

УДК 542.952.6+678.744.322—458.22

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАТА КАЛИЯ И АКРИЛАМИДА
В ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

B. A. Каргин, Н. А. Платэ, Т. И. Патрикеева

Для изучения реакционной способности мономеров и исследования механизма реакции полимеризации одним из наиболее эффективных методов является, как известно, сополимеризация двух мономеров и изучение состава сополимера и характера распределения звеньев по цепи.

Значения относительных активностей r_1 и r_2 в условиях одного и того же механизма реакции для данной пары мономеров не зависят от внешних условий [1], поскольку химический состав сополимера определяется элементарными реакциями роста цепи. Эти положения, справедливые для гомогенной сополимеризации, могут быть использованы для эквивалентной оценки существующих величин в случае гетерогенной сополимеризации, когда изменение состава сополимеров, по сравнению с гомогенным случаем, может дать сведения об изменении характера элементарных актов в присутствии твердой поверхности.

В настоящей работе методом сополимеризации изучены особенности протекания реакции полимеризации акриловых мономеров в гетерогенных условиях, когда твердая поверхность катализатора является сорбентом для молекул мономера и заведомо ответственной за инициирование реакции. Фактически, такая система должна представлять собой своеобразную модель гетерогенного металлоорганического комплексного катализатора с той разницей, что она работает в водной среде для полярных мономеров и по радикальному механизму.

В качестве гетерогенных катализаторов были взяты не растворимые в воде неорганические перекиси и соли, способные к окислительно-восстановительным реакциям с образованием свободных радикалов, а в качестве мономеров — хорошо растворимые в воде акриламид и соли акриловой кислоты.

Экспериментальная часть

Инициаторы. В качестве нерастворимых инициаторов использовали твердую перекись магния, получавшуюся обработкой окиси магния перекисью водорода. Содержание активного кислорода в такой твердой перекиси составляло 20%. Другим инициатором служил 0,92%-ный раствор перекиси водорода в присутствии твердой окиси магния. Эта система инициирует полимеризацию с такой же эффективностью, как и перекись магния. Третьим типом инициатора была система хромат свинца (не растворим в воде) — тиосульфат натрия, работающая также по радикальному механизму. Для сравнения использовали гомогенное инициирование водными растворами перекиси водорода и хромата калия в присутствии тиосульфата, а также фотоинициирование УФ-облучением в присутствии твердого сорбента (окиси магния).

Мономеры. Акрилат калия и акриламид дважды перекристаллизовывали непосредственно перед опытом.

Методика работы. Все опыты проводили в водной среде в стеклянных ампулах с вакуумированием. Полимеризацию вели при 90° в течение 6 мин. до степени превращения 7–8%, после чего содержимое ампулы выливали в 10-кратный

избыток ацетона и промывали дополнительно ацетоном для удаления непрореагировавших мономеров. Полученный сополимер, содержащий остатки твердого инициатора, растворяли в воде и после фильтрования выделяли и промывали снова ацетоном. Состав полимера определяли по содержанию в нем элементарного азота, пользуясь методом Кельльдаля. Точность аналитического определения азота была проверена по мономерному акриламиду и полиакриламиду и составляла $\pm 0,3\%$. Для подтверждения факта образования сополимера, а не смеси двух гомополимеров, операцию по определению содержания азота проводили повторно после 5—10-кратного пересаждения продукта реакции и было показано, что состав сополимера при этом практически не изменялся.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные о сополимеризации в присутствии различных инициаторов как гомогенного, так и гетерогенного типа для акрилата калия и акриламида при их начальном соотношении 1 : 4 (по весу). Из этих данных следует, что при использовании гетерогенного инициатора

Таблица 1
Сополимеризация акрилата калия и акриламида
(1 : 4 по весу)

Инициатор	Содержание N в сополимере, %		Содержание акриламида в сополимере, вес. %
	опытные данные	среднее	
Твердая перекись магния	14,99 15,31 15,14 15,20 15,11	15,15	76
Перекись водорода в присутствии окиси магния	15,21 15,67 15,45 15,34 15,49 15,54	15,45	77,5
Редокс-система хромат свинца — тиосульфат натрия	15,05 14,95 14,92 15,04	14,99	75,4
Перекись водорода	17,20 16,72 16,99 16,81 17,26 16,60	16,93	85,5
УФ-облучение	16,35 16,60 16,28 16,37	16,40	83
Редокс-система хромат калия — тиосульфат натрия	16,97 16,12 16,80 16,67	16,89	85,6

радикального типа сополимер содержит в среднем на 10% больше звеньев акрилата, чем при гомогенной полимеризации, причем результаты хорошо согласуются между собой как для трех различных гетерогенных инициаторов, так и для трех гомогенных систем. Это обстоятельство, кстати, еще раз свидетельствует о независимости состава сополимера от типа инициатора в условиях одного и того же механизма реакции и одинаковых значений элементарных констант сополимеризации.

Для проверки предположения о роли твердой поверхности инициатора в специфической адсорбции одного из мономеров — акрилата калия — были проведены дополнительные опыты с одним из гетерогенных катализаторов — окисью магния.

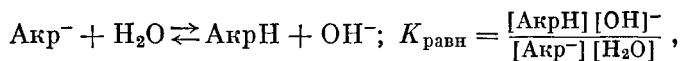
Таблица 2

Сополимеризация акрилата калия и акриламида в присутствии различных количеств инициатора

Акрилат калия, г	Акриламид, г	Перекись водорода (0,92%-ный раствор), мл	Окись магния, г	Содержание N в сополимере, %
0,4940	1,9940	1	0,0994	15,44
0,5011	2,0211	1	0,2008	14,1
0,4929	1,9926	1	0,4050	12,86
0,4941	1,9981	2	0,0904	15,12
0,4949	1,9976	4	0,3668	15,41

торов — перекисью водорода — на окиси магния. Увеличение содержания твердой окиси магния в системе при одном и том же количестве перекиси водорода должно было бы привести к еще более эффективному вхождению звеньев акрилата в сополимер. В то же время увеличение абсолютных количеств катализатора при постоянном составе и количестве мономерной смеси не должно сказываться на составе сополимера. Соответствующие данные, приведенные в табл. 2, подтверждают сказанное выше. Эти результаты свидетельствуют о том, что особенности сополимеризации в гетерогенных условиях связаны не с инициирующим действием твердой поверхности, а с ее влиянием на акт роста полимерных цепей.

Для прямой оценки сорбирующей способности окиси магния по отношению к акрилат-ионам была снята кривая изменения концентрации акрилата в растворе при контакте с этим сорбентом. Было взято по 20 мл водных растворов акрилата калия концентраций 0,5; 0,1; 0,05; 0,005; и 0,001%, к которым добавляли по 1 мл 0,92%-ной перекиси водорода и 2 г окиси магния. После встряхивания в течение 20 мин. определяли концентрацию ионов акрилата в растворе, используя щелочную реакцию водного раствора этой соли.



поскольку $K_{\text{равн}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}}$, то

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{гидр}} \cdot [\text{Акр}^-]}{[\text{Акр H}]}.$$

Увеличение равновесной концентрации $[\text{OH}^-]$ ионов в растворе акрилата калия в присутствии окиси магния может свидетельствовать только об уменьшении концентрации недиссоциированной акриловой кислоты в растворе, что вызывает более эффективный гидролиз акрилат-ионов. На основании ацидиметрического определения щелочности среды для растворов акрилата натрия различной концентрации была построена кривая зависимости убыли относительной концентрации акрилата калия от исходной концентрации (рис. 1). Для сравнения на этом же рисунке приведена аналогичная кривая для насыщенного низкомолекулярного соединения того же типа — пропионата калия. Видно, что эти кривые практически совпадают, что свидетельствует об одинаковой и довольно эффективной сорбции этих двух соединений на окиси магния.

Однаковое физическое поведение растворов солей акриловой и пропионовой кислот по отношению к окиси магния дает еще одну возможность убедиться в влиянии сорбции акрилата на состав сополимера акрилата калия и акриламида. При проведении сополимеризации этих двух моно-

меров в присутствии неполимеризующегося пропионата калия сополимер должен быть меньше обогащен акрилатом, вследствие конкурентной адсорбции пропион-ионов на поверхности инициатора, и состав сополимера

Таблица 3

Сополимеризация акрилата калия и акриламида в присутствии пропионата калия

Взято, г			Инициатор	Содержание N в сополимере, %
акрилата калия	акриламида	пропионата калия		
0,4940	1,9940	—	1 мл 0,92%-ной $H_2O_2 + 0,1$ г	15,44
0,4986	1,9965	0,5170	MgO	15,98
0,4984	1,9967	0,5181		15,83
0,4918	1,9701	1,9672		16,21
0,4920	1,9800	1,9679		16,38
0,4990	1,9985	—	1 мл 0,92%-ной H_2O_2	16,81

при увеличении содержания пропионата в системе должен приближаться к составу сополимера, полученного в гомогенных условиях. Это иллюстрируется данными табл. 3, из которых следует, что пропионат калия, по-видимому, действительно сорбируется на окиси магния, вытесняя акрилат с поверхности последней, что сказывается на составе сополимера.

Таким образом, совокупность приведенных данных позволяет заключить, что твердый сорбент, являющийся одновременно инициатором полимеризации (в случае окиси магния на ее поверхности происходит, очевидно, распад перекиси водорода), оказывает определенное влияние на состав сополимера по сравнению с гомогенной сополимеризацией. Для формальной количественной оценки степени этого влияния нами были определены значения относительных активностей акрилата калия и акриламида r_1 и r_2 при их сополимеризации как в гетерогенных, так и в гомогенных условиях. Для определения констант сополимеризации использовали метод «пересечения» Майо и Льюиса [1, 2]. В этом случае уравнение состава сополимера выглядит в виде:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right].$$

Результаты этого определения приведены на рис. 2, откуда следует, что в случае гетерогенной сополимеризации r_1 и r_2 имеют величины соответственно 1,35 и 0,78, а в случае гомогенного процесса — 0,84 и 1,4 (индекс 1 относится к акрилату калия, а индекс 2 — к акриламиду).

В последнее время в литературе появился ряд работ, в которых отмечалось изменение состава сополимера по сравнению с классической радикальной статистической сополимеризацией при прививке смеси мономеров на пленки полиэтилена и тефлона [3], а также при сополимеризации в при-

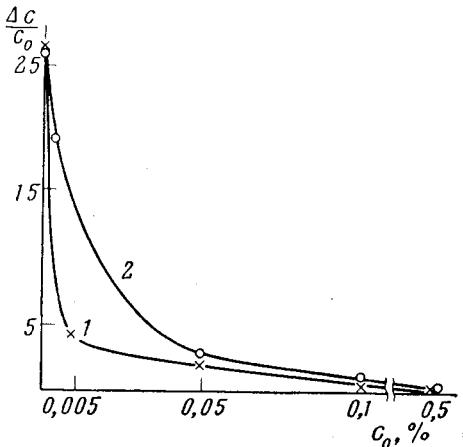


Рис. 1. Адсорбция акрилата и пропионата калия на окиси магния:

1 — акрилат калия, 2 — пропионат калия,
 c_0 — концентрация соли

существии нерастворителя. Однако в этих случаях, как было показано самими авторами, причиной кажущегося изменения величин r_1 и r_2 является несовпадение макроконцентрации мономеров в объеме с микроконцентрацией их вблизи инициирующих центров вследствие разной сольватации каждым из мономеров гетерогенной поверхности. Введение соответствующих поправок должно снимать это противоречие. Представляло интерес исследовать с этой точки зрения интересующую нас систему. Если изменение состава сополимера, полученного в гетерогенных условиях, по сравнению с таковыми при гомогенной сополимеризации связано не только с изменением мономерного состава вблизи инициирующих радикалов за счет предпочтительной адсорбции одного из мономеров (акрилата калия), но и с изменением констант элементарных реакций, то при одном и том же среднем химическом составе сополимеры гетерогенного и гомогенного происхождения должны отличаться друг от друга характером распределения звеньев по цепи, т. е. микроструктурой.

Для проверки этого предположения реакцией как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях были получены сополимеры с содержанием азота 15,15%, т. е. отвечающие среднему составу 24% акрилата калия и 76% акриламида. Солевые группировки в цепях этих сополимеров обработкой раствором соляной кислоты были превращены в карбок-

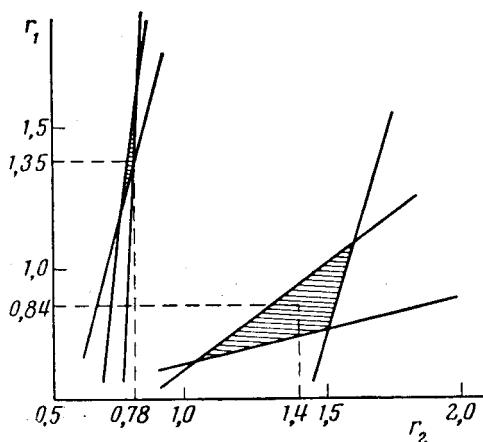


Рис. 2. Относительные реакционные способности акрилата калия и акриламида в гомогенной и гетерогенной полимеризации с содержанием азота 15,15%, т. е. отвечающие среднему составу 24% акрилата калия и 76% акриламида. Солевые группировки в цепях этих сополимеров обработкой раствором соляной кислоты были превращены в карбок-

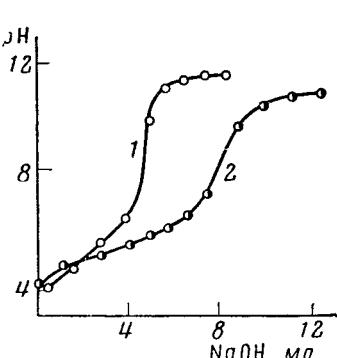


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования омыленных сополимеров акрилата калия и акриламида одного и того же состава, полученных в гетерогенных (1) и гомогенных (2) условиях

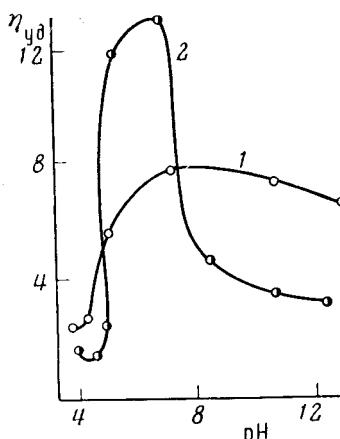


Рис. 4. Изменение относительной вязкости растворов омыленных сополимеров акрилата калия и акриламида, полученных в гетерогенных (1) и гомогенных (2) условиях

сильные и образцы были подвергнуты очистке от посторонних ионов спачала простым диализом, а затем и электродиализом в пятикамерном электродиализаторе до постоянного значения тока в 10 мА. Полученные сополимеры акриламида и акриловой кислоты подвергали потенциометриче-

скому титрованию. Из кривых титрования, приведенных на рис. 3, следует, что логарифм констант диссоциации (pK) кислот на основе сополимеров, полученных в разных условиях сополимеризации, имеют разную величину. При гетерогенной сополимеризации значение pK составляет 4,4597, а при гомогенной 4,2760, так что ΔpK равно 0,1837.

Меньшее значение константы диссоциации карбоксильной группы при одинаковом среднем химическом составе сополимера может свидетельствовать о блочном строении его цепей в условиях гетерогенной сополимеризации и, во всяком случае, о неодинаковой микроструктуре цепей.

К аналогичным выводам о различной микроструктуре цепей сополимеров, полученных в гомогенных и гетерогенных условиях, можно прийти, если рассматривать кривые удельной вязкости растворов обоих типов сополимеров (при одинаковом составе) от pH среды (рис. 4).

Таким образом, при полимеризации в присутствии твердого катализатора, являющегося одновременно сорбентом и источником инициирующих радикалов, твердая поверхность может играть регулирующую роль в элементарных реакциях роста и способствовать преимущественному вхождению в цепь одного из мономеров, более склонного к адсорбции на поверхности. В случае системы акрилат калия — акриламид таким мономером является акрилат калия и это приводит не только к его преобладанию в цепи, но и к иному характеру распределения звеньев. Изложенные представления могут иметь, по-видимому, общий характер для других моделей гетерогенных катализаторов как при сополимеризации, так и при гомополимеризации.

Выводы

1. При изучении особенностей полимеризации акриловых мономеров в гетерогенных условиях показано, что твердая поверхность катализатора, адсорбирующая молекулы мономера и инициирующая процесс полимеризации, оказывает регулирующее влияние на элементарные реакции роста цепи.

2. При сополимеризации акрилата калия и акриламида в гомогенных и гетерогенных условиях изменяются эквивалентные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 , что приводит к получению сополимеров различного химического состава из одной и той же смеси мономеров.

3. Регулирующее действие гетерогенного катализатора приводит к образованию сополимеров, обладающих иной микроструктурой цепей, чем сополимеры того же химического состава, но полученные в гомогенных условиях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А л ф р е й, Дж. Б о р е р, Г. М а р к, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
- F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
- G. Odian, G. Acker, A. Rossi, J. Polymer Sci., 57, 661, 1962.

COPOLYMERIZATION OF POTASSIUM ACRYLATE AND ACRYLAMIDE UNDER HETEROGENEOUS CONDITIONS *V. A. Kargin, N. A. Platé, T. I. Patrikeeva*

Summary

The copolymerization of potassium acrylate and acrylamide in aqueous solutions induced by an insoluble radical initiator has been investigated. It has been shown that the solid surface of the initiator, adsorbing a monomer molecule, exerts a regulating effect on the elementary act of the chain growth reaction, leading to copolymers enriched in the acrylate component as compared with the homogeneous polymerization of a monomer mixture of the same composition. The regulating effect of the heterogeneous catalyst also leads to the formation of copolymers possessing another microstructure of the chain than copolymers of the same chemical composition but obtained under homogeneous conditions.