

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1970

УДК 66.095.26:678.744-13

РОЛЬ СРЕДЫ ПРИ ГОМОГЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

A. B. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая

Сополимеризация метакриловой кислоты с винильными мономерами в среде растворителей, способных к образованию водородных связей, явилась моделью, на которой была показана принципиальная возможность регулирования состава сополимеров и величин относительных активностей [1]. Со времени опубликования нами первой работы появился ряд новых сообщений, где показано, что аналогичным образом среда влияет на сополимеризацию акриловой кислоты [2, 3], а также расширен круг растворителей, оказывающих влияние на активность метакриловой или акриловой кислот при сополимеризации [4]. В данной работе мы обобщаем результаты, полученные в нашей лаборатории по сополимеризации акриловой и метакриловой кислот в среде специфически сольватирующих растворителей, а также приводим сведения о возможностях получения сополимеров этих кислот с другими мономерами, однородных по составу на любых стадиях завершения реакции. Ранее об этом методе сообщалось на Всесоюзном научно-техническом совещании «Развитие научно-исследовательских работ в области акрилатов» в 1965 г.

Экспериментальная часть

Метакриловую кислоту (МАК), акриловую кислоту (АК) вымораживали для удаления воды, затем очищали двукратной фракционной перегонкой в вакууме. Собирали фракции: МАК — т. кип. $72^{\circ}/20 \text{ мм}$, $n_{D}^{20} 1,4316$; АК — т. кип. $52^{\circ}/20 \text{ мм}$, $n_{D}^{20} 1,4220$.

Метилметакрилат (ММА) сушили гидридом кальция и очищали фракционной перегонкой в атмосфере азота при нормальном давлении; т. кип. 100° , $n_{D}^{20} 1,413$.

Метилакрилат (МА) сушили хлористым кальцием, перегоняли над гидридом кальция; т. кип. 80° , $n_{D}^{20} 1,3984$.

Стирол (СТ) сушили пятиокисью фосфора и очищали двукратной вакуумной фракционной перегонкой; т. кип. $45^{\circ}/20 \text{ мм}$, $n_{D}^{20} 1,5462$.

Диметилформамид (ДМФА) сушили едким кали и очищали вакуумной перегонкой; т. кип. $41^{\circ}/20 \text{ мм}$.

Прочие реагенты, применяющиеся при проведении экспериментов, сушили и очищали в соответствии со стандартными методиками препаративной органической химии; их показатели не отличались от табличных. Сополимеризацию смесей, освобожденных от кислорода воздуха, проводили при $25-75^{\circ}$ в специальных ампулах-дилатометрах. При сополимеризации MMA — MAK исходные смеси, содержащие значительные количества МАК, полимеризовались гетерофазно. В среде же нами применяемых растворителей сополимеризация протекала гомогенно. В качестве инициаторов были использованы перекись бензоила (ПБ) и дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦК), предварительно очищенные перекристаллизацией. Сополимеризацию проводили до 5—7%-ного превращения. Затем сополимер осаждали, очищали трехкратным переосаждением и доводили до постоянного веса в вакууме при 55° . Анализ сополимеров проводили титрованием карбоксильных групп либо спиртовым раствором щелочи в присутствии тимолфталеина, либо кондуктометрическим методом. Данные кондуктометрического титрования и титрования в присутствии тимолфталеина хорошо согласуются. Электропроводность растворов определяли на установке, собранной по схеме моста, питаемого от генератора ЗГ-10 с частотой 100 гц. В качестве регистрирующего прибора применяли осциллограф.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены данные о влиянии различных растворителей на состав сополимеров, полученных из мономерных смесей MMA — MAK, СТ — MAK. В подписях к этим и всем последующим рисункам состав мономерных смесей и сополимеров выражен в мольных долях: M_2 —

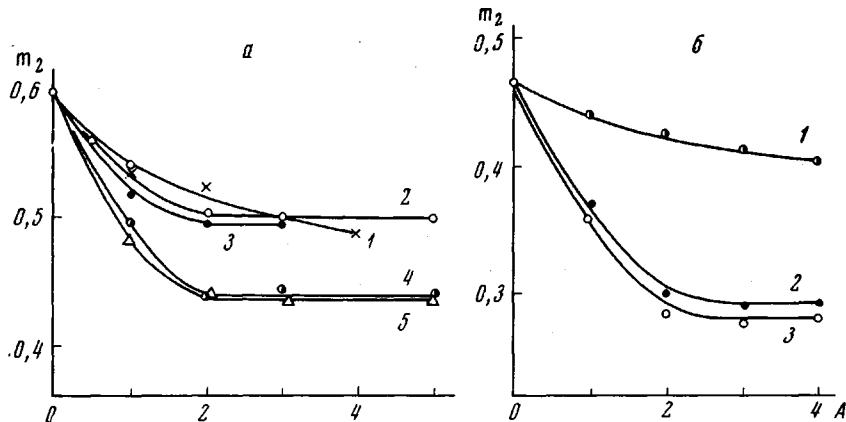


Рис. 1. Зависимость состава сополимера, полученного из эквимолекулярной смеси MMA — MAK (a) и смеси 0,67 СТ — 0,33 MAK (b), от добавок растворителей; 45°, [ПБ] = 0,0082 моль/л. m_2 — Мольная доля MAK в сополимере, A — мольное отношение растворитель : MAK

a: 1 — диоксан, 2 — этиленгликоль, 3 — этанол, 4 — ДМФА, 5 — пиридин;

b: 1 — ацетон, 2 — пиридин, 3 — ДМФА

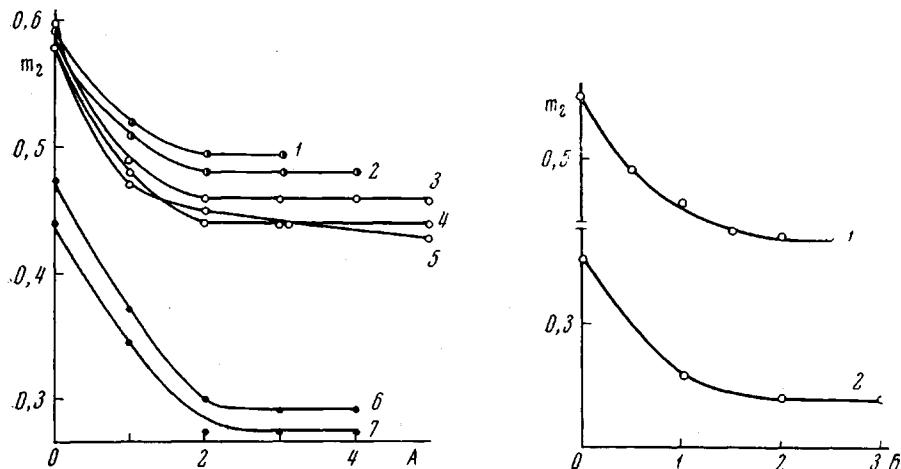


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава сополимера от количества растворителя при разных температурах:

1—5 — 0,5 MMA — 0,5 MAK; 1 — этанол, [ПБ] = 0,0206 моль/л, 45°; 2 — этанол, [ПБ] = 0,0041 моль/л, 75°; 3 — ДМФА, [ДМФА] = 0,0175 моль/л, 25°; 4 — ДМФА, [ПБ] = 0,0206 моль/л, 45°; 5 — ДМФА, [ПБ] = 0,0041 моль/л, 75°; 6 — 0,67 СТ — 0,33 MAK, пиридин, [ПБ] = 0,0206 моль/л, 45°; 7 — 0,67 СТ — 0,33 MAK, пиридин, [ПБ] = 0,002 моль/л, 90°; m_2 — мольная доля MAK в сополимере, A — мольное отношение растворитель : MAK

Рис. 3. Зависимость состава сополимера, полученного из смесей 0,5 MA — 0,5 AK (1); 0,75 СТ — 0,25 AK (2) от содержания ДМФА; 55°, [ПБ] = 0,0082 моль/л; m_2 — мольная доля AK в сополимере, B — мольное отношение ДМФА : AK

мольная доля AK, MAK в мономерной смеси, m_2 — мольная доля AK, MAK в сополимере, N — число молей. Во всех случаях содержание MAK в сополимерных образцах понижается лишь до определенного предела. По мере уменьшения эффективности воздействия на состав сополимера

добавки можно расположить в ряд: ДМФА, пиридин, диоксан, спирты, ацетон. Молекулы этих веществ имеют атомы и группы, способные к образованию водородных связей с МАК и АК. Отличительной чертой описанного эффекта является малая чувствительность его к температуре полимеризации. Соответствующие данные приведены на рис. 2, из которого следует, что характер кривых почти не изменяется при повышении температуры до 75—90°.

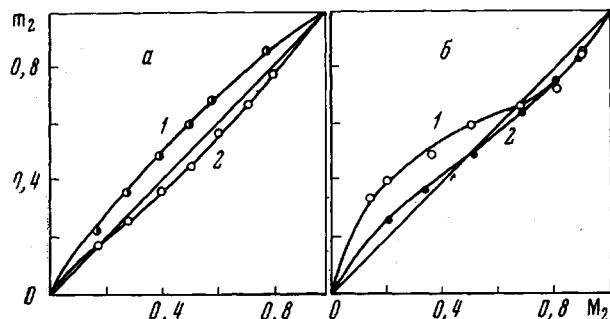
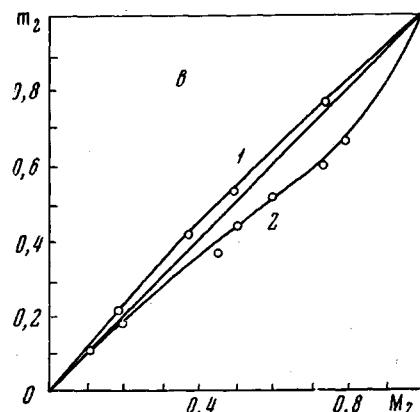


Рис. 4. Кривые состава сополимера
ММА — МАК (а),
СТ — МАК (б) и
МА — АК (в); 45°;
[ПБ] = 0,0206
моль/л:

1 — в массе, 2 — при
мольном отношении
ДМФА : МАК = 2
(а и б) и ДМФА :
АК = 2 (в); M_2 —
МАК (а и б) и M_2 —
АК (в)



Для более подробного изучения мы выбрали ДМФА, как один из наиболее эффективных растворителей, влияющих на состав сополимеров. На рис. 3 приведены данные, показывающие, что ДМФА является эффективным регулятором состава и для сополимеров АК с МА и СТ. Как и в случае сополимеров МАК, ДМФА оказывает влияние на состав сополимера при введении его в количествах, не превышающих двух молей на моль АК. Поэтому кривые состава сополимеров MMA — МАК, СТ — МАК, МА — АК, СТ — АК снимали при двукратном избытке ДМФА по отношению к непредельной кислоте. Для сравнения были получены кривые состава тех же сополимеров в массе. Результаты представлены в виде графических данных на рис. 4, 5. По данным о составе дифференциальным методом Майо-Льюиса были рассчитаны величины относительных активностей, а затем, по последним, параметры Q и e непредельных кислот при сополимеризации в массе и среде ДМФА. Расчет проводили графически с помощью уравнений схемы Q и e Алфрея — Прайса. Полученные значения r_1 , r_2 , Q и e приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в среде ДМФА значения активностей МАК и АК понижаются, что проявляется в уменьшении их содержания в сополимере в широком интервале составов исходных мономерных смесей. При этом, как правило, r_1 увеличивается, а r_2 уменьшается (M_2 — МАК или АК). Наиболее ценную информацию представляют данные об изме-

нении $r_1 = k_{11} / k_{12}$. Действительно, если допустить, что ДМФА образует водородные связи лишь с АК или МАК (но не с MMA, МА или СТ), то можно считать, что ДМФА не оказывает влияния на величину k_{11} . Тогда изменения в величине r_1 можно прямо относить к изменению k_{12} . То, что во всех случаях r_1 увеличивается при сополимеризации в ДМФА по сравнению с процессом в массе, свидетельствует об уменьшении k_{12} в этих условиях. Это прямо указывает, что непредельные кислоты в среде агента, способного к образованию водородных связей, имеют меньшую реакционную способность в реакциях присоединения к макрорадикалам звеньев MMA, МА и СТ.

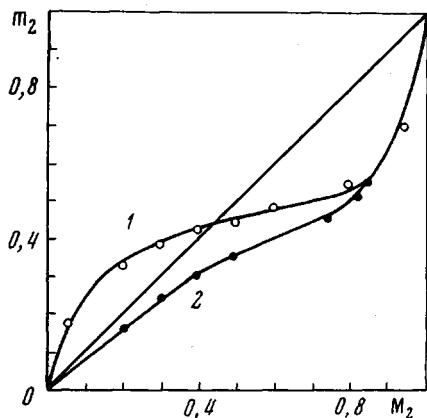


Рис. 5

Рис. 5. Кривые состава сополимера СТ — АК, 45°, [ПБ] = 0,0206 моль/л:

1 — в массе, 2 — при мольном отношении ДМФА : АК = 2, M_2 — АК

Рис. 6. Электропроводность МАК в смеси с ДМФА, 25°, B — мольное отношение ДМФА : МАК

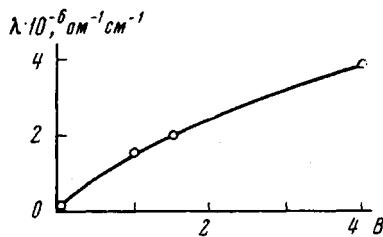


Рис. 6

Данные таблицы свидетельствуют об уменьшении величин параметров Q и e МАК и АК при сополимеризации в среде ДМФА. Первое говорит об уменьшении идеальной радикальной реакционной способности непредельных кислот в этих условиях, второе — о некотором понижении положительной полярности двойной связи непредельных кислот в среде ДМФА.

Прежде всего следует отметить, что наблюдаемые эффекты изменения реакционной способности МАК и АК в среде полярных растворителей, очевидно, не связаны с потенциальной способностью этих кислот к диссоциации. На рис. 6 приведены данные об электропроводности МАК в ДМФА — самом полярном из применяемых нами растворителей. Вид кривой свидетельствует, что МАК в этих условиях является слабым электролитом. Однако из сопоставления данных рис. 6 с рис. 1, 2 следует, что по достижении двухкратного избытка ДМФА состав сополимера далее уже не изменяется, хотя электропроводность и продолжает расти, что свидетельствует о дальнейшем увеличении степени диссоциации МАК.

По нашему мнению, это объясняется малым количеством диссоциированных молекул МАК, что не может существенно отразиться на процессе полимеризации.

Известно, что карбоновые кислоты в жидким состоянии димеризованы. Это имеет место также для МАК и АК [5]. Димеры существуют вплоть до значительных разбавлений кислот инертными растворителями. В среде растворителей, способных к образованию водородных связей, димеры разрушаются и заменяются комплексами кислота — растворитель [6]. При соизмеримых соотношениях между кислотой и растворителем в системе существует равновесие. Применительно к нашему случаю можно записать: $M_2 + 2S \rightleftharpoons 2MS$ (1), где M — АК или МАК, S — растворитель. Из приведенных выше результатов следует, что непредельные кис-

лоты в димеризованной форме обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с комплексами кислот — растворитель. Очевидно, область концентраций, где растворители влияют на состав сополимера, соответствует существованию как димеров, так и комплексов. Кривая изменения состава сополимера с увеличением количества полярного растворителя является как бы зеркальным отражением процесса замены димеров комплексами. Тот факт, что температура не оказывает существен-

Величины r_1 , r_2 , параметров Q и e МАК и АК в различных условиях
(М₂ — МАК, АК)

Условия	Мономеры	r_1	r_2	Q_2	e_2
В массе	MMA — МАК	$0,55 \pm 0,02$	$1,55 \pm 0,06$	1,51	$+0,68$
	СТ — МАК	$0,2 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,08$		
В ДМФА	MMA — МАК	$0,98 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,05$	0,74	$+0,4$
	СТ — МАК	$0,53 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,06$		
В массе	МА — АК	$0,95 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,06$	0,70	$+1,1$
	СТ — АК *	$0,25 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$		
В ДМФА	МА — АК	$0,98 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$	0,15	$+0,45$
	СТ — АК	$1,1 \pm 0,04$	$0,08 \pm 0,03$		

* Полученные значения r_1 и r_2 совпадают с данными работы [3].

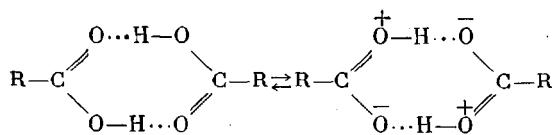
ногого влияния на ход кривых состав — количество растворителя свидетельствует о том, что при этом не смещается существенно равновесие реакции (1). Действительно, для обратимой реакции (1) константа равновесия (K) запишется в виде

$$K = \frac{[MS]^2}{[S]^2[M_2]}$$

Применяя к константе равновесия известное выражение $R \ln K = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$, приходим к выводу, что эффективность влияния температуры на

K определяется величиной энтальпийного члена. Из уравнения (1) следует, что при разрыве двух водородных связей димера образуются две водородные связи кислота — растворитель. Суммарная энергия водородной связи димера карбоновых кислот 8–12 ккал/моль, энергия обычных водородных связей 3–5 ккал/моль [7]. Следовательно, ΔH реакции (1) неизначительна или близка к нулю. Этим объясняется малое влияние температуры на реакцию (1) и как следствие на вид кривых состав — количество растворителя.

Мы полагаем, что причина более высокой реакционной способности димерной формы МАК и АК обусловлена большей резонансной стабилизацией π -электронной системы в димере непредельной кислоты или в соответствующем радикале. Ранее Пауллингом была высказана гипотеза [8], согласно которой в димерах карбоновых кислот существует дополнительная стабилизация за счет резонанса структур:



Можно указать и на другие факторы, способствующие большей стабилизации электронной системы димера. Известно, что π -электроны карбонильной группы, замыкающей систему сопряжения, могут участвовать

в водородной связи, причем π -электронное облако в некоторой степени переносится через водородный мостик [9]. В карбоновых кислотах это приводит к тому, что в димерном кольце существует некоторое обобщение π -электронов. По этой причине в димерах непредельных карбоновых кислот двойная связь в большей степени сопряжена с π -электронной системой заместителя, а в соответствующем радикале неспаренный электрон в большей степени делокализован. Подтверждением этого предположения является тот факт, что параметр Q , характеризующий степень сопряжения двойной связи с заместителем, в димерах карбоновых кислот больше, чем в комплексах тех же кислот с растворителем.

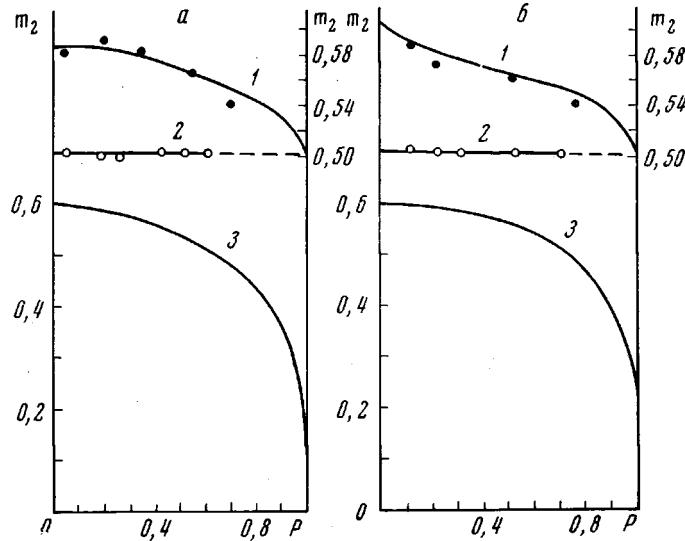


Рис. 7. Зависимость мгновенного (3) и валового (1, 2) составов сополимера, полученного из эквимолярных смесей ММА—МАК (а) и СТ—МАК (б) от глубины полимеризации:

1, 3 — рассчитанные кривые; экспериментальные точки: ● — сополимеризация в масле, $[ПВ] = 0,0206$ моль/л, 45° ; ○ — мольное отношение ДМФА : МАК 0,9, $[ПВ] = 0,0206$ моль/л, 45° ; $P = [M]/[M]_0$

Некоторое уменьшение положительного значения параметра e АК и МАК в комплексах с ДМФА объясняется дальнейшей поляризацией связи О—Н кислот при образовании водородной связи с ДМФА. Вследствие этой поляризации частичный отрицательный заряд на кислороде увеличивается, что посредством индуктивного влияния понижает частичный положительный заряд на двойной связи.

Получение сополимеров МАК и АК, однородных по составу фракций. Известно, что вследствие неодинаковой активности мономеров при сополимеризации сополимер, полученный при глубокой конверсии, представляет набор фракций различного состава. В некоторых случаях состав фракций столь отличен, что приводит к их несовместимости [10]. Для получения однородных по составу сополимеров обычно проводят процесс до 10%-ной конверсии или восполняют убыль более активного компонента в ходе реакции. Первый способ связан со значительным перерасходом мономеров, второй не дает строгой однородности продукта.

Нами предложен химический способ получения сополимеров МАК и АК, однородных по составу фракций при полимеризации до любых стадий превращения [2]. Метод основан на описанном выше регулировании состава сополимеров МАК и АК добавками полярных растворителей.

В качестве примеров рассмотрена сополимеризация эквимолекулярных смесей MMA — МАК, СТ — МАК до глубоких степеней превращения. Используя найденные значения относительных активностей, мы рассчитали «мгновенные» составы сополимеров и мономерных смесей при различной конверсии. Для системы СТ — МАК расчет проводили аналитическим методом Крузе [11], MMA — МАК — графическим методом Скейтса [10]. В последнем случае графический метод применялся по той причине, что смеси MMA — МАК со значительным содержанием МАК полимеризуются гетерофазно. Это обстоятельство может повлиять на точность определения величины r_1 и r_2 , и, как следствие, на точность расчетов по методу Крузе.

По мгновенным составам мономерных смесей были рассчитаны «валовые» составы при различной конверсии с использованием уравнения материального баланса одного из компонентов [10]. Рассчитанные зависимости мгновенных и валовых составов сополимеров нанесены сплошными линиями на рис. 7. Здесь же нанесены точки, соответствующие экспериментально определенным значениям валового состава.

Из приведенных данных следует, что рассчитанные значения валовых составов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (некоторое расхождение на начальной стадии сополимеризации MMA — МАК связано, вероятно, с ее гетерофазным характером). Кривые мгновенного состава позволяют сделать вывод, что на заключительных стадиях сополимеризации (начиная с 60%-ной конверсии) образуется сополимер, по составу существенно отличающийся от продукта, образующегося на начальной стадии.

Для того, чтобы получить сополимер МАК постоянного состава на любой стадии процесса, мы использовали возможность регулирования состава сополимера, описанную в первой части работы. Можно ожидать, что если взять такое количество растворителя, в присутствии которого будет образовываться сополимер, аналогичный по составу исходной мономерной смеси, то на любой стадии сополимеризации состав сополимера будет одинаков и равен составу исходной смеси. При сополимеризации эквимолекулярных смесей MMA — МАК в присутствии 0,9 моля ДМФА на моль МАК, а также эквимолекулярных смесей СТ — МАК в присутствии 1,1 моля ДМФА на моль МАК в начальной стадии образуются эквимолекулярные сополимеры MMA — МАК, СТ — МАК. Указанные смеси были заполимеризованы до глубоких степеней превращения, и на различных стадиях определялся валовый состав сополимера. Из данных рис. 7 видно, что на всех стадиях процесса образуется сополимер одного состава, равного составу исходной смеси.

Рассмотренный метод может быть применен для разнообразных мономерных смесей, где существует возможность регулирования активности мономеров изменением реакционной среды.

Выходы

1. При сополимеризации метакриловой и акриловой кислот с метилметакрилатом и стиролом состав сополимеров и величины относительных активностей можно регулировать добавками растворителей, способных к образованию водородных связей с кислотами. Эффективность воздействия практически не зависит от температуры.

2. Разработан метод получения сополимеров метакриловой кислоты, однородных по составу фракций при полимеризации до любой глубины превращения.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете

Поступила в редакцию
3 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, **145**, 822, 1962.
2. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Тезисы докл. на Все-союзном научно-техническом совещании «Развитие научно-исследовательских работ в области акрилатов», Дзержинск, 1965.
3. R. Kerberg, Macromolek. Chem., **96**, 30, 1966; R. Kerberg, H. Ilamann, Macromolek. Chem., **100**, 290, 1967.
4. А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Высокомолек. соед., **A9**, 2469, 1967.
5. М. И. Батуев, А. С. Онищенко, А. Д. Матвеева, Н. И. Аронова, Ж. органич. химии, **2**, 657, 1960.
6. К. Д. Неницеску, Органическая химия, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1962.
7. C. L. Cappo, Spectrochim. Acta, **10**, 341, 1951.
8. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
9. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, М. Н. Колосов, Ф. А. Менделевич, Докл. АН СССР, **108**, 672, 1956; Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, Ж. физ. химии, **29**, 1958, 1955.
10. J. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1781, 1946.
11. R. L. Kruse, J. Polymer Sci., **B5**, 437, 1967.

EFECT OF MEDIUM AT HOMOGENEOUS RADICAL COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS WITH VINYL MONOMERS

A. V. Ryabov, Yu. D. Semchikov, N. N. Slavnitskaya

Summary

Solvents forming hydrogen bonds with methacrylic (MAA) and acrylic acids (dimethylformamide (DMFA), pyridine, ethanol, aceton, dioxane) considerably effect the composition of the copolymers with methylmethacrylate, methylacrylate and styrene. The effects hardly depend on the temperature. DMFA is studied in most detailed way. In its medium r_1 and r_2 , Q and e parameters of the acids are changed. The solvent effects have been accounted to transfer of the acid dimers into the complexes acid-solvent. The higher reactivity of the dimer is due to the higher resonance stabilization of the π -electrons in the dimers. The method of preparation of MAA copolymers remaining homogeneity at all stages of polymerization has been proposed.
