

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2003, том 45, № 8, с. 1355–1358

УДК 541.64.547.466

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА В ПРИСУТСТВИИ α -АМИНОКИСЛОТ

© 2003 г. А. В. Навроцкий, С. М. Макеев, М. В. Орлянский,
 α -А. Навроцкий, И. А. Новаков

Волгоградский государственный технический университет
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

Поступила в редакцию 16.12.2002 г.
Принята в печать 04.04.2003 г.

Рассмотрены особенности радикальной полимеризации 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата, инициированной *трет*-бутилпероксипропанолом-2 в присутствии α -аминокислот. Использование аминокислот приводит к изменению скорости полимеризации и порядка реакции по концентрации инициатора, а также ММ образующегося полимера; при этом зависимости скорости полимеризации и ММ от концентрации аминокислоты носят экстремальный характер. Высказано предположение об участии аминокислот в реакциях передачи радикального центра от первичных и макрорадикалов, что в определенных концентрационных условиях приводит к понижению скорости обрыва цепи и, следовательно, к росту скорости полимеризации и ММ полимера.

Полимеризация 1,2-диметил-5-винилпиридиний метилсульфата (МВМС) вызывает значительный интерес исследователей для выявления влияния ионогенной природы мономера на реакции роста и обрыва цепи в различных растворителях и в процессах спонтанной полимеризации [1]. Примечательно, что полимеризация МВМС эффективно инициируется *трет*-бутилпероксипропанолом-2 (ТБПП) в водном растворе при 25–50°C и протекает с энергией активации 35.5 кДж/моль. При этом аномальные кинетические параметры указывают на возможность протекания реакции обрыва цепи с участием первичных радикалов [2]. В результате полимеризации образуется ПМВМС, обладающий высокой молекулярной массой ($M_n = 2-5 \times 10^6$), что способствует проявлению большой активности в процессах флокуляции дисперсий [3, 4] и образования комплексов полимер–частица [5].

E-mail: phanchem@vstu.ru, alexander_n@tele-kom.ru (Навроцкий Александр Валентинович).

Интересным технологическим решением при получении ПМВМС является введение в полимеризующуюся систему метионина, выполняющего функцию детоксиканта винилпиридинина, содержащегося в техническом продукте [6]. Вероятно, присутствие метионина наряду с высокой конверсией мономера позволяет обеспечить экологическую безопасность катионного флокулянта на основе ПМВМС [7]. В связи с этим возникает необходимость анализа влияния подобных добавок на кинетические параметры полимеризации.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей полимеризации МВМС в водном растворе, инициированной ТБПП в присутствии α -аминокислот: глицина, лейцина и метионина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер синтезировали по методике [8] и очищали трехкратной перекристаллизацией из метанола. Синтез и очистку ТБПП проводили в

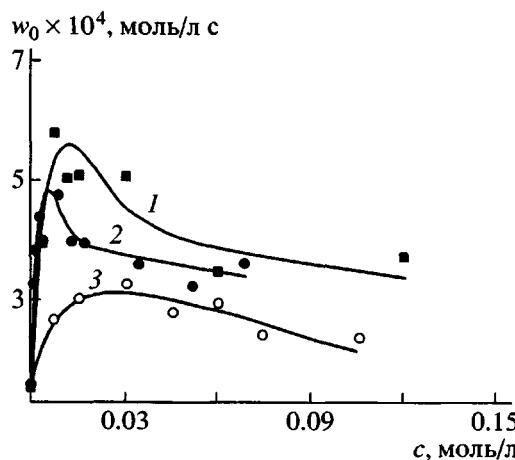


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации МВМС от концентрации глицина (1), лейцина (2) и метионина (3). $[I]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$.

соответствии с работой [9]. Аминокислоты использовали квалификации ч. Воду для полимеризации готовили перегонкой дистиллированной воды в токе аргона. Полимеризацию осуществляли в изотермических условиях при температуре 30°C в атмосфере аргона.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом с предварительной калибровкой по гравиметрическим данным, а также методом микрокалориметрии на калориметре ДАК-1-2М в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. Предельную степень превращения определяли фотометрическим методом. Текущие значения конверсии мономера и скорость полимеризации рассчитывали с учетом теплового эффекта полимеризации $Q = 79.4$ кДж/моль [2]. Эксперименты проводили при $[M]_0 = 2.3$ моль/л, $[I]_0 = 10^{-4}\text{--}10^{-2}$ моль/л с использованием α -аминокислот в диапазоне концентраций 0.001–0.012 моль/л. Константы скорости инициирования определяли методом ингибиторов с введением 2,2,6,6-тетраметил-пиперидил-4-гидрокси-1-оксила (**Г-ТЕМПО**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер кинетических кривых полимеризации МВМС в присутствии аминокислот не отличался от приведенных в работе [2], которые имеют участок постоянной скорости при конверсиях 3–20%. Введение в реакционную массу радикального ингибитора Г-ТЕМПО способствует появлению

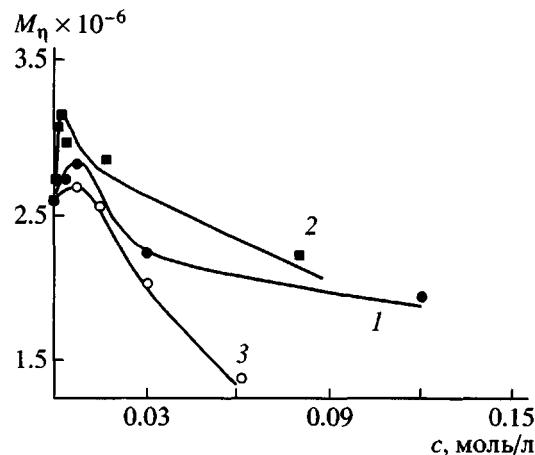


Рис. 2. Влияние концентрации глицина (1), лейцина (2) и метионина (3) на средневязкостную ММ образующегося полимера. $[I]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$.

нию ярко выраженного индукционного периода, свидетельствующего о радикальной природе активных центров роста.

Зависимости начальной скорости полимеризации w_0 от концентрации аминокислот, представленные на рис. 1, носят экстремальный характер. При этом положение максимума на оси концентрации и особенно значения максимальной скорости зависят от природы аминокислоты. Так, при введении в систему глицина до ~ 0.01 моль/л, лейцина и метионина до ~ 0.03 моль/л наблюдается увеличение скорости полимеризации. Дальнейшее повышение концентраций аминокислот приводит к понижению w_0 .

Средневязкостная ММ полученных образцов полимеров, как и скорость полимеризации, экстремально зависит от концентрации аминокислот в реакционной массе (рис. 2).

Увеличение содержания аминокислот в реакционной массе до 0.005–0.01 моль/л вызывает некоторый рост ММ образующегося полимера. Так, при концентрации метионина и глицина 8×10^{-3} моль/л она достигает максимума и составляет 2.7×10^6 и 2.9×10^6 соответственно. В случае лейцина максимум наблюдается при несколько меньшей концентрации ($\sim 3 \times 10^{-3}$ моль/л), а $M = 3.2 \times 10^6$. При дальнейшем повышении концентрации аминокислот ММ понижается.

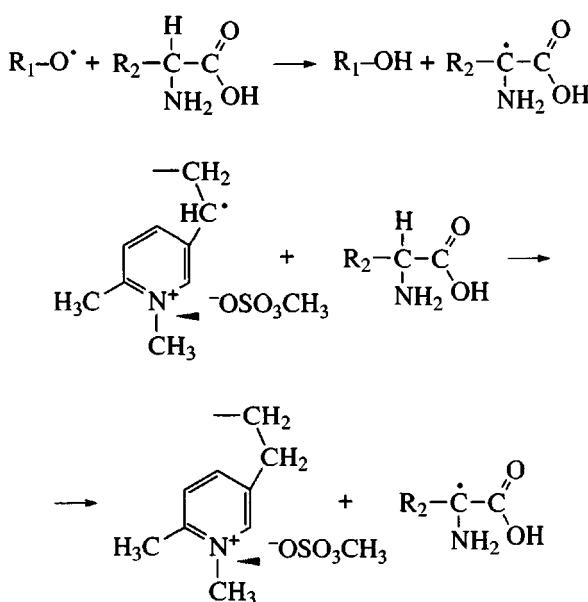
Выявленные зависимости показывают, что аминокислоты в зависимости от концентрации

оказывают двойственное воздействие на процесс полимеризации: с одной стороны, они могут ускорять процесс, а с другой – замедлять. При этом скорость полимеризации остается достаточно высокой по сравнению с полимеризацией, протекающей в отсутствие аминокислот. Можно предположить, что аминокислоты участвуют в двух процессах. В общем случае они могут принимать участие в различных элементарных реакциях инициирования и полимеризации. Однако определение скорости инициирования и константы инициирования k_i методом ингибирования полимеризации Г-ТЕМПО показало отсутствие влияния аминокислот на этой стадии. Так, значения $k_i = 3.1, 3.6$ и $3.2 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ в присутствии глицина, метионина и лейцина, а в отсутствие аминокислот значение константы равно $3.4 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Поскольку различия в значениях констант не превышают ошибку их определения, с высокой долей достоверности можно считать, что механизм процесса зарождения активных центров полимеризации МВМС в присутствии этих аминокислот остается неизменным.

На наш взгляд, наиболее обоснованным представляется предположение о том, что влияние аминокислот проявляется за счет их участия в реакциях передачи радикального центра. Вследствие такого участия может изменяться скорость обрыва цепи. В пользу такого предположения свидетельствуют полученные кинетические данные. Так, порядок скорости полимеризации по концентрации инициатора в присутствии аминокислот составил ~ 0.5 в отличие от полимеризации в отсутствии добавок ($n_i = 0.13\text{--}0.23$ [2]). Этот факт указывает на то, что при полимеризации МВМС в присутствии аминокислот, вероятно, реализуется бимолекулярный обрыв растущей цепи.

При анализе влияния аминокислот на полимеризацию следует учитывать выявленные ранее особенности распада оксиалкилпероксидов и инициирования полимеризации. Исследование процессов гомолитического распада оксиалкилпероксидов и инициирования полимеризации в их присутствии [10, 11] показало, что активной частицей, участвующей в зарождении цепи, является метильный радикал. При радикальном распаде инициатора кроме метильного образуется кислород-центрированный радикал, участие которого в реакциях, протекающих в системе, может быть

двойким. С одной стороны, он может отрывать атом водорода от субстрата и быть источником начала полимеризации, с другой стороны, может участвовать в обрыве цепи, что более вероятно. На основании этого предположения влияние аминокислот на процесс полимеризации, вероятно, проявляется при взаимодействии с кислород-центрированным (первичным) радикалом или растущим радикалом в реакциях передачи радикального центра:



В обоих случаях образуется углерод-центрированный радикал, способный инициировать полимеризацию. Но в первом случае понижается скорость обрыва, что повышает общую скорость полимеризации и ММ полимера. Во втором случае идет передача цепи, что приводит к понижению ММ. При этом соотношение скоростей указанных реакций будет зависеть от содержания аминокислот в реакционной среде, что подтверждается экстремальным характером зависимостей скорости полимеризации и ММ от концентрации аминокислот (рис. 1 и 2).

Таким образом, использование аминокислот в радикальной полимеризации МВМС дает возможность одновременного увеличения скорости полимеризации и ММ образующегося полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кабанов В.А., Топчев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Химия, 1978.

2. Навроцкий А.В., Новаков И.А., Зауэр Е.А., Орлянский В.В., Навроцкий В.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С 589.
3. Навроцкий А.В., Новаков И.А., Макеев С.М., Орлянский В.В., Козловцев В.А., Навроцкий В.А. // Химия и технология воды. 2000. № 2. С. 192.
4. Навроцкий А.В., Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Макеев С.М., Старовойтова Я.М., Новаков И.А. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 12. С. 1940.
5. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
6. Орлянский В.В., Родин В.А., Лисаченко И.Г., Навроцкий В.А., Ильин В.В., Самойлова Л.Н., Лисаченко Н.А., Киреева Н.Г., Орлянский М.В., Елькин В.П. Пат. 2048479 Россия // Б.И. 1995. № 32. С. 189.
7. Новаков И.А., Навроцкий А.В., Навроцкий В.А., Орлянский В.В., Козловцев В.А., Макеев С.М., Чупринина Н.С., Старовойтова Я.М. // Наука – производству. 2000. № 1. С. 40.
8. Shyluk W. P. // J. Polym. Sci. A. 1947. V. 2. № 5. С. 2191.
9. Навроцкий А.В., Новаков И.А., Лотов В.В., Навроцкий В.А. // Сб. науч. тр. Волгоградского гос. техн. ун-та "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов". Волгоград, 1995. С. 13.
10. Самойлов В.М., Агапитов А.П., Навроцкий В.А., Мадорская Л.Я. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 58. № 12. С. 2791.
11. Мадорская Л.Я., Самойлов В.М., Отрадина Г.А., Агапитов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2577.

Specific Features of 1,2-Dimethyl-5-vinylpyridinium Methyl Sulfate Polymerization in the Presence of α Amino Acids

A. V. Navrotskii, S. M. Makeev, M. V. Orlyanskii, V. A. Navrotskii, and I. A. Novakov

*Volgograd State Technical University,
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*

Abstract—The specific features of the free-radical polymerization of 1,2-dimethyl-5-vinylpyridinium methyl sulfate initiated by *tert*-butylperoxypropanol-2 in the presence of α amino acids are considered. The use of amino acids affects the polymerization rate and the reaction order in the initiator concentration, as well as the molecular mass of the resultant polymer; the dependences of the polymerization rate and the molecular mass on the amino acid concentration have an extreme pattern. Amino acids are presumed to participate in reactions of radical center transfer from primary radicals and macroradicals; under certain concentration conditions, this behavior of amino acids can reduce the rate of chain termination and, accordingly, can accelerate polymerization and afford a higher molecular mass polymer.