

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кузнецов, Л. А. Богоявленская, Высокомолек. соед., 7, 259, 1965.
2. А. Я. Дринберг, Е. А. Волынская, М. Ф. Фундильер, Ж. прикл. химии, 32, 2075, 1959.
3. А. В. Рябов, Н. И. Славицкая, Ю. Д. Семчиков, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
4. В. А. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.

УДК 66.095.26:678.744

ГЕТЕРОГЕННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТ С МЕТИЛМЕТАКАРИЛАТОМ

Н. И. Славицкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов

В настоящее время не существует детальной схемы гетерогенной радикальной сополимеризации. Некоторые исследователи отмечали [1—4], что при сополимеризации в гетерогенных условиях состав сополимера и относительные активности мономеров отличаются от наблюдающихся при гомогенной сополимеризации тех же мономеров. Но поскольку число изученных систем невелико, трудно судить, насколько наблюдаемые отклонения носят общий характер. В связи с этим было бы весьма желательным изучение большего числа систем, сополимеризующихся в гетерогенных условиях. С этой целью нами проведено исследование гетерогенной сополимеризации метилметакрилата с акриловой и метакриловой кислотами, результаты которого изложены ниже.

Экспериментальная часть

Акриловую кислоту (АК) очищали вымораживанием с последующей двукратной вакуумной перегонкой; n_D^{20} 1,4220, т. кип. 52°/20 мм.

Метакриловую кислоту (МАК) сушили хлористым кальцием и дважды разгоняли в вакууме; n_D^{20} 1,4316, т. кип. 72°/20 мм.

Метилметакрилат (ММА) сушили пятиокисью фосфора и разгоняли на ректификационной колонке; n_D^{20} 1,413, т. кип. 100°.

Гидрированные аналоги применяемых мономеров — пропионовую, изомасляную кислоты и метиловый эфир изомасляной кислоты очищали фракционной перегонкой. Используемый в качестве осадителя циклогексан сушили и перегоняли над металлическим натрием.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах до 5—10%-ного превращения. При изучении влияния температуры на состав сополимера мономерные смеси предварительно освобождали от кислорода воздуха. В качестве инициаторов использовали перекись бензоила (ПБ) и дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК). Очистку и анализ сополимеров проводили по методике, описанной ранее [5].

Результаты

Детальное изучение влияния среды на состав сополимера в гетерогенных условиях проводилось нами при сополимеризации смесей 75 мол. % MMA — 25 мол. % MAK, 75 мол. % MMA — 25 мол. % AK. На рис. 1 приведена зависимость состава сополимера, образующегося из этих смесей, от разбавления их циклогексаном. Отношение исходных концентраций мономеров во всех случаях оставалось постоянным. Учитывая последнее обстоятельство, невозможно объяснить с точки зрения теории радикальной сополимеризации наблюдаемое увеличение содержания непредельных кислот в сополимере при разбавлении исходных мономерных смесей циклогексаном. Однако учитывая особенности гетерогенной полимеризации, можно допустить, что в зоне реакции макрорадикала отношение концент-

раций мономеров отличается от того, что существует в жидкой фазе [6]. Одной из причин этого может явиться преимущественная адсорбция одного из мономеров на границе раздела фаз. Чтобы выявить относительное участие каждого из сомономеров в формировании адсорбционного слоя, мы изучили влияние добавок гидрированных мономеров на состав сополимера. В качестве гидрированных мономеров АК, МАК и ММА применяли пропионовую и изомасляную кислоты и метиловый эфир изомасляной кислоты. Нами также было изучено влияние добавок ацетона, являющегося

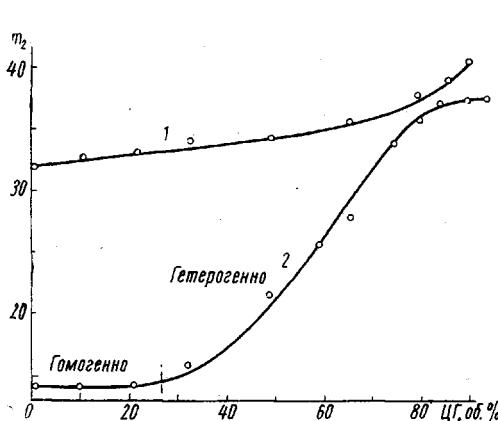


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от разбавления исходных смесей 75 мол.% MMA — 25 мол.% MAK (1) и 75 мол.% MMA — 25 мол.% АК (2) циклогексаном (ЦГ) 55°, (ПВ) = $2,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л, m_2 — моль% АК или MAK соответственно

Рис. 2. Влияние добавок на состав сополимера, полученного из смесей 75% MMA — 25% MAK в 3 объемах осадителя (1, 2) и 75% MMA — 25% АК в 2 объемах осадителя (3, 4, 5).

55°, (ПВ) = $2,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л, объем мономеров 15 мл. Добавки: 1, 3 — метиловый эфир изомасляной кислоты; 2 — изомасляная кислота; 4 — ацетон; 5 — пропионовая кислота

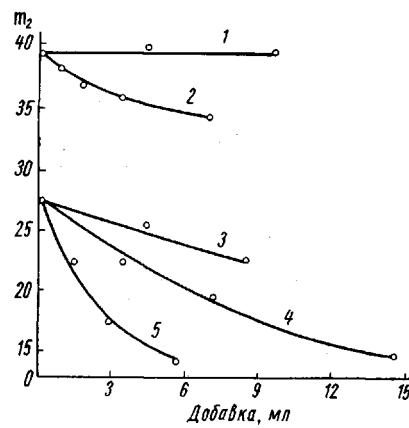


Рис. 2

растворителем для обоих сополимеров. При введении добавок часть осадителя замещалась на соответствующий объем добавки. Суммарная концентрация мономеров при этом не изменялась.

Результаты по влиянию добавок на состав сополимера приведены на рис. 2. Введение пропионовой и изомасляной кислот приводит к резкому уменьшению содержания АК и MAK в сополимерах, что, очевидно, объясняется вытеснением непредельных кислот предельными из адсорбционного слоя. Добавки метилового эфира изомасляной кислоты ни в одном из случаев не приводят к уменьшению содержания MMA в сополимере, что свидетельствует об отсутствии последнего в адсорбционном слое. Однако в системе MMA — АК эфир вызывает повышение содержания MMA в сополимере. Подобный же эффект вызывают добавки ацетона, являющегося растворителем сополимера. По нашему мнению, это объясняется тем, что рассматриваемые добавки, приводя к набуханию сополимера, облегчают диффузию мономеров внутрь твердой фазы, где имеет место полимеризация по законам гомогенной сополимеризации, для которой характерно обогащение сополимера MMA. О возможности диффузии MMA и АК внутрь полимерной фазы свидетельствует то обстоятельство, что при сополимеризации в массе сополимер MMA — АК растворим в мономерной смеси, тогда как сополимер MMA — MAK — нерастворим. Из приведенных данных можно сделать вывод, что в системе MMA — MAK в основном имеет место гетерофазная полимеризация, тогда как для системы MMA — АК возможна как гетерофазная, так и внутрифазная.

Для системы ММА — МАК отношение концентраций мономеров в зоне реакции макрорадикала, адсорбированного на границе раздела, можно записать

$$\frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{[M_2^0]}{[M_1^0]} + \frac{\Delta [M_2]}{[M_1^0]}, \quad (1)$$

где $[M_2^0]$, $[M_1^0]$ — исходные концентрации МАК и ММА; $\Delta [M_2]$ — эффективное увеличение концентрации МАК в зоне реакции макрорадикала за счет адсорбции.

Поскольку известно, что даже в разбавленных растворах карбоновые кислоты полностью димеризованы, то можно положить, что в исследованной нами области концентраций адсорбция МАК имеет предельное значение, т. е. $\Delta [M_2] = \text{const}$. Исходя из этого, можно указать одну из причин,

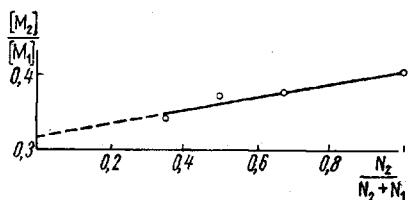


Рис. 3

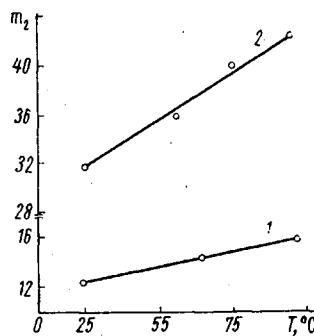


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\frac{[M_2]}{[M_1]} = f\left(\frac{N_2}{N_2 + N_1}\right)$ при сополимеризации ММА + МАК в присутствии изомасляной кислоты

Рис. 4. Зависимость состава сополимера, полученного из смеси 75% MMA — 25% АК в массе (1) и в 9 объемах циклогексана (2) от температуры

(ПБ) = $5,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, (ППК) = $4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (25°); ш2 — моль % АК

приводящих к зависимости состава сополимера от разбавления исходной мономерной смеси при гетерогенной сополимеризации. С разбавлением мономерной смеси первый член уравнения (1) остается постоянным, в то время как второй член увеличивается ($\Delta [M_2] = \text{const}$). Следовательно, отношение $[M_2] / [M_1]$ постоянно увеличивается с разбавлением, что приводит к обогащению сополимера МАК.

При сополимеризации в присутствии предельных кислот выражение (1) преобразуется в

$$\frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{[M_2^0]}{[M_1^0]} + \frac{\Delta [M_2]}{[M_1^0]} \cdot \frac{N_2}{N_2 + N_1}, \quad (2)$$

где N_2 , N_1 — число молей непредельных и предельных кислот.

Мы рассчитали отношение $[M_2] / [M_1]$ графически, определяя из кривой состава сополимера ММА — МАК в массе [5] концентрации мономерных смесей, соответствующие составам сополимеров, приведенным на рис. 2, кривая 2. При этом мы исходили из того, что константы элементарных реакций роста цепи при гетерогенной сополимеризации не изменяются. Полученная зависимость $\frac{[M_2]}{[M_1]} = f\left(\frac{N_2}{N_2 + N_1}\right)$ изображена на

рис. 3. Она является прямолинейной, как и следует из уравнения (2). По оси ординат отсекается отрезок, равный 0,315. Из уравнения (2) следует, что этот отрезок должен быть равен $[M_2^0] / [M_1^0] = 0,25 / 0,75 = 0,33$.

Нами найдено, что при гетерогенной сополимеризации в среде осадителя в системе ММА — АК изменение температуры оказывает большее влияние на состав сополимера, чем при гомогенной сополимеризации в массе той же пары. Соответствующие данные приведены на рис. 4.

Выводы

1. Исследована гетерогенная бинарная сополимеризация метилметакрилата с акриловой и метакриловой кислотами.
2. Найдено для обеих систем, что состав сополимера зависит от суммарной концентрации мономеров. Для системы метилметакрилат — акриловая кислота отмечена зависимость состава от температуры сополимеризации.
3. Изучено влияние добавок гидрированных мономеров на состав сополимера. По полученным данным сделан вывод о наличии адсорбции непредельных кислот на границе раздела фаз.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском госуниверситете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
4 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Т. И. Патрикеева, Высокомолек. соед., 6, 11, 1964.
2. J. Brandrup, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 133, 1961.
3. J. Brandrup, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 208, 1961.
4. Z. Jumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славинская, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.

УДК 66.095.26:678.55

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*А. А. Панасенко, И. М. Паписов, В. П. Зубов,
В. А. Кабанов*

Одним из наименее изученных вопросов в теории твердофазной полимеризации является вопрос о механизме элементарного акта роста цепи. Большинство классических методов, используемых для исследования механизма полимеризации в жидкой фазе, не позволяют делать однозначные выводы о природе активных центров, ведущих полимеризацию в твердой фазе.

Несколько лет назад нами был разработан метод полимеризации в твердой фазе путем совместной вакуумной конденсации паров мономера и возбудителя на охлажденную поверхность, оказавшийся полезным для изучения особенностей полимеризации мономеров ниже температуры плавления [1—3].

В данной работе этот метод в комбинации с методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и ЭПР был применен для изучения природы активных центров полимеризации в твердой фазе на примере системы ацетальдегид — магний или натрий (разработанные методики будут описаны в последующих публикациях). Известно, что полимеризация кристалличе-