

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

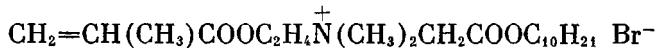
УДК 541.64:542.952:532.77

© 1992 г. В. В. Егоров, В. С. Лейзерович, Б. М. Сергеев

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N, N-ДИМЕТИЛ,
N-ДЕЦИЛАЦЕТИЛ, МЕТАКРИЛОИЛЭТИЛАММОНИЙБРОМИДА
В ЗАМОРОЖЕННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Обнаружено протекание радикальной полимеризации при УФ-облучении замороженного мицеллярного водного раствора N,N-диметил,N-децилацетил,метакрилоилэтиламмонийбромида в диапазоне температур 273–77 К в отсутствие инициатора. Степень превращения мономера в полимер возрастает при повышении температуры системы, а также после ее предварительного переохлаждения. Найденные эффекты связаны со структурной организацией и подвижностью молекул мономера.

Из литературы хорошо известно протекание радикальной полимеризации в твердой фазе мономеров, в том числе в их замороженных водных растворах [1–4]. Условием осуществления процесса является достаточная подвижность его компонентов, главным образом молекул мономера, либо такое их взаимное расположение, которое благоприятствует протеканию реакции роста цепи [3, 4]. Вместе с тем известен класс мономеров – так называемые поверхностно-активные мономеры (ПАМ), особенности радикальной полимеризации в водных растворах которых при высоких температурах определяются структурой их ассоциатов, в первую очередь подвижностью и расположением молекул в них [5, 6]. Можно ожидать, что такие мономеры способны к полимеризации и в замороженных водных растворах, где также проявятся особенности процесса, связанные со структурообразованием. В этой связи цель настоящей работы – исследование поведения под действием УФ-облучения мицеллообразующего кационного ПАМ



в воде в диапазоне температур 273–77 К.

Мономер синтезировали в соответствии с работой [7]. Полимеризацию предварительно дегазированного мицеллярного раствора ПАМ (10 мас.% в воде) осуществляли под действием нефильтрованного УФ-облучения (лампа ДРШ-250 с тепловым фильтром) при 273–243 К (криостат), 200 К (смесь сухой лед – ацетон), 77 К (жидкий азот). Выход полимера определяли методами гравиметрии и нефелометрии (при $\lambda=700$ нм на УФ-спектрометре «Specord M-40») при 298 К. ИК-спектры полимера и мономера регистрировали на спектрометре «Specord M-80» при 298 К, ЭПР-спектры – на спектрометре типа «Рубин» при 173 К.

В предварительных опытах было найдено, что после размораживания водного раствора ПАМ, облученного УФ во всем исследуемом диапазоне

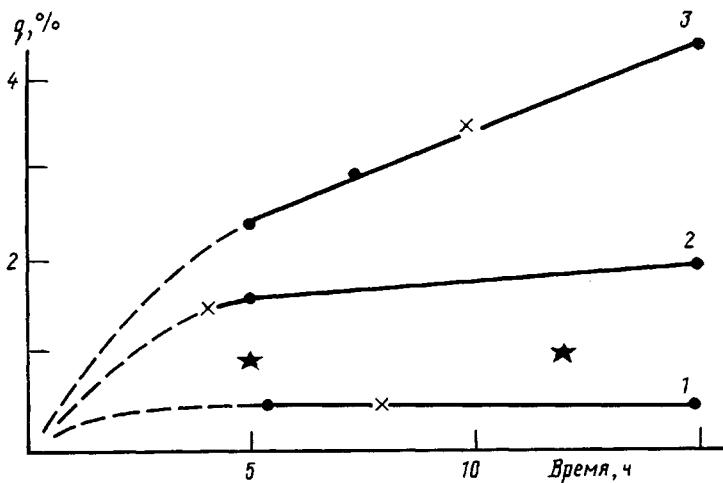


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера от времени облучения для температуры 77 (1), 200 (2) и 258 К (3). Крестики – в присутствии инициатора, звездочки – в прерывистом режиме. 77 К

температур, в нем наблюдается появление устойчивой дисперсной фазы, нерастворимой в отличие от мономера в воде при нагревании. Анализ ИК-спектров показал, что она является поли-ПАМ. Этот результат позволил оценивать выход полимера (в области низких конверсий ПАМ) методом нефелометрии.

Было обнаружено, что добавление фотоинициатора азоизобутиронитрила не отражается на полимеризации (рис. 1, точки, помеченные крестом). В то же время процесс ингибируется кислородом воздуха. Последнее указывает на радикальный механизм полимеризации, протекающей, по всей видимости, в результате фотолиза мономера или его производных. Отсутствие вклада вещественного инициирования может быть следствием значительного «эффекта клетки», связанного с низкой скоростью диффузии радикалов инициатора к мономеру в результате высокой вязкости системы.

Последнее подтверждается данными ЭПР (рис. 2). Как видно на рисунке, в процессе облучения замороженных растворов ПАМ в них удается обнаружить появление и нарастание сигнала ЭПР, который может быть отнесен к радикалам роста мономера. Наличие столь высокой концентрации радикалов, фиксируемой ЭПР (более 10^{-7} моль/л), является, очевидно, следствием низкой скорости их рекомбинации в результате высокой вязкости системы. Уменьшение сигнала при повышении температуры облучения (рис. 2) свидетельствует об увеличении подвижности компонентов раствора.

Прежде чем перейти к анализу кинетики полимеризации, необходимо ответить на следующий вопрос: является ли обнаруженный продукт результатом полимеризации в твердой фазе, либо он – следствие известной реакции, протекающей в момент размораживания системы. Если предпочтительно первое, то возникает другой вопрос: можно ли отнести полученный полимер ко всему объему образца, либо только к его поверхностному слою, где интенсивность светового потока должна быть максимальной.

Для ответа на поставленные вопросы был проделан следующий эксперимент. Полимеризацию ПАМ при 77 К осуществляли в прерывистом режиме, т. е. после облучения образца в течение 1 ч (время максимальной

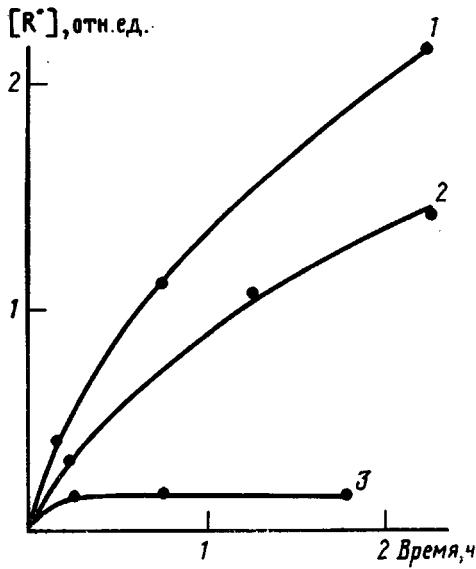


Рис. 2. Зависимость концентрации радикалов от времени облучения для температуры 77 (1), 200 (2) и 258 К (3)

скорости образования радикалов, рис. 2) его размораживали, нагревая до комнатной температуры, перемешивали и вновь замораживали. Результаты прерывистого и непрерывного экспериментов приведены на рис. 1 (соответственно кривая 1 и точки, помеченные звездочкой). Видно, что в первом случае образуется приблизительно вдвое больше полимера, чем во втором. Если бы полимеризация протекала только в момент размораживания, либо в тонком слое образца, то при условии, что конверсия за один цикл не превышает 1% (рис. 1), в прерывистом эксперименте, например за двенадцать циклов, мы должны были получить в ~12 раз больше полимера, чем в непрерывном. Экспериментальные данные, хотя полностью не отвергают указанных процессов, вместе с тем свидетельствуют об их незначительном (менее 10%) вкладе в общую конверсию мономера.

Следовательно, можно считать доказанным протекание радикальной полимеризации при УФ-облучении замороженного водного раствора ПАМ во всем его объеме. Это, по нашему мнению, может быть следствием существования в нем «активных ассоциатов» мономера, т. е. таких, которые способны к полимеризации в указанных условиях.

На рис. 1 приведены зависимости степени превращения мономера в полимер от времени облучения для разных температур, а на рис. 3 — зависимость конверсии ПАМ от температуры проведения полимеризации. Видно, что в большинстве случаев количество полимера возрастает при увеличении времени, либо температуры облучения. Последнее может быть результатом увеличения подвижности компонентов системы, главным образом молекул мономера.

Как следует из данных рис. 3, на кривой зависимости конверсия — температура наблюдаются два участка, различающиеся темпом роста степени превращения ПАМ. Это может быть связано как с изменением подвижности, так и степени организации молекул мономера в его ассоциатах при изменении температуры.

На важную роль ассоциатов ПАМ в исследуемом процессе указывают, на наш взгляд, следующие данные. Обнаружено, что в процессе облучения образца при 273 К выход полимера существенно возрастает (на по-

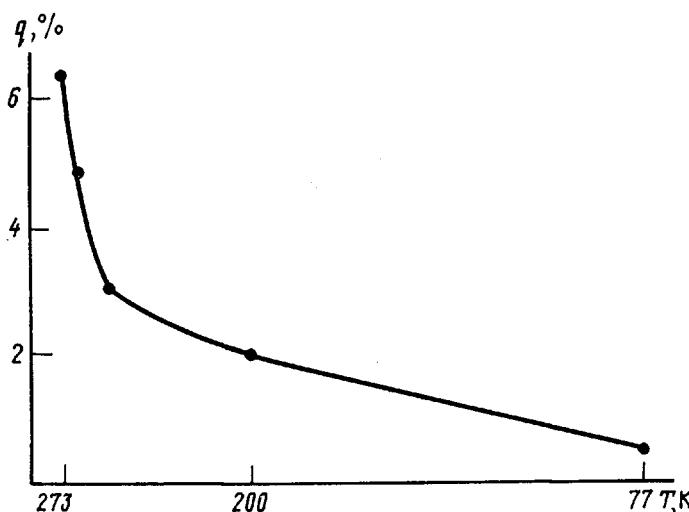


Рис. 3. Температурная зависимость конверсии мономера за 7,5 ч

рядок и более) по сравнению с системой, полученной путем охлаждения от 298 К, если температура эксперимента достигнута нагреванием от 77 К. Этот результат можно объяснить сохранением (очевидно, в неравновесной форме) во втором случае значительной части мономера в виде «активных ассоциатов».

Таким образом, в работе показано, что поверхностно-активные мономеры способны полимеризоваться под действием УФ-облучения в своих водных растворах, охлажденных вплоть до температуры жидкого азота. При этом выход полимера в значительной степени зависит от подвижности и структурного состояния мономера, определяемых, с одной стороны, температурой, с другой — термической предысторией образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. // Криохимия. М., 1978. С. 76.
2. Рогожин С. В., Лозинский В. И., Вайнерман Е. С., Коршак В. В. // Докл. АН ССР. 1983, Т. 273, № 5. С. 1140.
3. Брук М. А. // Успехи химии полимеров. М., 1966. С. 42.
4. Каргин В. А., Кабанов В. А. // ЖВХО им. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 602.
5. Егоров В. В., Батракова Е. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 87.
6. Егоров В. В., Батракова Е. В., Ксенофонтова О. Б., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1854.
7. Егоров В. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П. А. с. 1174428 ССР // Б. И. 1984. № 31.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.07.91

V. V. Yegorov, V. S. Leizerovich, B. M. Sergeev

RADICAL POLYMERIZATION OF N,N-DIMETHYL, N-DECYLACETYL, METHACRYLOYLETHYLAMMONIUM BROMIDE IN FROZEN AQUEOUS SOLUTION

S u m m a r y

Radical polymerization under UV-irradiation of frozen micellar aqueous solution of N,N-dimethyl, N-decylacetyl, methacryloylethylammonium bromide has been discovered in the 273-77 K range in the absence of an initiator. The degree of conversion of a monomer into a polymer is increased with temperature of the system and also after its preliminary supercooling. The observed effects are related with structural organization and mobility of monomer molecules.