

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 33

1991

№ 7

УДК 541(127+64) : 542.952

© 1991 г. В. В. Егоров

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МИЦЕЛЛАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ

Предложена модель радикальной полимеризации в первичных мицеллах поверхностью-активных мономеров в воде в широком интервале концентраций инициатора и мономера. Выведены уравнения для скорости процесса и степени полимеризации продукта для случаев моно- и бимолекулярного механизма реакции обрыва цепи. Показано, что теоретически предсказываемые значения критической скорости инициирования, при которой наблюдается переход от моно- к бимолекулярному механизму обрыва, значения степени ассоциации мономеров в мицеллах, а также зависимость стационарной скорости процесса от концентрации мономера и инициатора в определенных пределах удовлетворительно соответствуют практическим данным.

В работах [1–3] исследован процесс радикальной полимеризации в воде в первичных сферических мицеллах катионных поверхностью-активных мономеров (ПАМ) – производных диметиламиноэтилметакрилата формулы



где  $n=4$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  (МА-4, Cl);  $n=10$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$  (МА-10, Cl);  $n=10$ ,  $\text{X}=\text{Br}$  (МА-10, Br) и  $n=16$ ,  $\text{X}=\text{Br}$  (МА-16, Br).

Обнаружен ряд кинетических эффектов, которые не находят своего объяснения ни в рамках классической теории гомофазной полимеризации, ни в рамках теории эмульсионной полимеризации Смита – Юэрта. В частности, появление критической области концентраций инициатора, где меняется порядок скорости процесса по инициатору, а также существование области концентраций последнего, где молекулярная масса образующегося полимера не зависит от концентрации инициатора [1]. В связи с этим встал вопрос о механизме и соответственно математическом описании полимеризации в мицеллах мономеров. Определенные подходы к этому и являются предметом настоящей работы.

Числа ассоциации ПАМ в мицеллах получали из размеров мицелл, определенных с помощью лазерного корреляционного спектрометра. Степени полимеризации продуктов находили из значений характеристической вязкости ПММА, полученного в результате полного гидролиза поли-ПАМ по методу [4]. Кинетику радикальной полимеризации, инициированной термораспадом (343 К) азоизобутиронитрила или персульфата калия, исследовали дилатометрическим методом с градуировкой по гравиметрическим данным.

Будем считать, что полимеризация протекает только в мицеллах мономеров. Поскольку в выбранном интервале концентраций мономера (на 1–2 порядка выше ККМ-1) доля молекул ПАМ, находящихся в растворе не превышает нескольких процентов от общего их количества, ею можно пренебречь. Будем полагать также, что в одной «активной» мицелле присутствует только один радикал роста. Это условие упрощает вывод

соответствующих уравнений, однако, как будет показано ниже, оно может быть снято.

Экспериментально установлено, что в процессе полимеризации в мицеллах ПАМ независимо от условий всегда наблюдается участок стационарной скорости. Этот факт позволяет при выводе соответствующих кинетических уравнений воспользоваться известным приемом, вытекающим из принципа квазистационарности Боденштейна: приравниванием скоростей реакций инициирования и обрыва цепи.

Еще один экспериментальный факт, обнаруженный в работе [2], заключается в следующем. Зависимость характеристической вязкости полимера, полученного после полимеризации в мицеллах ПАМ, от концентрации инициатора представляет собой кривую, состоящую из двух участков. В области высоких концентраций наблюдается уменьшение вязкости, а следовательно, и молекулярной массы продукта с повышением концентрации инициатора. В области низких концентраций ее величина остается постоянной и степень полимеризации продукта удовлетворительно совпадает с числом агрегации мономера в мицелле (табл. 1). Последний факт, известный и из литературы [5–7], позволяет заключить, что мицеллы ПАМ в процессе роста цепи практически не разрушаются и не приобретают дополнительное количество мономера, т. е. в первом приближении ведут себя как своеобразные «микрореакторы». Этот результат и был положен в основу предлагаемой модели полимеризации в мицеллах ПАМ.

Процесс полимеризации в мицеллах мономеров состоит из следующих элементарных стадий: 1) реакции инициирования, которая осуществляется в результате попадания в мицеллу радикала инициатора (извне или изнутри); 2) реакции роста цепи, протекающей внутри мицеллы. В ней участвует только мономер, образующий мицеллу, и полимеризация (в режиме низкой скорости инициирования) идет практически до полного его исчерпания в мицелле; 3) реакции обрыва цепи, которая в зависимости от режима инициирования (от концентрации инициатора в системе) может протекать по одному из механизмов: псевдомономолекулярный обрыв, связанный с исчерпанием мономера в мицелле задолго до попадания в нее следующего радикала инициатора (низкие концентрации инициатора), или бимолекулярный обрыв, который может осуществляться при столкновении либо двух активных мицелл (высокие концентрации инициатора), либо двух радикалов роста в одной мицелле (в отдельных случаях, по-видимому, следует учитывать также возможность обрыва на радикалах инициатора [1]).

Прежде чем перейти к выводу кинетических уравнений, введем следующие допущения: все мицеллы имеют одну степень агрегации; полимер смешивается с мономером в мицелле в любых отношениях; константа скорости реакции роста цепи и величина скорости инициирования не меняются в процессе полимеризации по крайней мере в области низких конверсий мономера (валовая конверсия ниже 10%). Скорость полимеризации в мицеллярном растворе ПАМ может быть представлена в виде

$$v = \sum_i v_{ai} = n_a \bar{v}_a = n_a k_p [M], \quad (1)$$

где  $\bar{v}_a$  — средняя скорость полимеризации активной мицеллы;  $n_a$  — концентрация активных мицелл в единице объема системы;  $k_p$  — константа скорости роста полимерной цепи;  $[M]$  — концентрация мономера в мицелле. Заметим, что аналогичное уравнение, смысл которого заключается в том, что скорость полимеризации пропорциональна скорости присоединения молекул мономера к радикалам роста и концентрации последних в системе, используется и в классических теориях гомогенной и эмульсионной полимеризации. При этом в первой  $n_a$  — это концентрация радикалов роста в растворе (массе) [8], а во второй — концентрация активных полимер-

Таблица 1

Числа агрегации мономеров в мицеллах  $N$  и средневязкостная степень полимеризации поли-ПАМ в мицеллах  $\bar{P}_n$   
([M] = 0,1 моль/л, 343 К)

Мономер	$\bar{N}_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3}$	$\bar{P}_n \cdot 10^{-3}$	$N_{\text{теор}} \cdot 10^{-3}$
МА-4, Cl	5,7	2,9	2,7
МА-10, Br	9,3	8,0	8,0
МА-10, Cl	28,0	32,0	30,0

мономерных частиц (ПМЧ) в эмульсии [9]. В последнем случае [M] представляет собой концентрацию мономера в ПМЧ.

В полученном выражении (1) в первом приближении можно считать скорость присоединения мономера к радикалам роста не зависящей от концентрации последних в системе, т. е. от скорости инициирования. В таком случае изменение концентрации инициатора в системе будет отражаться только на выражении для  $n_a$ , которое можно рассчитать для различных случаев, отличающихся механизмом реакции обрыва цепи.

Как уже отмечалось, в области низких концентраций инициатора (низких скоростей инициирования) полимеризация в мицелле протекает до полного исчерпания мономера. Время полной полимеризации одной мицеллы может быть выражено как произведение времени одного акта роста на число таких актов, т. е. на степень ассоциации мономера в мицелле

$$T = \frac{1}{k_p[M]} N \quad (2)$$

Для проверки достоверности уравнения (2) время полимеризации мицеллы МА-10, Br было измерено импульсным методом (УФ, 293 К) [1]. Оно оказалось равным 6,3 с. Величина  $T_{\text{теор}}$ , полученная в результате подстановки соответствующих значений в уравнение (2) ( $k_p=220 \text{ л/м}\cdot\text{с}$  [1],  $[M]=3 \text{ моль/л}$  — концентрация в массе ПАМ [2]), составляет 6,8 с. Удовлетворительное соответствие двух величин свидетельствует в пользу применимости уравнения (2) (в определенных пределах, главным образом для низких концентраций инициатора). Можно показать, что начиная с момента  $T$  количество появляющихся активных мицелл равно количеству исчезающих, т. е. скорость процесса выходит на стационарный участок. Тогда количество активных мицелл на этом участке равно

$$n_a = T v_a \quad (3)$$

После подстановки полученного выражения в уравнение (1) с учетом выражения (2) получим

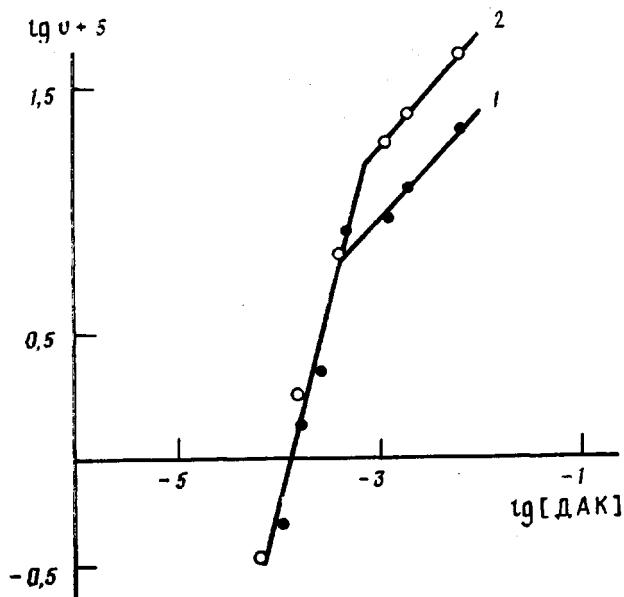
$$v = N v_a \quad (4)$$

Следует заметить, что последнее уравнение с очевидностью вытекает из известного выражения для степени полимеризации продукта

$$\bar{P} = \frac{v}{v_0}, \quad (5)$$

поскольку в обсуждаемой области величина  $\bar{P}$  равна  $N$ , а скорость обрыва  $v_0$  на участке стационарной скорости можно заменить на  $v_a$ .

В соответствии с уравнением (4) в области низких концентраций инициатора скорость полимеризации должна иметь первый порядок по концентрации последнего и не зависеть от концентрации ПАМ в системе (при условии, что от нее не зависит  $N$ ). Действительно, из данных рисунка следует независимость  $v$  от  $[M]$  (в определенных пределах). Линейная зави-



Зависимость логарифма скорости полимеризации в мицелях МА-4, Cl от логарифма концентрации инициатора (ДАК) в системе для концентраций мономера 0,163 (1) и 0,325 моль/л (2)

симость скорости процесса от концентрации (водо- или маслорастворимого) инициатора в обсуждаемой области его концентраций отмечается в работе [1].

Уравнение (4) при условии известности  $v$  и  $v_a$  для ряда мономеров позволяет рассчитать для них величину  $N$ . Результаты расчета приведены в табл. 1. Они удовлетворительно совпадают с найденными практически. Это свидетельствует в пользу применимости уравнения (4) в данной области.

Что касается степени полимеризации продукта, то, как уже неоднократно отмечалось выше, в обсуждаемой области концентраций инициатора ее величина равна  $N$  и не зависит ни от концентрации мономера, ни от концентрации инициатора в системе [1]

$$\bar{P} = N \quad (6)$$

Рассмотрим область высоких концентраций инициатора в системе. В этом случае предполагается бимолекулярный механизм реакции обрыва цепи в результате столкновения двух активных мицелл. Тогда на участке стационарной скорости

$$v_a = v_o = k_o n_a^2 \quad (7)$$

Отсюда получаем

$$n_a = (v_a/k_o)^{0.5} \quad (8)$$

и, подставляя полученное выражение в формулу (1), получаем уравнение для скорости полимеризации ПАМ в мицелях в данной области

$$v = k_p [M] v_a^{0.5} k_o^{-0.5} \quad (9)$$

Полученное выражение совпадает с известным уравнением для скорости эмульсионной полимеризации, выведенным для случая медленного обрыва, когда каждую ПМЧ можно рассматривать как своеобразный микрореактор [9], что позволяет распространить уравнение (9) на случай, когда обрыв происходит в результате столкновения двух радикалов роста в одной мицелле. Принципиальная возможность этого вытекает из доста-

Таблица 2

**Значения критической скорости инициирования  
полимеризации ПАМ в мицеллах  
([ДАК] = 4·10<sup>-4</sup> моль/л, 343 К)**

Мономер	$v_i^{\text{теор}}$ , моль/л·с	$v_i^{\text{эксп}}$ , моль/л·с
МА-10, Br	5·10 <sup>-9</sup>	3·10 <sup>-9</sup>
МА-10, Cl	1,0·10 <sup>-9</sup>	1,1·10 <sup>-9</sup>
МА-16, Br	0,06·10 <sup>-12</sup>	0,1·10 <sup>-12</sup>

точно больших величин  $N$  (табл. 1) и низких значений  $k_o$  в мицелле, полученных в работе [1]. Последние по своей величине по крайней мере на порядок ниже значений констант скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи, полученных при полимеризации в истинных растворах ПАМ в этаноле [1]. Заметим, что уравнение, аналогичное (9), было предложено ранее в работе [1] для описания скорости полимеризации в мицеллах ПАМ на том основании, что в обсуждаемой области концентраций инициатора скорость процесса имеет первый порядок по концентрации ПАМ в мицелле и 0,5 – по концентрации инициатора (рисунок).

Для степени полимеризации продукта в указанной области на основании выражений (5) и (9) имеем

$$\bar{P} = k_p [M] v_i^{0.5} k_o^{-0.5} \quad (10)$$

Из полученного уравнения следует, что степень полимеризации продукта должна уменьшаться при увеличении концентрации инициатора в системе, что, как отмечалось выше, и было найдено экспериментально в данной области концентраций инициатора.

Еще одним способом проверки достоверности уравнений (4) и (9) может быть расчет на их основании величины критической скорости инициирования, соответствующей переходу от псевдомономолекулярного к бимолекулярному механизму реакции обрыва цепи. Приравнивая эти выражения, получаем

$$v_i^{\text{кр}} = \frac{1}{k_o T^2} = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_o N^2} \quad (11)$$

Результаты расчета величины  $v_i^{\text{кр}}$  на основании уравнения (11) и экспериментально полученные ее значения для разных ПАМ приведены в табл. 2. Видно удовлетворительное совпадение двух величин.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батракова Е. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
2. Егоров В. В., Батракова Е. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1854
3. Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 87.
4. Semen J., Lando L. B. // Macromolecules. 1969. № 2. P. 570.
5. Hamid S. M., Sherrington D. C. // Polymer. 1987. V. 28. № 12. P. 8332.
6. Bistline R. G., Stirton A. J., Weil J. K., Port W. S. // J. Amer. Oil. Chem. Soc. 1956. V. 33. № 1. P. 44.
7. Paleos C. M., Stassinopoulos C. J., Malliaris A. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 2. P. 251.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 14.
9. Елисеева В. И., Иваничев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М., 1976. С. 54.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19.09.90