах, выше ККМ-1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27, № 2. С. 87.
2. Егоров В. В., Батракова Е. В., Ксенофонтова О. Б., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, № 9. С. 1854.
3. Батракова Е. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
4. Абрамзон А. А., Щукин Е. Д. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Л., 1984. С. 167.
5. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 100.
6. Ringsdorf H., Thunig D. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. S. 2205.
7. Salamone J. C., Israel S. C., Taylor P., Snider B. // Polymer. 1973. V. 14. P. 639.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21.11.89