

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 3, с. 389–394

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорида в присутствии водорастворимых пероксидов и протонных кислот

© 2005 г. О. О. Котляревская*, В. А. Навроцкий**, М. В. Орлянский*,
А. В. Навроцкий**, И. А. Новаков**

*Научно-производственное предприятие "КФ"
404117 Волжский Волгоградской обл., ул. Александрова, 100⁴

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

Поступила в редакцию 05.02.2004 г.
Принята в печать 13.10.2004 г.

Изучены особенности полимеризации N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорида под действием пероксидов или галогенводородных кислот. Показано, что наиболее высокомолекулярные полимеры образуются при инициировании полимеризации *трет*-бутилпероксипропанолом-2; отмечено понижение порядка реакции по этому инициатору, связанное с обрывом цепи на первичных радикалах. При кислотно-катализитическом инициировании полимеризации соляная кислота является менее активным катализатором, чем бромводородная. Катализитическая активность кислот определяется способностью к диссоциации и протонированию мономера, а также электронодонорной способностью аниона.

ВВЕДЕНИЕ

Катионные полиэлектролиты на основе третичных и четвертичных аммониевых солей аминоалкил(мет)акрилатов широко применяют в качестве флокулянтов [1, 2] при разделении дисперсных систем. Повышенной флокулирующей способностью по отношению к заряженным суспензиям природного происхождения и гидрофобным промышленным дисперсным системам обладает поли-N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорид (**ПЭ-БХ**) и его сополимеры [3], что обуславливает необходимость изучения полимеризации N,N-диметил-N-бензилоксиэтилметакрилоиламмоний хлорида

(DMAEMA · BX). Получение высокомолекулярных катионных полизлектролитов возможно путем автоинициированной полимеризации мономеров в концентрированных растворах в водной среде в условиях кислотного катализа [4–7], а также при инициировании полимеризации пероксидами [8–11]. Согласно данным [12], DMAEMA · BX малоактивен в условиях автоинициирования, что вызывает интерес к изучению его полимеризации в присутствии пероксидов или кислот.

Известно [9, 10], что сополимеризация 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата (**1,2-ДМ-5-ВПМС**) инициированная *трет*-бутилпероксипропанолом-2 (**ТБП**), протекает с образованием высокомолекулярных полимеров при низкой температуре, однако активность этого инициатора в отношении полимеризации DMAEMA · BX

E-mail: phanchem@vstu.ru (Навроцкий Александр Валентинович).

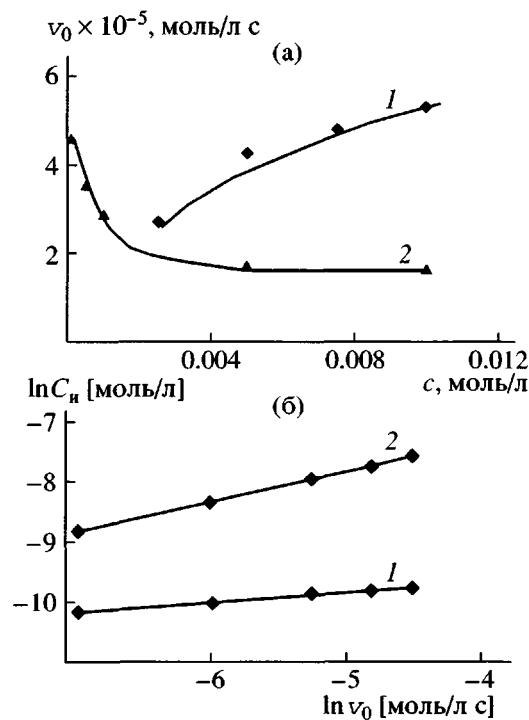


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации DMAЭМА · БХ от концентрации катализатора (а) и инициатора (б). а: 1 – HCl, 2 – HBr; б: 1 – ТБП, 2 – персульфат калия.

ранее не исследована [11]. Учитывая возможность синтеза ПЭ-БХ в условиях кислотного катализа автоинициирования, несомненный интерес представляет сравнение кинетических параметров полимеризации, инициированной пероксидами, и автоинициированной полимеризации в присутствии минеральных кислот.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей полимеризации DMAЭМА · БХ, инициированной персульфатом калия и ТБП, а также автоинициированной полимеризации в условиях катализа протонными галогенводородными кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер получали алкилированием диметиламиноэтилметакрилата бензилхлоридом при 0–3°C в ацетоне и дополнительно очищали перекристаллизацией из смеси ацетон–ацетонитрил. Кинетику полимеризации изучали в водном растворе при температуре 30 ± 0.1°C и концентрации мономера 2 моль/л дилатометрическим методом с калибровкой по гравиметрическим данным. Для

этого в раствор мономера определенной концентрации вводили инициатор в виде водного раствора с концентрацией 0.001–0.1 моль/л. В качестве инициатора использовали персульфат калия, который очищали перекристаллизацией из воды, и ТБП, синтезированный согласно методике [13] и очищенный перегонкой в вакууме. Также использовали соляную и бромводородную кислоты квалификации х.ч.

Полимеризацию проводили до конверсии 5–10%. Полимеры осаждали изопропиловым спиртом и сушили в вакууме ($p_{\text{ост}} = 1.5–2.0$ мм рт. ст., $T = 20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) до постоянной массы. Вязкость разбавленных растворов полимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде при 30°C в 0.1 N водном растворе хлорида натрия. Характеристическую вязкость находили по уравнению

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k_X[\eta]^2 c,$$

где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость раствора полимера концентрации c , k_X – константа Хаггинаса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании кинетики полимеризации DMAЭМА · БХ, активность которого, согласно работе [12], гораздо ниже по сравнению с метилхлоридной и метилсульфатной солями диметиламиноэтилметакрилата, автоинициированный процесс не наблюдали в течение 10 ч, поэтому в дальнейшем вклад автоинициирования не учитывался.

Введение в раствор мономера пероксидов или кислот приводит к полимеризации DMAЭМА · БХ, которая протекает с достаточно высокой скоростью. При этом инициирование пероксидами осуществляется при температуре более низкой (20–30°C), чем следовало бы ожидать исходя из кинетических параметров их гомолитического термораспада. Для персульфата калия константа скорости распада k_t при 50°C составляет 10^{-6} с^{-1} [14]. Термический распад окиспероксидов с заметной скоростью протекает при температуре выше 100°C, при этом $k_t = 3.6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для ТБП, а расчетное значение k_t при 50°C составляет $1.7 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ [15]. Подобное явление наблюдали при полимеризации таких мономеров, как 1,2-ДМ-5-ВПМС [8], N,N-диметил-N-этилоксиэтилметакрилоиламмоний бромида [16], N,N-диметил-N-пропилоксиэтилметакрилоиламмоний

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации ДМАЭМА · БХ, инициированной пероксидами ($T = 30^\circ\text{C}$, $[M]_0 = 2 \text{ моль/л}$)

Инициатор	$[I]_0, \text{ моль/л}$	$v_0 \times 10^5, \text{ моль/л с}$	n_i	$k'_{\text{эф}}, \text{ л}^{0.5}/\text{моль}^{0.5} \text{ с}$	$k''_{\text{эф}}, \text{ моль с/л}$
ТБП	1×10^{-3}	3.75	0.19	0.0011	51600
	5×10^{-3}	5.19			
	1×10^{-2}	5.79			
Персульфат калия	1×10^{-3}	14.40	0.55	0.0056	—
	5×10^{-3}	34.37			
	1×10^{-2}	50.20			
HCl	2.5×10^{-3}	2.69	0.47	0.00052	—
	5×10^{-3}	4.28			
	7.5×10^{-3}	4.79			
	1×10^{-2}	5.32			
ТБП*	2×10^{-3}	0.99	0.21	0.0025	16600
	4×10^{-3}	1.14			
	7.8×10^{-3}	1.31			

* Мономер – 1,2-ДМ-5-ВПМС [8].

бромида [17]; образование первичных радикалов связывали с возможностью активированного распада инициатора в результате его взаимодействия с мономером.

Полимеризация ДМАЭМА · БХ, инициированная персульфатом калия, протекает с более высокой скоростью (табл. 1), чем при инициировании ТБП, и приводит к образованию полимеров с меньшей характеристической вязкостью (табл. 2).

На рис. 1 а представлены зависимости скорости полимеризации ДМАЭМА · БХ в присутствии соляной и бромводородной кислот от концентрации катализатора; как видно, полимеризация наблюдается при введении в систему уже 10^{-4} моль/л HBr. В то же время наименьшая активная концентрация для HCl составляет 2.5×10^{-3} моль/л. При этом повышение концентрации соляной кислоты вызывает симбатное изменение скорости процесса. При увеличении концентрации бромводородной кислоты скорость полимеризации резко понижается, причем формально получено отрицательное значение кинетического порядка полимеризации по HBr (-0.23).

Для оценки влияния природы инициатора и кислот необходимо рассмотреть данные по характеристической вязкости полученных образцов. Из табл. 2 видно, что при инициировании пероксидами и в условиях кислотного катализа синтезированы полимеры достаточно высокой ММ.

Вязкость полимеров заметно изменяется при варьировании концентрации пероксида или кислоты. При увеличении концентрации пероксидов от 10^{-3} до 10^{-2} моль/л вязкость ПЭ-БХ понижается в 2 раза в случае ТБП и в 2.5 раза в случае персульфата калия, причем при инициировании полимеризации ТБП образуются более высокомолекулярные образцы полимеров ($[\eta] = 5\text{--}10 \text{ дл/г}$). При инициировании персульфатом калия характеристическая вязкость полимера не превышает 4.5 дл/г. Сравнительно низкомолекулярные об-

Таблица 2. Характеристическая вязкость гомополимеров ПЭ-БХ ($c_m = 2 \text{ моль/л}$)

Инициатор	$c_i, \text{ моль/л}$	$[\eta], \text{ дл/г}$
Персульфат калия	1×10^{-3}	4.47
	5×10^{-3}	3.20
	1×10^{-2}	1.84
ТБП	1×10^{-3}	10.81
	5×10^{-3}	10.20
	1×10^{-2}	9.67
	5×10^{-2}	5.23
HCl	2.5×10^{-3}	3.24
	5×10^{-3}	2.53
	7.5×10^{-3}	2.50
	1×10^{-2}	2.60
HBr	1×10^{-4}	3.92
	5×10^{-4}	2.72
	1×10^{-3}	2.65
	5.2×10^{-3}	1.44
	1×10^{-2}	1.28

разы полимера получены при инициировании полимеризации кислотами; их вязкость изменяется в диапазоне 3.0–(1.2–1.6) дL/g.

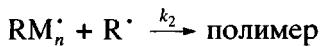
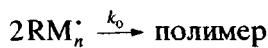
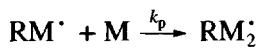
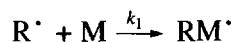
Необходимо отметить различия в кинетических порядках по инициаторам, значения которых для ТБП и персульфата калия составляют соответственно 0.19 и 0.55 ($c_{\text{и}} = 10^{-2}–10^{-3}$ моль/л (рис. 1б)). Кинетический порядок по HCl равен 0.49. Половинный порядок, как известно, свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепи. Заниженное значение порядка по ТБП по сравнению с классическим, по-видимому, связано с реализацией схемы обрыва цепи на первичных радикалах, которая также реализуется при полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС ($n_{\text{i}} = 0.14–0.23$) [8, 9].

Оценка вклада реакции обрыва на первичных радикалах и расчет соотношения констант скорости элементарных реакций полимеризации проведены с использованием уравнений [18]

$$\frac{V}{[M][I]^{0.5}} = k'_{\text{эф}} - k'_{\text{эф}}k''_{\text{эф}} \frac{V}{[M]^2}$$

$$k'_{\text{эф}} = k_p \frac{k_{\text{и}}^{0.5}}{k_o^{0.5}} \quad k''_{\text{эф}} = \frac{k_2}{k_1 k_p},$$

где константы определяются схемой реакций



Брутто-константы скорости $k'_{\text{эф}}$, рассчитанные для полимеризации ДМАЭМА · БХ в присутствии персульфата калия, ТБП и соляной кислоты, составляют соответственно 5.6×10^{-3} , 1.1×10^{-3} и 5.2×10^{-4} л^{0.5}/моль^{0.5} с. Из табл. 1 видно, что значение константы $k''_{\text{эф}}$ для полимеризации ДМАЭМА · БХ в присутствии ТБП значительно выше, чем у 1,2-ДМ-5-ВПМС [8]; это свидетельствует о реализации обрыва на первичных радикалах в указанных системах, которое для ДМАЭМА · БХ выражено сильнее.

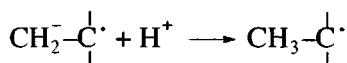
В связи с высокой реакционной способностью первичных радикалов и возможностью их стабилизации по реакциям фрагментации, присоединения и отрыва атомов водорода обрыв на первичных радикалах в большинстве полимеризующихся систем не обнаруживается. Поэтому возникает вопрос о причинах реализации обрыва на первичных радикалах при полимеризации 1,2-ДМ-5-ВПМС и ДМАЭМА · БХ и бимолекулярного обрыва в случае инициирования персульфатом калия.

Обрыв на первичных радикалах может быть следствием повышенной концентрации первичных радикалов или диффузионного контроля бимолекулярного обрыва. Высокие концентрации первичных радикалов достигаются при высоких скоростях генерирования радикалов, что можно исключить для случая полимеризации "катионных" мономеров при 30–50°C. Влияние диффузионных ограничений и значительный вклад обрыва на первичных радикалах реализуется в условиях гель-эффекта. В гомогенных системах диффузионные ограничения могут быть обусловлены образованием физической флуктуационной сетки. В этих условиях невозможен трансляционный перенос клубка, и диффузия осуществляется рептационными движениями полимерных звеньев. Рептационная подвижность может быть существенно ограничена электростатическими межионными взаимодействиями. Макrorадикалы оказываются "замороженными" в концентрированном растворе электролита (мономера), и движение радикального центра в пространстве обусловлено не только диффузией, сколько присоединением молекул мономера. В пользу данного предположения свидетельствует и высокая ММ образующихся макромолекул. Поэтому условия гель-эффекта при полимеризации ионогенных мономеров могут достигаться уже при начальных конверсиях в отличие от полимеризации малополярных мономеров в органических средах.

В случае инициирования персульфатом калия брутто-константа скорости полимеризации в ~5 раз выше, чем при использовании ТБП. Следовательно, константа скорости инициирования полимеризации персульфатом калия больше в ~25 раз. В этих условиях, несмотря на более высокую скорость инициирования, не наблюдается уменьшение порядка, что может быть связано с понижением подвижности первичных анион-ра-

дикалов SO_4^+ на полимерной матрице. Пероксодисульфат-анионы за счет ионного взаимодействия образуют с поликатионами малодиссоциирующую соль [19]. Связанный в комплексы персульфат калия распадается через состояние комплекса с переносом заряда с образованием радикалов, также связанных полимерной матрицей. Для ассоциированного кислородцентрированного радикала персульфата вероятна стабилизация через отрыв атома водорода от полимерной матрицы. При этом происходит миграция неспаренного электрона на полимерную цепь с образованием макрорадикала.

Особенности полимеризации в присутствии кислот необходимо анализировать с позиций механизма автоинициированной полимеризации ионогенных мономеров и закономерностей кислотного катализа. Наиболее вероятным путем образования радикальных частиц представляется перенос электрона от аниона к молекуле мономера [12]. В результате образуется анион-радикал, который может превращаться в радикальную частицу за счет протонирования.



Такой механизм описывает полимеризацию мономеров различной структуры, общим свойством которых является электроно-акцепторный характер двойной связи. Исходя из представленной схемы, можно предполагать, что инициирующими являются углеродцентрированный радикал и X^\cdot . Источником X^- является как мономер, так и кислота.

Активность аниона может быть охарактеризована потенциалом ионизации – чем ниже потенциал ионизации, тем более активным донором будет анион кислоты, тем более активно происходит инициирование.

В присутствии кислоты осуществляется описанный выше механизм автоинициирования полимеризации. Необходимо учитывать, что кислота в каталитическом процессе выполняет прежде всего функцию протонирования мономера, что приводит к увеличению сродства к электрону [20]. В случае акриловых мономеров протониро-

вание возможно по карбонильному кислороду, в результате которого дополнительно перераспределяется электронная плотность и усиливается электроно-акцепторный характер двойной связи [21]. Следовательно, можно полагать кислотный катализ именно реакции инициирования. Поскольку протонодонорной характеристикой кислоты является константа диссоциации, с ее увеличением возрастают степень протонирования мономера и скорость автоинициирования. Таким образом, наиболее активным катализатором будет кислота, характеризующаяся большей константой диссоциации и анион которой имеет наименьший потенциал ионизации.

Автоинициированная полимеризация для мономеров различной структуры во всех случаях возможна в концентрированных мономерных растворах. По-видимому, при этом образуются ассоциаты мономеров с наиболее благоприятным пространственным расположением реакционных центров. Так, например, при концентрации ДМАЭМА · БХ в водном растворе 2 моль/л на одну молекулу мономера приходится 14 молекул воды, что явно недостаточно для эффективной сolvатации ионов. В разбавленных растворах сolvатация мономера и аниона приводит к экранированию реакционных центров, исключающему возможность переноса электрона и генерирования радикалов.

Рассмотренная схема кислотного катализа позволяет объяснить высокую катализическую способность НВг при полимеризации ДМАЭМА · БХ. Галогенводородные кислоты в водных растворах диссоциированы и являются эффективными источниками ионов водорода. При этом бромид-анион с потенциалом ионизации (3.37 эВ) – более активный донор электрона по сравнению с хлорид-анионом (3.61 эВ), вследствие чего бромоводородная кислота обеспечивает катализ полимеризационного процесса при низких концентрациях. Высокая каталитическая активность бромид-анионов также установлена при полимеризации третичных солей ДМАЭМА [12].

Установлено снижение скорости полимеризации при увеличении концентрации НВг, сопровождающееся одновременным уменьшением характеристической вязкости полимера. Можно предположить, что это связано с протеканием эффективной передачи радикального центра на бромид-анион и обрывом кинетической цепи на Br^\cdot .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров М.А., Джалилов А.Т. Синтез ионогенных полимеров. Ташкент: Фан, 1978.
2. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
3. Котляревская О.О., Навроцкий В.А., Орлянский М.В., Навроцкий А.В., Новаков И.А. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 7. № 4. С. 626.
4. Курлянкина В.И., Молотков В.А., Добродумов А.В., Эйзнер Ю.Е., Денисов В.М., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 1995. Т. 341. № 3. С. 358.
5. Курлянкина В.И., Ушакова Л.И., Молотков В.А., Болдырев А.Г. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 97.
6. Казанцев О.А., Иголкин А.В., Ширшин К.В., Кузнецова Н.А., Спирина А.Н., Малышев А.П. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 3. С. 476.
7. Молотков В.А., Курлянкина В.И., Кленин С.И., Матвеева Н.А., Шишикина Г.В., Киппер А.И., Хлебосолова Е.Н., Островская Л.Д., Румянцева Н.В., Валуева С.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 6. С. 975.
8. Навроцкий А.В., Новаков И.А., Зауэр Е.А., Орлянский В.В., Навроцкий В.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 589.
9. Новаков И.А., Навроцкий А.В. // Высокомолек. соед. С. 2002. Т. 44. № 9. С. 1660.
10. Навроцкий А.В., Макеев С.М., Орлянский М.В., Навроцкий В.А., Новаков И.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 8. С. 1355.
11. Новаков И.А., Навроцкий А.В., Старовойтова Я.М., Орлянский М.В., Дрябина С.С., Шулевич Ю.В., Навроцкий В.А. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 7. С. 1200.
12. Казанцев О.А., Кузнецова Н.А., Ширшин К.В., Казаков С.А., Иголкин А.В., Малышев А.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 572.
13. Навроцкий А.В., Новаков И.А., Лотов В.В., Навроцкий В.А. // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. науч. тр. Волгоградского гос. техн. ун-та. Волгоград, 1995. С. 13.
14. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 3.
15. Самойлов В.Н., Агапитов А.П., Навроцкий В.А., Мадорская Л.Я., Логинова Н.Н., Иванчев С.С. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 12. С. 2792.
16. Чулпанов К.А., Исмаилов И., Рахматуллаев Х., Джалилов А.Т., Аскаров М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 147.
17. Исмаилова Р.И., Максумова А.С., Аскаров М.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. № 1. С. 117.
18. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
19. Памедитите В.В., Макушка Р.Ю., Баерас Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 130.
20. Калниныш К.К. Электронное возбуждение в химии. СПб.: ИВС РАН, 1998.
21. Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.

Polymerization of N,N-Dimethyl-N-benzyloxyethylmethacryloylammonium Chloride in the Presence of Water-Soluble Peroxides and Protic Acids

O. O. Kotlyarevskaya*, V. A. Navrotskii**, M. V. Orlyanskii*,
A. V. Navrotskii**, and I. A. Novakov**

*KF Research-and-Production Enterprise,
ul. Aleksandrova 100^A, Volzhskii, Volgograd oblast, 404117 Russia

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

Abstract—The polymerization of N,N-dimethyl-N-benzyloxyethylmethacryloylammonium chloride initiated by peroxides or hydrogen acids was studied. It was shown that the highest molecular mass polymers are formed when *tert*-butylperoxy-2-propanol is used as an initiator; the reaction order with respect to this initiator related to chain termination on primary radicals was found to decrease. In the case of acidic-catalytic initiation of polymerization, hydrochloric acid appeared to be a less active catalyst than hydrobromic acid. The catalytic activity of acids is determined by their ability for dissociation and monomer protonation, as well as by the electron-donor ability of an anion.