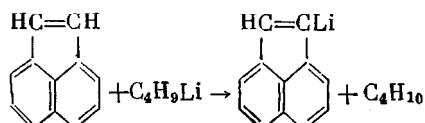


тать, что Li замещает водород непосредственно у двойной связи:



Выводы

1. Исследована зависимость начальных скоростей сополимеризации бутадиена и изопрена с 2,4-диметилстирилом в углеводородных растворителях в широком интервале соотношений мономеров. Определены константы сополимеризации для указанных мономеров.

2. Показано, что стирильный анион не оказывает влияния на структуру следующего за ним бутадиенового звена.

3. Показано, что ингибирующее действие небольших добавок аценафтилена на процесс полимеризации бутадиена связано с металлированием аценафтилена бутиллитием.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Высокомолек. соед., **2**, 365, 1960.
2. А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Высокомолек. соед., **3**, 1482, 1961.
3. D. I. Kelley, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1597, 1959.
4. А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырков, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **1**, 443, 1959.
5. H. Gilman, W. Landham, E. Moore, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2327, 1940.
6. H. Gilman, F. K. Cartledge, S. Y. Synn, J. Organ. Chem., **1**, 8, 1963.
7. I. Kuntz, J. Polymer Sci., **54**, 569, 1961.
8. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 1082, 1960.
9. M. Morton, F. R. Ellis, J. Polymer Sci., **61**, 25, 1962.
10. А. Х. Багдасарьян, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **174**, 587, 1967.
11. H. L. Hsih, J. Polymer Sci., **A3**, 153, 1965.

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В. Г. Нехорошев, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин

В последние годы внимание многих исследователей привлекает изучение твердофазной полимеризации ряда мономеров в бинарных системах. Особенно интересные эффекты были обнаружены в системах, образующих эвтектику: высокая скорость полимеризации и образование полимера иного молекулярного веса по сравнению с полимеризацией мономера без добавки. Представляло интерес исследовать полимеризацию мономера в системе, вторым компонентом которой является вода. Известно из отдельных работ, что присутствие кристаллов льда способно значительно влиять на скорость некоторых химических реакций в твердом состоянии [1—4].

В данной работе изучены закономерности радиационной полимеризации акриламида в присутствии воды в твердом состоянии.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В работе был использован импортный акриламид высокой чистоты, который перед опытом возгоняли в вакууме при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм сначала при 100° и затем при 70° ; температура плавления очищенного акриламида 84.5° . Воду очищали двойной перегонкой в присутствии щелочного раствора перманганата калия. Вода была свободна от следов органики, CO_2 и солей, ее со-противление по переменному току равно $1 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$ ом.

Методика. Реакционную смесь в количестве 1–4 г помещали в тонкостенные ампулы, которые на вакуумной установке откачивали в течение 3 час. при -196° и давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм, после чего отпайивали.

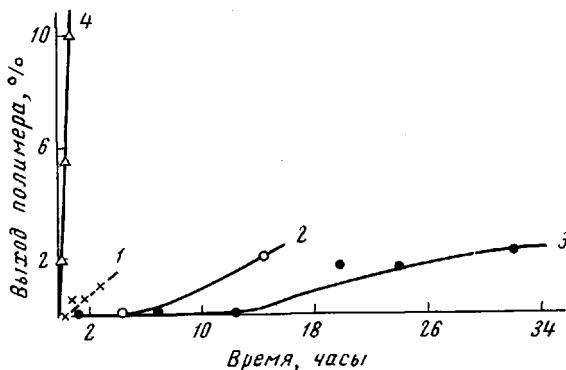


Рис. 1. Кинетика полимеризации чистого акриламида (1–3) и акриламида в присутствии 31,5 мол.% воды (4) при -21 (1, 3) и -78° (2, 4). Мощность дозы (р/сек): 1, 2, 4 — 860; 3 — 28,8

Непосредственно перед облучением содержимое ампул плавили и при быстром вращении ампул кристаллизовали смесь со скоростью $2-3^\circ$ /мин. в виде слоя толщиной 1–2 мм на стенке реакционного сосуда. Специальные опыты показали, что такая методика обеспечивает полную воспроизводимость опытов.

Перед облучением ампулы выдерживали в течение 30 мин. при температуре опыта.

Облучение проводили на кобальтовом источнике К-20 000 и К-120 000 при мощности дозы ~ 30 и 860 р/сек соответственно. Терmostатирование реакционных ампул во время облучения осуществляли погружением их в сосуд с соответствующей температурой, которая принималась за температуру опыта.

Выделение полимера из реакционной смеси проводили в условиях, полностью исключающих пост-полимеризацию. Для растворения непрореагированного мономера и воды в реакционную ампулу вводили жидкий аммиак с добавкой *n*-бензохинона в качестве ингибитора. Специальными опытами было установлено, что бензохинон полностью ингибирует полимеризацию акриламида в присутствии воды в жидким аммиаке при -78° . При полимеризации при температурах -78° и ниже выделение полимера из реакционной смеси производили при -78° . В случае полимеризации при более высокой температуре полимер выделяли при температуре на 20° ниже температуры опыта.

После растворения непрореагированного мономера в жидким аммиаке в присутствии бензохинона реакционную смесь дважды обрабатывали этиловым спиртом с ингибитором, фильтровали, и выделенный полимер доводили до постоянного веса в вакууме. На всех рисунках, иллюстрирующих экспериментальные данные, приведены средние значения выхода полимера из 2–4 параллельных опытов.

Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически в водном растворе при 30° и рассчитывали по формуле $[\eta] = 6.8 \cdot 10^{-4} M_n^{0.66}$ [5].

Результаты и обсуждение

Для выяснения фазового состояния системы акриламид — вода был проведен дифференциально-термический анализ, который показал, что акриламид с водой образует эвтектическую смесь с температурой эвтектики -10° и содержанием акриламида 12 мол. % (36 вес. %). Установлено, что фазовые переходы ниже точки плавления эвтектического состава отсутствуют вплоть до -196° .

Была изучена полимеризация акриламида в присутствии воды под действием γ -лучей при различных составах исходной смеси в интервале температур -21 — -196° .

Акриламид при температурах -21° и ниже в отсутствие воды полимеризуется с ничтожно малой скоростью и значительным индукционным периодом (рис. 1, кривые 1—3). По-видимому, с этим связано ошибочное утверждение некоторых авторов о невозможности полимеризации акриламида при температурах ниже -15° [6, 7].

Введение в систему воды приводит к исчезновению индукционного периода и резкому возрастанию скорости полимеризации акриламида при низких температурах (рис. 1, кривая 4).

Радиационная полимеризация акриламида в присутствии кристаллов льда при -21° идет с большой скоростью без запределивания выхода по-

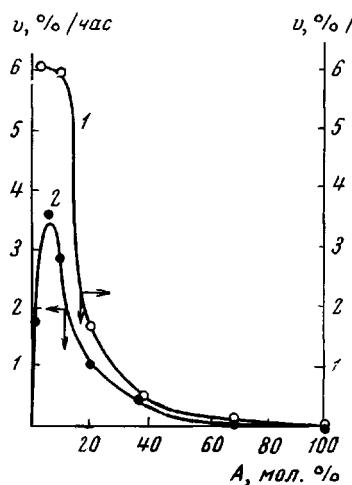


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (v) от исходного состава при полимеризации в системе акриламид — вода при -21 (1) и -78° (2) (860 р/сек). A — Содержание акриламида

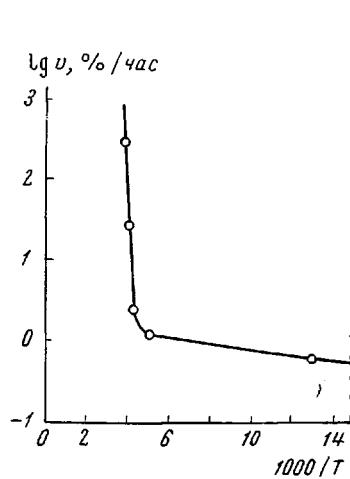


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации акриламида (20 мол. %) в системе акриламид — вода от обратной температуры (860 р/сек)

лимера. В этом случае практически не наблюдается ускорения процесса во времени, характерного для полимеризации акриламида при обычных температурах [6, 7]. При -78° полимеризация в системе акриламид — вода протекает с незначительным увеличением скорости процесса в ходе реакции. Молекулярные веса образующихся полимеров при -21 и -78° равны 200 000 — 300 000.

Из рис. 2 следует, что скорость полимеризации акриламида в присутствии кристаллов льда сильно меняется с изменением состава исходной системы. При -21° скорость процесса* возрастает с повышением содержания воды в исходной смеси по крайней мере до 90 мол. %, а при дальнейшем увеличении количества воды до 98 мол. % существенно не меняется. Кривая, описывающая зависимость скорости полимеризации от состава исходной смеси при -78° , проходит через максимум при содержании акриламида 6 мол. % (рис. 2).

Данные о влиянии температуры на скорость полимеризации в бинарной системе акриламид — вода приведены на рис. 3. В этом случае скорость рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых, полу-

* Скорости рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых.

ченных для различных температур при полимеризации в системе, содержащей 20 мол. % акриламида.

Из рис. 3 видно, что в области температур $-21 - -60^\circ$ скорость реакции резко уменьшается с понижением температуры. В этом интервале температур общая энергия активации процесса полимеризации составляет 18 ккал/мол. При дальнейшем понижении температуры скорость полимеризации меняется незначительно и энергия активации этого процесса в области температур $-78 - -196^\circ$ близка к нулю. Столь большая разница в величине энергии активации, по-видимому, связана с изменением механизма процесса полимеризации при понижении температуры.

Рассмотрение экспериментальных результатов, полученных в данной работе, указывает на существенную роль воды в процессе твердофазной полимеризации акриламида в бинарной системе акриламид — вода.

На рис. 4 представлены данные о зависимости скорости полимеризации акриламида, отнесенной к мольной доле эвтектики, от состава исходной смеси акриламид — вода. Из этих данных видно, что в области исходных составов, где имеется избыток кристаллов акриламида (область *a*) по сравнению с эвтектической точкой, скорость процесса при обеих исследованных температурах (-21 и -78°) в пределах ошибки измерений не зависит от состава исходной смеси. В области *b*, где имеется избыток кристаллов воды, для исследованных составов при -21° скорость также не меняется при изменении соотношения компонентов в исходной системе. При -78° такого постоянства скорости в этой области не наблюдается. Постоянство скоростей полимеризации, приходящихся на моль эвтектической смеси, в области *a* при -78 и -21° и в области *b* при -21° указывает, что процесс твердофазной полимеризации акриламида в присутствии кристаллов воды определяется количеством эвтектики в системе и, по-видимому, протекает главным образом на поверхности раздела эвтектических кристаллов воды и акриламида.

Это предположение достаточно хорошо согласуется с имеющимися для ряда систем данными о существенно большей подвижности молекул на поверхности твердого тела по сравнению с объемом, что и приводит к значительному увеличению скорости химических реакций [1—4,8]. В частности, в работе [8] была рассмотрена кинетическая модель твердофазной полимеризации, согласно которой реакция полимеризации в реальном кристалле протекает в протяженных дефектах типа дислокаций и на поверхности кристаллитов, где скорость самодиффузии неизмеримо больше, чем в объеме.

Можно предположить, что и в нашем случае скорость реакции на поверхности эвтектических кристаллов акриламида будет выше вследствие большой дефектности кристаллов акриламида и воды в эвтектике.

При рассмотрении процесса, протекающего в бинарных системах на поверхности раздела кристалл — кристалл, нельзя исключить также влияние химической природы неполимеризующейся добавки.

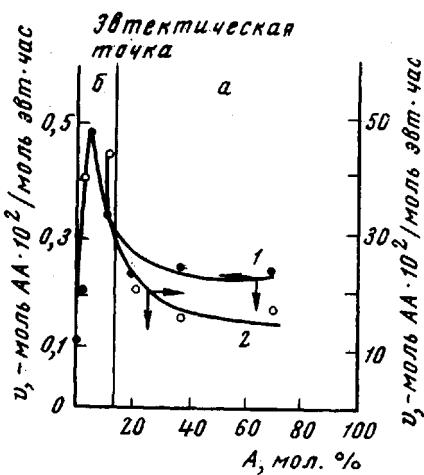


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации (v) акриламида (AA), отнесенной к мольной доле эвтектики, от состава исходной смеси в системе акриламид — вода при -21 (2) и -78° (1) (860 р/сек). A — Содержание акриламида

Следует обратить внимание, что скорость полимеризации акриламида при температурах ниже -15° в бинарной системе акриламид — карбамид [9], дающей эвтектику, несравненно мала по сравнению с полимеризацией в системе акриламид — вода.

В пользу представления о значительной роли природы поверхности говорят также наши данные об увеличении скорости полимеризации в области исходных составов, где имеется избыток кристаллов воды, по сравнению с реакцией, протекающей в присутствии избытка кристаллов акриламида (рис. 4). Уменьшение скорости реакции при -78° при очень малом содержании акриламида в исходной смеси (2,8 мол. % и ниже) обусловлено, вероятно, тем, что большая доля эвтектических кристаллов акриламида оказывается в поле менее дефектных неэвтектических кристаллов воды.

Ускоряющее влияние воды на протекание реакции полимеризации акриламида проявляется также в том, что при -21° , по нашим данным, резко возрастает G инициирования при увеличении количества воды в системе (от $2 \cdot 10^{-3}$ до $60 \cdot 10^{-3}$ при увеличении содержания воды от 30 до 97 мол. %).

Выводы

1. Впервые показана полимеризация акриламида в присутствии воды при -21 — -196° в условиях облучения.

2. Скорость полимеризации в системе акриламид — вода резко возрастает при увеличении количества воды в исходной смеси, достигая максимума в области содержания акриламида около 6 мол. %.

3. Энергия активации процесса полимеризации в системе акриламид — вода для состава, близкого к эвтектическому, составляет 18 ккал/моль в области температур -20 — -60° , а для температур ниже -60° энергия активации близка к нулю.

4. Впервые обнаружена зависимость скорости полимеризации в эвтектическом составе от природы неэвтектических кристаллов одного из компонентов.

5. Высказана идея о том, что низкотемпературная полимеризация акриламида в присутствии воды протекает на поверхности раздела эвтектических кристаллов мономера и воды, что обусловлено более высокой дефектностью эвтектических кристаллов обоих компонентов, а также специфическим влиянием воды.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
6 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. N. H. Grant, D. E. Clark, A. E. Alburg, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 4476, 1961.
2. A. R. Butler, T. C. Bruice, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 313, 1964.
3. A. R. Butler, T. C. Bruice, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 4104, 1964.
4. W. Prusoff, Biochim. Biophys. Acta, **68**, 302, 1963.
5. E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. MacMaugham, Trans. Faraday Soc., **53**, 489, 1957.
6. G. Adler, B. Baysal, D. Ballantine, P. Colombo, J. Polymer Sci., **44**, 117, 1960.
7. A. Chapiro, M. Zumer, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1965, 947.
8. F. И. Финкельштейн, Диссертация, 1968.
9. L. Kiss, S. Grell, B. Berkaszzi, Труды 2-ой конференции по радиационной химии в Тихани, 1966.