

УДК 541.64:532.73

© 1992 г. В. В. Памедитите, Р. Ю. Макушка, Г. И. Баёрас

РАСПАД ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ

Изучен распад персульфата калия в водных растворах полимерных солей, полученных частичной или полной кватернизацией полиалкиламиноэтилметакрилатов различными алкилбромидами. Эффективный распад персульфата калия в таких растворах происходит уже при комнатной температуре, что качественно отличает полимерные соли от низкомолекулярных аминосодержащих соединений. Энергия активации распада персульфата калия в водных растворах полимерных солей составляет 30—50 кДж/моль и зависит от соотношения концентраций кватернизированных звеньев в цепи и персульфата калия. Предполагается, что высокая скорость распада персульфата калия обусловлена образованием окисительно-восстановительной системы с участием инициатора и аминосодержащих звеньев полимерной цепи.

Персульфат калия — эффективный инициатор радикальной полимеризации, используемый в водных и водно-органических средах. Анионы персульфата калия обычно активно взаимодействуют с компонентами радиационной среды, а это во многих случаях сильно меняет кинетику и механизм их распада. Скорость распада, который в общем случае может быть как гомолитическим, так и гетеролитическим, зависит от pH и ионной силы среды, от типа и концентрации присутствующих в растворе поверхностноактивных веществ и от других факторов [1, 2].

Известно [3, 4], что низкомолекулярные органические соединения, включающие третичный атом азота, ускоряют распад ПК. Так, энергия активации инициирования полимеризации в присутствии диметиламиноэтилметакрилата (АМАК-1) уменьшается более чем в 2 раза, и полимеризация акриламида возможна уже при 293—308 К [4]. Четвертичные соли аммония (ЧСА), например бромистый тетрабутиламмоний, тоже увеличивают скорость инициирования под действием персульфата калия. Активирующее влияние ЧСА связывают с межфазным переносом водорастворимого персульфата калия в системе, содержащей гидрофобный мономер [5, 6], с образованием донорно-акцепторного комплекса между персульфатом калия и мономером [7] и даже с образованием «активированного состояния» персульфата калия при ионном взаимодействии с ЧСА [8].

В настоящей работе изучены особенности распада персульфата калия в растворах полимеров, содержащих третичные и четвертичные атомы азота — в растворах полидиэтил(диметил)аминоэтилметакрилатов, частично или полностью кватернизированных различными алкилбромидами. Связывание анионов персульфата калия с полимерными четвертичными солями аммония создает предпосылки для синтеза дифильных привитых сополимеров регулируемой структуры.

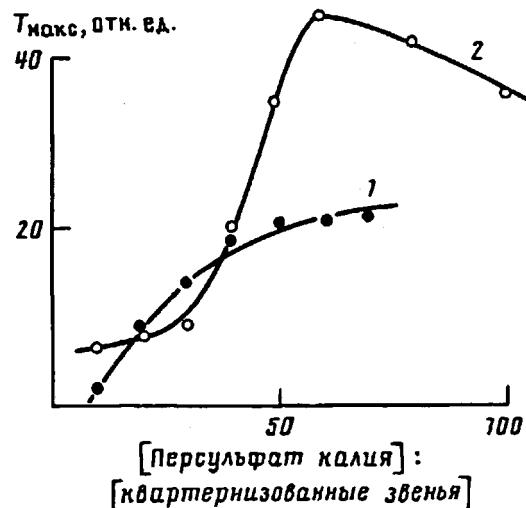


Рис. 1. Зависимость максимальной мутности водных растворов смесей персульфата калия с ПЧСА-II (1) и ПЧСА-III (2) от соотношения [персульфат калия] : [квартернизованные звенья]; концентрация квартернизованных звеньев $3,6 \cdot 10^{-4}$ (1) и $5,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (2)

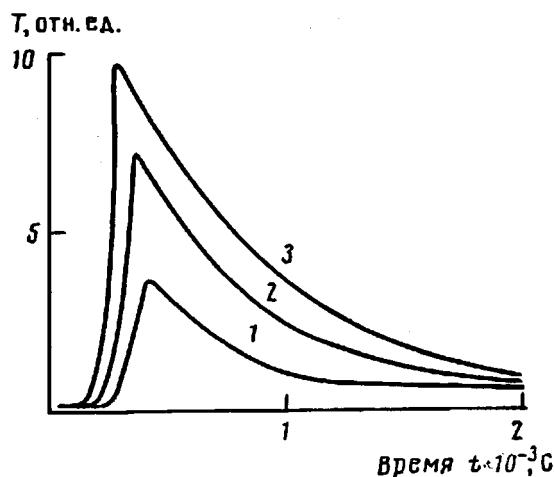


Рис. 2. Кривые изменения мутности водных растворов смесей персульфата калия с ПЧСА-II после их смешения при 298 К. Концентрация квантакрированных звеньев $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; соотношение [персульфат калия] : [квантакрированные звенья] составляет 5 (1), 6 (2) и 7 (3)

Персульфат калия дважды перекристаллизовывали из дистиллированной воды с последующей сушкой при комнатной температуре. Мономеры АМАК-1 и диэтиламиноэтилметакрилат (АМАТ-2) очищали двукратной перегонкой: АМАК-1 — $T_{\text{кип}} = 340$ К/1,06 кПа, $\eta_D^{20} = 1,4395$; АМАТ-2 — $T_{\text{кип}} = 362$ К/1,2 кПа, $\eta_D^{20} = 1,4445$.

Полимеры ПАМАК-1 и ПАМАК-2 синтезировали в ампулах в атмосфере азота при $333 \pm 0,5$ К; растворитель диоксан (50 об. %), инициатор ДАК ($1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³), продолжительность реакции 12 ч. Полученные полимеры осаждали и переосаждали гексаном и сушили в вакуум-шкафу.

Полимерные четвертичные соли аммония (ПЧСА) получали путем квантакризации ПАМАК-1 или ПАМАК-2 пропил-, додецил- или другими алкилбромидами [9]. Стхиометрическое количество алкилбромида и полимера растворяли в диоксане, ацетоне или другом подходящем

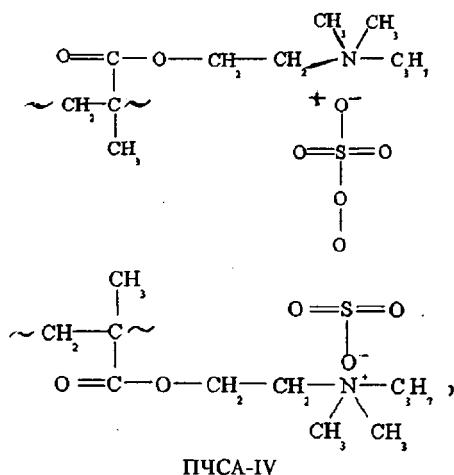
растворителе, помещали в трехгорлую колбу с обратным холодильником и механической мешалкой, и реакцию проводили 10 ч при 323 К (в случае использования пропилбромида) или при 363 К (в случае использования додецилбромида). ПЧСА осаждали гексаном или этилацетатом и высушивали в вакуум-шкафу. Степень алкилирования ПЧСА определяли путем потенциометрического титрования раствором AgNO_3 [10].

Кинетику распада персульфата калия в водных растворах ПЧСА в термостатируемой кювете изучали методом потенциометрического титрования. После смешения компонентов периодически отбирали пробы раствора и прибавляли их к известному количеству раствора соли Мора, избыток которой потенциометрически титровали 0,001 н. водным раствором KMnO_4 . Метод позволяет точно определить небольшие концентрации ($10^{-3} - 10^{-4}$ моль/дм³) персульфата калия.

При смешении растворов персульфата калия и ПЧСА образуются не растворимые в воде продукты. Кинетику исчезновения мутности таким образом полученных разбавленных ($c = 10^{-4} - 10^{-5}$ моль/дм³) растворов изучали на приборе светорассеяния ТОП-1.

Для исследования закономерностей распада персульфата калия в присутствии ПЧСА были выбраны лишь растворимые в воде соли. Использовались два соединения на основе ПАМАК-2 и пропилбромида (степень алкилирования 39% — ПЧСА-I, степень алкилирования 100% — ПЧСА-II) и одно соединение на основе ПАМАК-2 и додецилбромида (степень алкилирования 7,5% — ПЧСА-III). Эти ПЧСА растворяются в воде и могут участвовать в ионнообменных реакциях. При смешении водных растворов ПЧСА и персульфата калия образуется осадок (при невысокой концентрации компонентов раствор мутнеет); полученное образование, однако, является нестабильным. Через некоторое время осадок исчезает, раствор опять становится прозрачным. Величина максимальной мутности раствора T_{\max} зависит не только от концентрации персульфата калия и ПЧСА, но и от их соотношения (рис. 1), которое целесообразно выражать через концентрации персульфата калия и кватернизированных звеньев ПАМАК-2.

Раствор начинает мутнеть при избытке персульфата, и мутность быстро увеличивается с ростом его концентрации. Появление мутности, видимо, можно объяснить эффектом высыпивания. При избытке ПК образуются соли типа



растворимость которых в воде меньше, чем ПЧСА-II (анионы $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ связывают два громоздких катиона). Только при большом (25—50-кратном) избытке персульфата калия над кватернизованными звеньями из-за увеличения ионной силы раствора равновесие реакции значительно смещается в сторону образования ПЧСА-IV. Если поликатион более гидрофобен (ПЧСА-III), то относительная мутность водного раствора персульфата калия и ПЧСА больше (рис. 1).

Взаимодействие персульфата калия с ПЧСА лимитируется стерическими

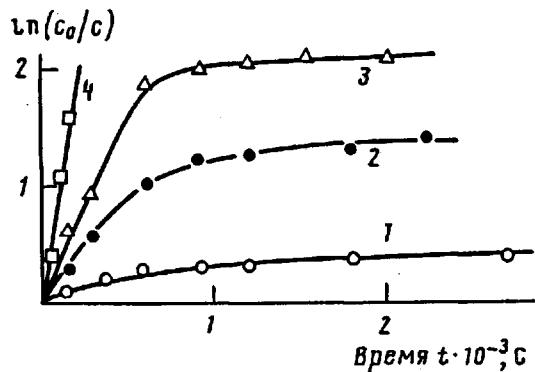


Рис. 3. Кинетические кривые распада персульфата калия в водных растворах ПЧСА-II при 308 К. Концентрация кватернизованных звеньев $7,1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; соотношение [кватернизованные звенья] : [персульфат калия] составляет 0,5 (1); 1,0 (2); 1,5 (3) и 2 (4)

Таблица 1

Константы скорости распада персульфата калия в растворах ПЧСА

ПЧСА; T, K	[ПК] · 10 ⁴ , моль/дм ³	[Кватернизованные звенья] : [персульфат калия]	α , %	$(k_n \pm \Delta k) \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$
II; 298	14,4	0,5	25	$0,413 \pm 0,126$
	7,2	1	53	$0,900 \pm 0,053$
	4,8	1,5	80	$1,35 \pm 0,07$
	3,6	2	92	$1,47 \pm 0,08$
	2,9	2,5	100	$4,89 \pm 1,28$
II; 308	14,4	0,5	28	$0,345 \pm 0,111$
	7,2	1	72	$1,30 \pm 0,27$
	4,8	1,5	75	$1,66 \pm 0,46$
	3,6	2	100	$10,6 \pm 3,9$
III; 313	11,2	0,5	—	$0,133 \pm 0,019$
	5,6	1	—	$0,170 \pm 0,034$
	2,8	2	—	$0,268 \pm 0,033$
III; 333	11,2	0,5	50	$0,570 \pm 0,230$
	5,6	1	60	$1,56 \pm 0,16$
	2,8	2	82	$2,16 \pm 0,28$

затруднениями и ограниченной подвижностью полимерных катионов, поэтому водный раствор названных солей начинает мутнеть лишь спустя 4–6 мин после их смешения (рис. 2), и мутность быстро достигает максимальной величины. Образовавшийся осадок (мутность) является нестабильным, поэтому раствор через 20–30 мин опять становится прозрачным. Кинетические кривые исчезновения мутности описываются экспоненциальными зависимостями, а константы скорости исчезновения мутности близки к константам скорости распада связанного в комплексы с поликатионами персульфата калия. Видимо, после распада связанного персульфата калия образуются соли типа $^{+}(QN)^{-}SO_4$ или $^{+}(QN)^{-}SO_4H$, хорошо растворимые в воде ($(QN)^{+}$ — ониевый катион). Если это так, то за короткое время должен произойти

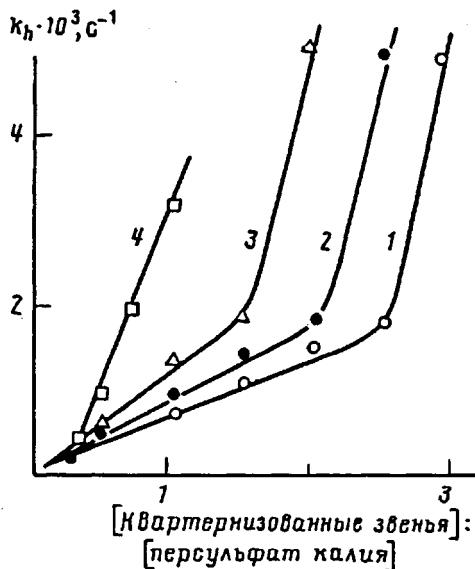


Рис. 4. Зависимость константы скорости распада персульфата калия k_h в водных растворах ПЧСА-І (1) и ПЧСА-ІІ (2—4) при 298 (1, 2), 308 (3) и 318 К (4) от соотношения [кватернизованные звенья] : [персульфат калия]

гомолитический распад всего количества персульфата калия, тем самым создавая в растворе высокую концентрацию анион-радикалов, способных инициировать радикальную полимеризацию.

Изучение изменения концентрации связанного с ПЧСА персульфата калия показало, что связанный в комплексы персульфат эффективно распадается уже при комнатной температуре (рис. 3, табл. 1). Скорость распада зависит от природы ПЧСА, степени алкилирования, соотношения персульфата калия и кватернизованных звеньев, а также от обычных факторов (рН, ионной силы, температуры). Экспериментальные данные наглядно показывают, что при соотношении [персульфат калия] : [кватернизованные звенья] < 2 быстро распадается лишь часть персульфата, пропорциональная количеству ПЧСА в растворе; в дальнейшем распад практически не идет или, при более высоких температурах, осуществляется со скоростью термического распада несвязанного персульфата калия. Так, при соотношении [кватернизованные звенья] : [персульфат калия], равном 1,0—1,5, быстрый распад персульфата заканчивается через 10—15 мин (рис. 3, прямолинейные участки кривых 2, 3); после этого концентрация персульфата калия почти не меняется.

Если при избытке персульфата калия константа скорости его распада прямолинейно зависит от соотношения [кватернизованные звенья] : [персульфат калия] (рис. 4), то при этом соотношении $\approx 2 k_h$, начинает стремительно увеличиваться. Как видно из рисунка, в зависимости от соотношения [кватернизованные звенья] : [персульфат калия] k_h изменяется в несколько десятков раз. Порядок реакции по персульфату калия в растворах ПЧСА-І и ПЧСА-ІІ равен 0,38, а по ПЧСА — 0,44. Порядок реакции распада по персульфату калия в растворе ПЧСА-ІІ составляет 0,73, т. е. почти вдвое больше. Почти одинаковый порядок реакции распада по персульфату калия и ПЧСА указывает, что в распаде персульфата калия в равной степени участвуют оба компонента, т. е. распадаются стехиометрические комплексы персульфата калия и ЧСА. Надо отметить, что порядок реакции полимеризации по персульфату калия, в том числе при специфическом взаимодействии последнего, близок к 0,5 [5], что с формально кинетической точки зрения означает первый порядок реакции гомолити-

Таблица 2

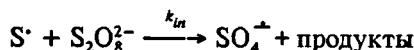
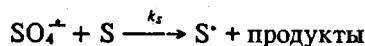
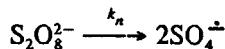
Энергии активации распада персульфата калия в растворах ПЧСА

ПЧСА	$[ПК] \cdot 10^4$, моль/дм ³	[Кватернизованные звенья] : [персульфат калия]	E_a , кДж/моль
I	10	0,62	$57,7 \pm 5,9$
	10	1,24	$30,2 \pm 15,3$
II	10	0,22	$72,5 \pm 17,5$
	7,2	1	$49,1 \pm 12,7$
	3,6	2	$30,2 \pm 26,5$
III	11,2	0,5	$46,7 \pm 19,9$
	5,6	1	$57,2 \pm 26,0$
	2,8	2	$57,5 \pm 24,9$

ческого распада инициатора. Низкая величина порядка реакции распада инициатора указывает, что связанный в комплекс персульфат калия наиболее эффективно распадается в разбавленных растворах. Вероятной причиной этого может быть меняющаяся ионная сила раствора, имеющая прямое влияние на образование солей типа ПЧСА-IV.

Как уже отмечалось, быстро распадается только часть персульфата, пропорциональная количеству кватернизованных звеньев. На рис. 5 показана зависимость части быстро распавшегося персульфата калия α от соотношения [кватернизованные звенья] : [персульфат калия]. В растворах всех изученных полимерных солей зависимость прямолинейна в широком диапазоне концентраций компонентов комплекса; отклонение от линейности наблюдается лишь вблизи полного распада персульфата калия. Тангенс угла наклона зависимости для раствора ПЧСА-II равен 0,51, т. е. на одну распавшуюся молекулу персульфата калия приходится 2 кватернизованных звена полиалкиламино-метакрилата (произошел гомолитический распад солей типа ПЧСА-IV). В растворе ПЧСА-I тангенс угла наклона кривой уже 0,59 (около 1,7 кватернизованного звена на одну молекулу персульфата калия). Эти данные наталкивают на мысль о том, что на распад персульфата калия в растворах ПЧСА влияют и некватернизованные звенья ПАМАК-2. Известно [11], что радикалы, образующиеся после распада ПК, могут окислять органические вещества. Видимо, во время распада солей типа ПЧСА-IV некоторая часть звеньев ПАМАК-2 при взаимодействии с радикалами кватернируется, увеличивая таким образом эффективную концентрацию кватернизованных звеньев. Естественно, эффективная концентрация кватернизованных звеньев повышается лишь в ходе реакции, поэтому гомолитический распад персульфата в растворах частично кватернизованных ПЧСА происходит медленнее (рис. 4).

Во многих исследованиях установлено [1, 12, 13], что образующиеся после распада персульфата калия радикалы очень активны и при взаимодействии с органическими веществами (субстратом S) ведут к образованию вторичных радикалов, которые в свою очередь способствуют индуцированному распаду персульфата калия:



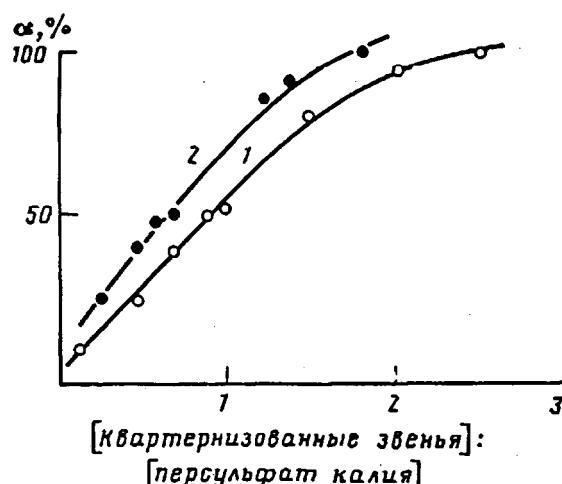


Рис. 5. Изменение доли быстро распавшегося персульфата α в растворах ПЧСА-II (1) и ПЧСА-I (2) при 298 К в зависимости от соотношения [кватернизованные звенья] : [персульфат калия]

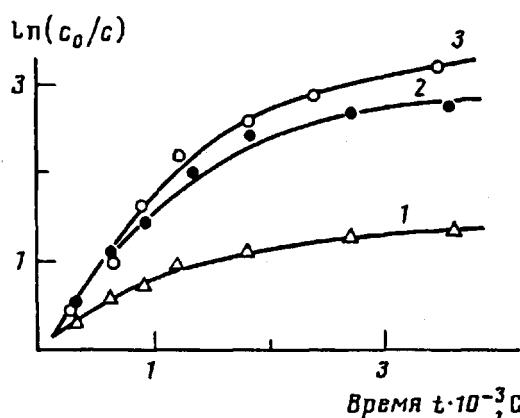


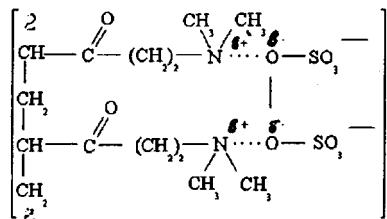
Рис. 6. Кинетические кривые распада персульфата калия в водных растворах ПЧСА-II при 298 К в отсутствие (1) и в присутствии акцепторов радикалов — метакрилонитрила (2) и аллилового спирта (3). Концентрация персульфата калия $7,1 \cdot 10^{-4}$; концентрация акцепторов $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³; соотношение [кватернизованные звенья] : [персульфат калия] составляет единицу

В этих случаях распад персульфата калия очень ускоряется. Эффект индуцированного распада, естественно, подавляется введением в систему акцепторов радикалов, таких, как нитрозо-, нитроксильные соединения или мономеры, образующие малоактивные радикалы. Для выяснения возможности индуцированного распада персульфата калия в растворах ПЧСА был изучен распад персульфата калия в присутствии метакрилонитрила и аллилового спирта (рис. 6). Оказалось, что эти мономеры не только не подавляют распада ПК, а, наоборот, даже увеличивают его скорость. Это означает, что в водных растворах ПЧСА индуцированного распада персульфата калия не происходит. Если при взаимодействии персульфата калия и ПЧСА и образуются радикалы в полимерной цепи, то они не способны взаимодействовать с $S_2O_8^{2-}$ (недостаточная активность, стерические затруднения и т. п.). Примерно двукратное увеличение скорости распада персульфата калия в присутствии мономеров, видимо, можно объяснить частичным подавлением эффекта «клетки» (уменьшается вероятность реком-

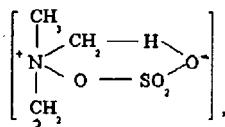
бинации двух радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$ в «клетке» из-за выраженной тенденции взаимодействовать с акцепторами радикалов).

Установлено, что при увеличении температуры скорость распада персульфата калия в растворах ПЧСА меняется несущественно. Энергии активации E быстрого распада персульфата калия невысоки и зависят от соотношения [кватернизованные звенья]: [персульфат калия] (табл. 2).

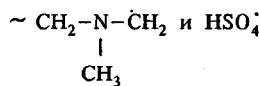
По величине энергии активации (30–50 кДж/моль) распад персульфата калия в растворах ПЧСА напоминает окислительно-восстановительные реакции, протекающие при распаде персульфата калия в водных растворах неорганических восстановителей. Если бы эффективный распад персульфата калия проходил лишь в растворах частично кватернизованных ПЧСА, можно было бы предположить, что между третичными атомами азота полимера и персульфатом калия образуются комплексы с переносом заряда



Как было доказано методом ЭПР [14] при изучении системы персульфат калия — N, N, N', N'-тетраметилендиамин, такие комплексы распадаются через циклическое переходное состояние



образуя радикалы типа



Однако полученные нами экспериментальные данные показывают, что наличие свободных третичных аминогрупп не оказывает решающего влияния на распад персульфата калия.

Известно [6, 15], что четвертичные соли аммония не только выполняют роль агента межфазного переноса инициатора персульфата калия, но и способствуют уменьшению энергии активации его гомолитического распада, увеличению скорости полимеризации даже в гомофазных средах. В работе [6] предполагалось, что и в этом случае могут образоваться комплексы с переносом заряда, легко распадающиеся на радикалы:



В растворах полимерных аммониевых солей эффект выражен намного сильнее (персульфат калия распадается даже при комнатной температуре). Видимо, связывание ониевых катионов в полимерную цепь создает качественно новые условия для образования комплекса с переносом заряда (уменьшается расстояние между одинаково заряженными ониевыми катионами, они могут расположиться в цепочку и т. п.). Вероятно, в образовании комплекса между персульфатом калия и ПЧСА участвуют не только ква-

тернизованные, но и третичные аминные группы, так как кватернизация полиалкиламинометакрилатов не может быть абсолютно полной.

Таким образом, распад персульфата калия в растворах ПЧСА очень эффективен, и это открывает новые возможности для синтеза привитых гидрофильных сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кисленко В. Н., Берлин Ад. А.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 3.
2. Vaskova V., Juranicova V., Barton J.//Chem. Papers. 1986. V. 40. N 4. P. 435.
3. Feng X. D., Guo X. Q.//Polym. Bull. 1987. V. 18. N 1. P. 19.
4. Акопян Р. М., Кайфаджан А. М., Бейлерян Н. М.//Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. № 11. С. 675.
5. Chosh N. N., Mandal B. M.//Macromolecules. 1986. V. 19. N 1. P. 19.
6. Simionescu C., Mihailescu C., Bulacovschi V.//Acta Polymerica. 1987. В. 38. N 8. S. 502.
7. Чулпанов К. А., Исмаилов И., Рахматуллаев Х., Джалилов А. Т., Аскаров М. А.//Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 147.
8. Chosh N. N., Gupta G. N., Mandal B. M.//Makromol. Chem. 1986. В. 187. N 9. S. 2097.
9. Колесников Т. С., Тевлина А. С., Скрипченко И. И., Страховская И. Г.//Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2139.
10. Shimer V. J., Smith M. L.//Analyt. Chem. 1956. V. 28. N 6. P. 1043.
11. Norman R. O., Storey P. M., West P. R.//J. Am. Chem. Soc. B. 1970. V. 6. P. 1087.
12. Bartlett P. D., Cotman J. D.//J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. N 4. P. 1419.
13. Kolthoff I. M., Meehan E. J., Carr E. M.//J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. N 6. P. 1439.
14. Feng X. D., Guo X. Q., Qiu K. Y.//Makromol. Chem. 1988. В. 189. N 1. S. 77.
15. Sandescu F., Simionescu C. I.//Acta Polymerica. 1986. В. 37. S. 1.

Вильнюсский
университет

Поступила в редакцию
17.10.91

V. V. Pameditite, R. Yu. Makushka, G. I. Baeras

POTASSIUM PERSULFATE DECAY IN SOLUTIONS OF POLYMER QUATERNARY SALTS

Summary

Potassium persulfate decay in aqueous solutions of polymer salts obtained as a result of partial or complete quaternization of polyalkylaminoethyl methacrylates with various alkyl bromides has been studied. The effective decay in such solutions proceeds already at room temperature unlike the low-molecular amine-containing compounds. Energy of activation of potassium persulfate decay in aqueous solutions of polymer salts is equal to 30-50 kJ/mol and depends on the ratio of concentrations of quaternized units in the chain and potassium persulfate. The high rate of decay is assumed to be a result of the formation of the redox system with participation of the initiator and amine-containing units of the polymer chain.