

УДК 541.(64 + 8) : 547(391 + 233)

О ВЛИЯНИИ ИЗОБУТИЛАМИНА
ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ В ДИОКСАНОВЫХ РАСТВОРАХ

*P. Z. Шакиров, D. A. Топчиеv, B. A. Кабанов,
Л. П. Калинина*

Изучение особенностей радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в водных растворах в присутствии различных нейтрализующих агентов [1, 2] позволило обнаружить их заметное влияние на кинетику полимеризации, а также на микроструктуру образующихся полимерных цепей. Это влияние связано со способностью нейтрализующих агентов (в том числе аминов) взаимодействовать с молекулами мономера и активными центрами растущих цепей и изменять их реакционную способность. Электростатические взаимодействия кислот и нейтрализующих агентов в водных растворах, как известно, не носят контактный характер и осложнены эффектами гидратации; с другой стороны, определенный вклад в эти взаимодействия могут вносить водородные и гидрофобные связи.

В настоящей работе исследована кинетика радикальной полимеризации МАК в органических растворителях — диоксане и бензоле — в присутствии изобутиламина (ИБА).

Экспериментальная часть

Исходные продукты. МАК — технический продукт — высаливали хлористым натрием, сушили над хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме над маддными стружками, т. кип. 76° / 24 мм, n_d^{20} 1,4315.

2,2-Динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) — технический продукт — растворяли в хлороформе, нерастворимую часть отфильтровывали. Из хлороформа осаждали двойной порцией этанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре (т. пл. 101,2°).

ИБА (ч.д.а.) сушили над KOH, перегоняли и отбирали фракцию с т. кип. 68—69°, n_d^{20} 1,3970.

Диоксан (х.ч.) кипятили с соляной кислотой, продувая аргон для очистки от ацеталей, затем кипятили над KOH для нейтрализации HCl и удаления перекисей. Очищенный продукт кипятили над натрием и перегоняли (т. кип. 101,5°).

Метилметакрилат (ММА) — технический продукт — отмывали от ингибитора, сушили над хлористым кальцием и свежепрокаленной окисью алюминия и переконденсировали на вакуумной установке: n_d^{20} 1,3984.

Стирол (Ст) отмывали от ингибитора, сушили над хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме в атмосфере аргона, т. кип. 45° / 20 мм.

Бензол технический обрабатывали концентрированной серной кислотой и раствором щелочи, промывали водой, сушили над хлористым кальцием и перегоняли над металлическим натрием.

Метиловый спирт технический абсолютизировали с помощью магниевых стружек и затем перегоняли.

Кинетику полимеризации МАК в диоксановых, водно-диоксановых и бензольных растворах изучали дилатометрическим методом. Заполнение дилатометра проводили на вакуумной установке. Дилатометры с реакционной смесью после стравливания вакуума очищенным аргоном отсоединяли от установки и помещали в термостат. Полимеризацию проводили при 60°. Концентрация МАК во всех опытах — 0,74, инициатора [ДАК] — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Выделение и очистка полиметакриловой кислоты (ПМАК). Для отделения ИБА, адсорбированного на ПМАК, полимер трижды переосаждали дистилловым эфиром из смешанного растворителя: метиловый спирт — концентрированная соляная кислота (20 : 1). Затем ПМАК сушили в вакууме до постоянного веса. Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрическим методом в 0,1 н. растворе LiCl в абсолютном метаноле при 26°. Измерения проводили в вискозиметре типа Уббелоде. Молекулярные веса определяли по формуле $[\eta] = 2,42 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,51}$ [3].

Криоскопические измерения 1%-ных растворов МАК и уксусной кислоты (УК) в присутствии различных количеств ИБА были проведены в диоксане (т. пл. 10,7°) и бензole с помощью термометра Бекмана.

Синтез и определение состава сополимеров. Синтез сополимеров МАК — Ст, МАК — MMA проводили в ампулах. Инициатором служил ДАК, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Реакционную смесь обезгаживали на вакуумной установке. Отпаянные ампулы помещали в термостат при 60°. Сополимеризацию проводили до 4—7% превращения. Сополимеры очищали трех-, четырехкратным переосаждением дистилловым эфиром из смешанного растворителя: метиловый спирт или диоксан — концентрированная соляная кислота (30 : 1). Переосажденные сополимеры сушили в вакууме до постоянного веса. Элементарный анализ показал, что сополимеры, полученные в присутствии амина после очистки, не содержат азот. Анализ сополимеров проводили титрованием карбоксильных групп 0,1 н. раствором NaOH в пиридине.

Определение конфигурационного состава цепей ПМАК. Очищенные от амина полимеры ПМАК метилировали в бензole диазометаном. Полиметилметакрилат из бензола осаждали гептаном и сушили до постоянного веса. ЯМР-спектры 10%-ных растворов полиметилметакрилата в о-дихлорбензole были сняты на приборе C-60H фирмы «JEOL» при 140°.

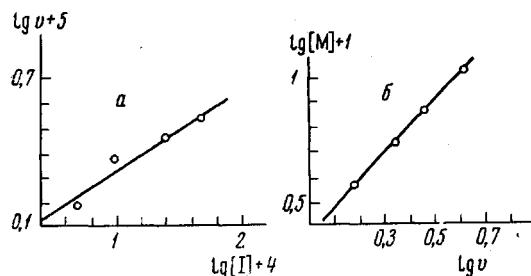


Рис. 2. Определение порядка реакции по инициатору (а) и мономеру (б)

вимолярного соотношения амина и кислоты проходит через максимум. Введение ингибиторов радикальной полимеризации полностью ингибирует реакцию. Полимеризация не происходит в отсутствие радикального инициатора. Как следует из рис. 2, при соотношении ИБА/МАК = 0,6 порядок реакции по инициатору близок к 0,5, а порядок по мономеру близок к 1. Эти закономерности обычны для радикальной полимеризации. Изменения молекулярных весов образующихся полимеров вискозиметрическим методом показали, что средневязкостный молекулярный вес ПМАК M_v изменяется с возрастанием концентрации ИБА симбатно изменению скорости полимеризации МАК (рис. 1, кривая 2).

Для объяснения обнаруженных закономерностей важно иметь представление о характере взаимодействия мономера и амина в реакционной среде. С этой целью были проведены криоскопические измерения кажущегося молекулярного веса частиц, присутствующих в растворах МАК и

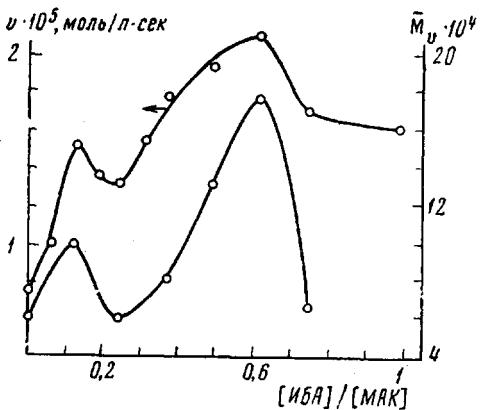


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в диоксане и M_v , соответствующих полимерных образцов от мольного отношения концентрации [ИБА] / [МАК], здесь и на рис. 4, 5 и 6 [МАК] = 0,74, [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°

Результаты и их обсуждение

Скорость полимеризации МАК в диоксане, как видно из рис. 1, кривая 1, возрастает с увеличением концентрации ИБА в реакционной системе и при мольном отношении ИБА/МАК = 0,6, т. е. еще до достижения эк-

стремума, проходит через максимум.

Введение ингибиторов радикальной полимеризации полностью ингибирует реакцию. Полимеризация не происходит в отсутствие радикального инициатора. Как следует из рис. 2, при соотношении ИБА/МАК = 0,6 порядок реакции по инициатору близок к 0,5, а порядок по мономеру близок к 1. Эти закономерности обычны для радикальной полимеризации. Изменения молекулярных весов образующихся полимеров вискозиметрическим методом показали, что средневязкостный молекулярный вес ПМАК M_v изменяется с возрастанием концентрации ИБА симбатно изменению

ИБА в диоксане. Как видно из рис. 3, кривая 1, в диоксановом растворе, не содержащем ИБА, МАК в основном существует в мономерной форме. Этот результат согласуется с данными ИК-спектроскопии. Максимум поглощения при 1715 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С = О мономера [4]. Добавление ИБА приводит вначале к возрастанию кажущегося молекулярного веса растворенных частиц, и при мольном отношении ИБА/МАК = 0,6 измеренный молекулярный вес (235) близок к молекулярному весу комплекса $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ (245). Дальнейшее увеличение содержания ИБА ведет к падению кажущегося молекулярного веса растворенных частиц. При эквимолярном соотношении МАК и ИБА найденный молекулярный вес 160 соответствует комплексу $\text{МАК} \cdot \text{ИБА}$ состава 1:1. Ин-

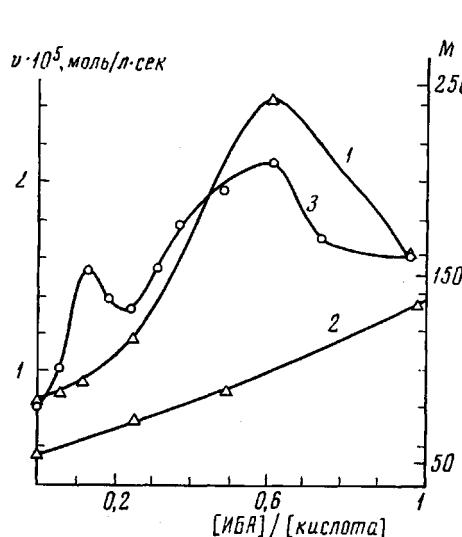


Рис. 3

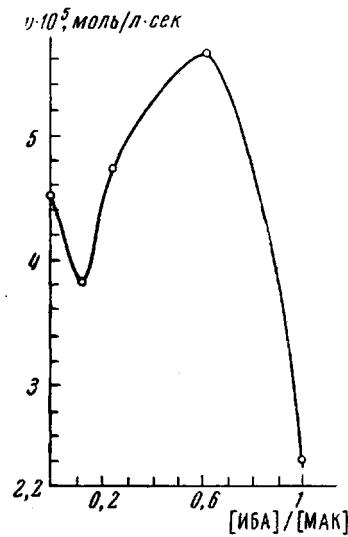


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость кажущегося молекулярного веса МАК (1) и УК (2) в присутствии ИБА в диоксановых растворах от соотношения [ИБА] / кислота и начальной скорости полимеризации МАК от мольного отношения [ИБА] / [МАК] (3)

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в бензоле от мольного отношения [ИБА] / [МАК]

тересно отметить, что в растворах УК в диоксане (рис. 3, кривая 2) происходит монотонное возрастание кажущегося молекулярного веса с увеличением содержания ИБА. При эквимолярном соотношении УК и ИБА измеренный молекулярный вес 136 соответствует комплексу УК · ИБА состава 1:1 (133), т. е. комплекс $(\text{УК})_2 \cdot \text{ИБА}$ не образуется.

Теперь для объяснения наблюдаемой экстремальной зависимости скорости полимеризации от концентрации ИБА достаточно допустить, что комплекс $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ полимеризуется с большей скоростью, чем свободная МАК и чем эквимолярный комплекс МАК · ИБА.

Аналогичным образом можно объяснить и данные, полученные нами при изучении кинетики полимеризации МАК в бензоле. На рис. 4 приведена зависимость начальной скорости полимеризации МАК в бензольном растворе от мольного отношения ИБА / МАК. Как и в диоксановых растворах, максимальная скорость полимеризации соответствует мольному отношению ИБА / МАК = 0,6, т. е. комплексу $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$. В бензольных растворах, в отличие от диоксановых, в отсутствие ИБА молекулы МАК находятся в димерной форме. Это следует из данных криоскопических измерений, полученных в настоящей работе, а также из литературных данных [5].

Надо полагать, что димер $(\text{МАК})_2$ полимеризуется медленнее, чем комплекс $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$. К сожалению, определение молекулярных весов в бензольных растворах МАК и ИБА криоскопическим методом затруднено из-за выпадения соли из раствора до замерзания растворителя.

Неясным остается природа дополнительного максимума скорости полимеризации МАК в диоксане при соотношении ИБА / МАК = 0,13, который совпадает с минимумом скорости при полимеризации в бензоле. Этот вопрос требует специального исследования.

Естественно ожидать, что нарушение условий стабильности быстро полимеризующегося комплекса $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ должно приводить к его распаду и, следовательно, к падению скорости полимеризации. Для про-

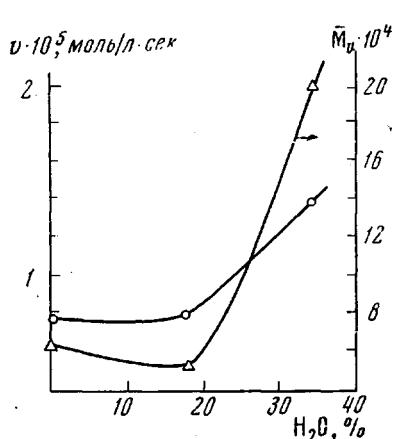


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК и \bar{M}_v соответствующих образцов полимеров в водно-диоксановых растворах от концентрации воды

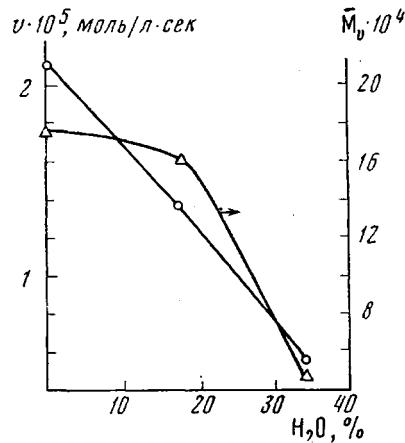


Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК в присутствии ИБА и \bar{M}_v соответствующих полимерных образцов в водно-диоксановых растворах от концентрации воды

верки была исследована кинетика полимеризации МАК в присутствии ИБА в водно-диоксановых растворах с различным содержанием воды, способной нарушать контактные взаимодействия МАК и ИБА за счет гидратации. Ранее Сметес и сотр. [6] показали, что скорость полимеризации МАК в отсутствие аминов возрастает при переходе от диоксановых к водно-диоксановым растворам по мере увеличения содержания воды. Это, в общем, согласуется с данными, полученными в настоящей работе. Из рис. 5 видно, что скорость полимеризации и \bar{M}_v практически не меняются с увеличением содержания воды вплоть до 18 об. %, но затем, при больших концентрациях воды, заметно возрастают. Иначе обстоит дело в системе, содержащей ИБА (ИБА / МАК = 0,6). В этом случае добавление воды приводит к падению скорости полимеризации и значений \bar{M}_v ПМАК (рис. 6). Одна из возможных причин — разрушение комплекса $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$. Разбавление реакционных растворов водой при эквимолярном содержании ИБА и МАК также приводит к падению скорости полимеризации МАК, т. е. по всей вероятности, происходит разрушение эквимолярного комплекса, сопровождающееся ионизацией МАК. Ранее было показано [1, 2], что ионизация МАК в воде также приводит к аналогичному эффекту. Данные по влиянию разбавления диоксановых растворов МАК водой на кинетику полимеризации МАК в присутствии ИБА суммированы на рис. 7. Видно, что при содержании воды 18% кривая еще сохраняет экстремальный характер, однако скорость полимеризации возрастает с увеличением концентраций ИБА заметно медленнее, чем в чистом диоксане. В растворах МАК, содержащих 34% воды, происходит монотонное

падение скорости полимеризации с возрастанием концентраций ИБА во всем исследованном интервале. То же самое наблюдается и в водных растворах МАК в присутствии ИБА (кривая 4).

Если высказанные выше соображения об изменении реакционной способности МАК при образовании ее комплексов с ИБА справедливы, то эти же факторы должны проявиться и при сополимеризации МАК с

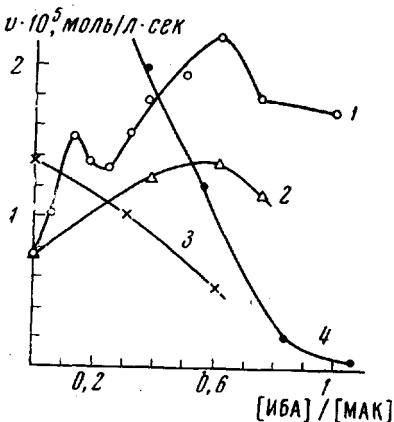


Рис. 7. Зависимость начальной скорости полимеризации МАК от мольного отношения $[ИБА] / [МАК]$ для систем, растворителем в которых был диоксан (1), диоксан + 18% воды (2), диоксан + 34% воды (3); $[МАК] = 0,74$, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; водный раствор (4), $[МАК] = 0,92$, $[ДАК] = 4,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 60°

ции в присутствии ИБА естественно связать с изменением констант элементарных реакций k_{11} и k_{21} . Из рис. 8, б следует также, что при сополимеризации МАК и MMA увеличение содержания ИБА (вплоть до отношения ИБА/МАК = 0,6) приводит к обогащению образующегося сополимера звенями МАК. Максимальное содержание МАК в сополимере соот-

другими мономерами в присутствии ИБА. Мы изучали влияние ИБА на сополимеризацию МАК со Ст и MMA в диоксановых и водно-диоксановых растворах. На рис. 8, а приведены кривые состава сополимеров для пары МАК—Ст в диоксане в присутствии ИБА (кривая 1) (для всех исходных составов мономеров отношение ИБА/МАК = 0,6 было постоянным) и в отсутствие ИБА (кривая 2). На рис. 8, б приведены кривые состава для пары МАК—MMA. В обоих случаях добавление ИБА приводит к обогащению звеньев сополимера МАК во всем интервале соотношений мономеров, и при введении ИБА увеличивается эффективная константа сополимеризации r_1 и уменьшается r_2 (таблица).

Специальными опытами показано, что ИБА не влияет на кинетику гомополимеризации MMA и Ст в диоксановых растворах. Поэтому изменение эффективных констант сополимериза-

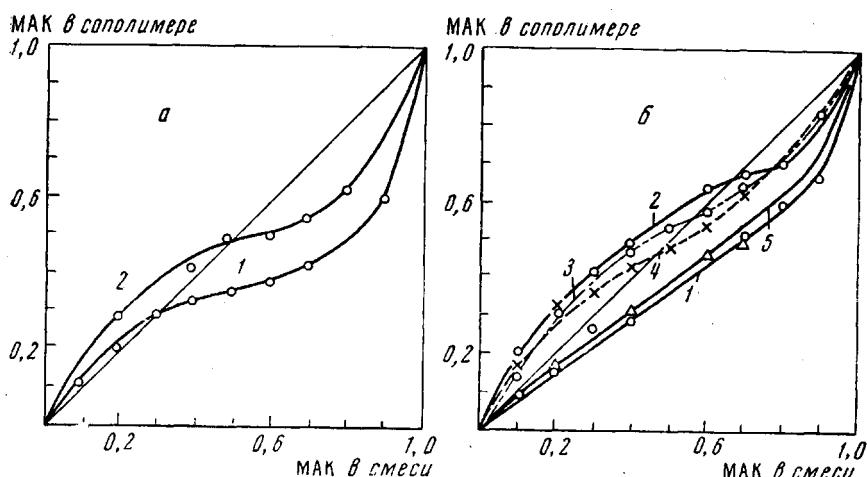


Рис. 8. Зависимость состава сополимеров от состава смеси для системы МАК—Ст (а) и МАК—MMA (б) в диоксане в отсутствие ИБА (1), в присутствии ИБА при мольном отношении $[ИБА] / [МАК] = 0,6$ (2), $0,3$ (3), $0,85$ (4) и для системы МАК—MMA в присутствии ИБА при $[ИБА] / [МАК] = 0,6$ в смешанном растворителе (66% диоксана + 34% воды) (5)

вествует мольному отношению ИБА/МАК = 0,6, т. е. комплексу (МАК)₂. ИБА, при котором, как было показано выше, наблюдается максимальная скорость гомополимеризации МАК. Добавление к исходному раствору воды приводит к кривой состава, которая в пределах ошибок опыта совпадает с кривой состава при сополимеризации МАК и MMA в отсутствие ИБА. Изменение констант r_1 и r_2 при сополимеризации МАК и MMA с изменением содержания ИБА и воды в исходной системе показано на рис. 9.

Данные по сополимеризации подтверждают справедливость высказанных выше соображений, объясня-

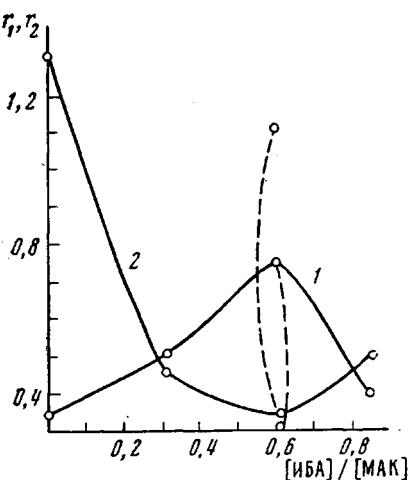


Рис. 9

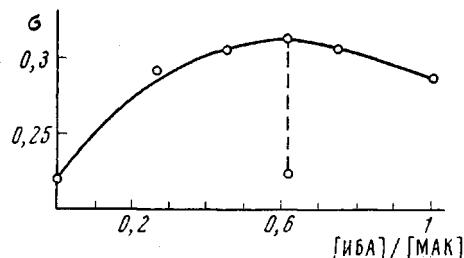


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость констант сополимеризации r_1 (1) и r_2 (2) от соотношения [ИБА] / [МАК]. Пунктирной линией обозначено направление изменения r_1 и r_2 при сополимеризации МАК и MMA в присутствии ИБА в смешанном растворителе (66% диоксана + 34% воды)

Рис. 10. Зависимость содержания мезодиад в цепях ПМАК от соотношения [ИБА] / [МАК] в исходной системе

ющих особенностей радикальной полимеризации МАК в диоксановых растворах в присутствии ИБА.

Важно отметить, что с изменением концентрации ИБА в реакционных системах меняется и изомерный состав образующихся макромолекул. Эта информация была получена в результате исследования микрострук-

**Константы сополимеризации систем Ст — МАК, MMA — МАК в
диоксановых и водно-диоксановых растворах в присутствии
различных количеств ИБА**

Система	Среда	[ИБА] / [МАК]	r_1	r_2
МАК — Ст	Диоксан	—	$0,17 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,02$
МАК — Ст	Диоксан	0,6	$0,25 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,04$
МАК — MMA	»	—	$0,35 \pm 0,05$	$1,30 \pm 0,02$
МАК — MMA	»	0,31	$0,5 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,02$
МАК — MMA	»	0,6	$0,75 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,04$
МАК — MMA	»	0,84	$0,4 \pm 0,08$	$0,5 \pm 0,1$
МАК — MMA	Диоксан + 34% H ₂ O	0,6	$0,32 \pm 0,07$	$1,10 \pm 0,08$

туры соответствующих образцов ПММА методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения*. Приведенная на рис. 10 зависимость содержания мезодиад в цепях ПМАК от концентрации ИБА в исходных растворах носит экстремальный характер (так же, как и зависимость скорости

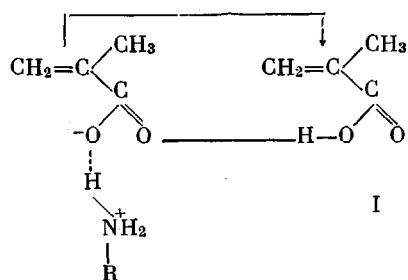
* Авторы выражают глубокую благодарность Л. Б. Строганову, принявшему участие в этом разделе исследования.

полимеризации МАК от концентрации ИБА), и при мольном отношении ИБА/МАК = 0,6 наблюдается максимальное содержание мезодиад. Из рис. 10 видно также, что при добавлении воды изомерный состав образующихся макромолекул совпадает с изомерным составом цепей ПМАК, полученных в растворах МАК в диоксане в отсутствие ИБА.

Полученные данные позволяют сделать вывод об определенном влиянии химических взаимодействий между МАК и ИБА в диоксановых растворах на конфигурацию активированного комплекса в актах роста цепи.

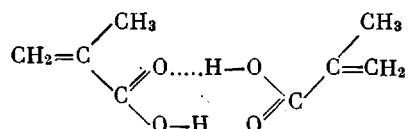
В заключение рассмотрим возможный механизм роста цепи при полимеризации МАК в диоксановых растворах в присутствии ИБА.

Естественно предположить, что быстро полимеризующийся комплекс $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ имеет следующее строение:



Тогда одна из молекул МАК, связанная с амином, может быть донором по отношению к другой, и частичный перенос электрона с одной π -системы на другую дополнительно стабилизирует комплекс. С последним допущением согласуется факт отсутствия комплекса $(\text{УК})_2 \cdot \text{ИБА}$ в диоксане, отмеченный выше. Возможная причина повышения скорости полимеризации комплекса I — присоединение сразу двух молекул МАК, входящих в его состав, к растущему радикалу практически в результате одного соударения.

В случае обычного димера МАК

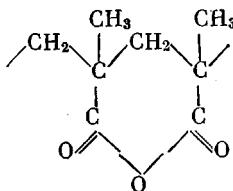


последнее, по-видимому, исключено из-за удаленности реагирующих двойных связей.

Данные, полученные при сополимеризации МАК с ММА и Ст, а именно факт обогащения сополимера звеньями МАК в присутствии ИБА, независимо от природы (полярности) сомономера свидетельствует в пользу этой возможности. Не исключено, что максимальное содержание мезодиад в цепях ПМАК при соотношении ИБА/МАК = 0,6 также является результатом практически одноактного присоединения двух молекул МАК к растущей цепи.

Если предполагаемый механизм полимеризации комплекса $(\text{МАК})_2 \cdot \text{ИБА}$ справедлив, то сополимеры МАК с другими мономерами, образующиеся в условиях существования этого комплекса, должны быть обогащены двойными последовательностями звеньев МАК — МАК по сравнению с обычными сополимерами того же состава. Эти последовательности можно идентифицировать благодаря их способности к внутримолекулярной циклизации при повышенных температурах с образованием

циклических ангидридов



Для проверки этих соображений были синтезированы два сополимера МАК со Ст, содержащие 30% звеньев МАК. Один из сополимеров получали в присутствии, а другой — в отсутствие ИБА. Полоса 1695 см^{-1} в

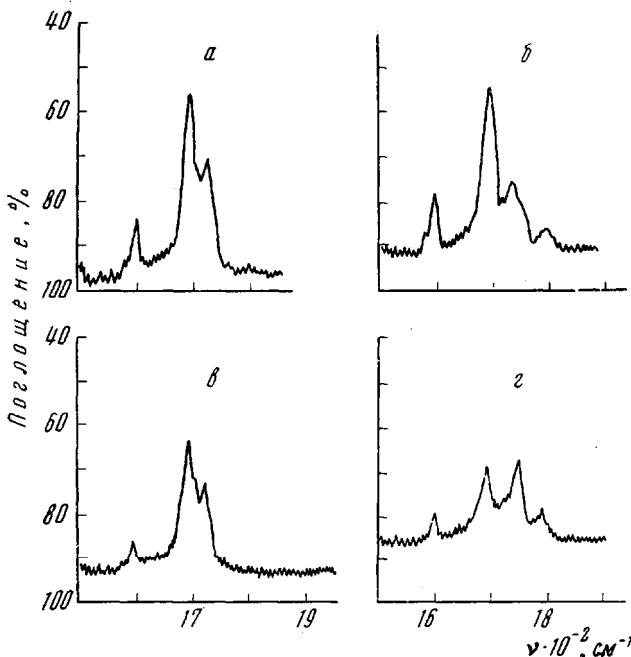


Рис. 11. ИК-спектры пленок сополимеров МАК и Ст, содержащих 30% звеньев МАК; сополимеры получены в отсутствие ИБА в диоксановых растворах (a, б), при $[\text{ИБА}] / [\text{МАК}] = 0,6$ (в, г); сополимеры а и в подвергнуты термообработке при 175° в течение 3,5 час. (б, г)

ИК-спектрах сополимеров соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ несвязанных карбоксильных групп (рис. 11). Были сняты ИК-спектры тех же пленок сополимеров, подвергнутых термообработке при 175° в течение 3,5 час. В спектре образца, полученного в присутствии ИБА, изменяется интенсивность полосы 1695 см^{-1} и появляются новые полосы при 1750 и 1795 см^{-1} , причем из последних двух низкочастотная полоса более интенсивная. Это указывает на уменьшение содержания карбоксильных групп и появление циклических (ангидридных) структур в звеньях сополимера.

Последний результат подтверждает высказанную выше гипотезу, которая была использована для объяснения совокупности экспериментальных данных, приведенных в статье.

Выводы

1. Исследована кинетика радикальной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в диоксановых и бензольных растворах в присутствии изобутиламина (ИБА).

2. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации ИБА носит экстремальный характер, и максимальная скорость наблюдается при мольном отношении $[ИБА]/[МАК] = 0,6$.

3. Результаты криоскопических измерений в растворах МАК в дioxane, исследование кинетики полимеризации МАК в водно-dioxановых растворах в присутствии ИБА, а также изучение сополимеризации МАК с другими сомономерами позволили объяснить обнаруженные закономерности образованием комплекса МАК и ИБА состава 2:1, который полимеризуется с большей скоростью, чем мономерная форма МАК.

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

Поступила в редакцию
10 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, Докл. АН СССР, 188, 1056, 1969.
2. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 275.
3. N. M. Wiedenhögl, A. R. Brown, J. Polymer Sci., 8, 651, 1952.
4. K. Наканиси, Инерактивные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 54.
5. М. И. Батуев, А. С. Онищенко, А. Д. Матвеева, Н. И. Аронова, Ж. органич. химии, 2, 657, 1960.
6. F. C de Schryver, G. Smets, J. Van Thiel, J. Polymer Sci., B6, 551, 1968.

ON INFLUENCE OF ISOBUTYLAMINE IN RADICAL POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID IN DIOXANE SOLUTIONS

*R. Z. Shakirov, D. A. Topchiev, V. A. Kabanov,
L. P. Kaltnina*

Summary

A study has been made of the kinetics of radical polymerization of methacrylic acid (MA) in dioxane and benzene solutions in the presence of isobutylamine (IBA). The dependence of the initial polymerization rate on the IBA concentration is extremal and the rate is maximum at the mole ratio $[IBA]/[MA] = 0.6$. The results of the cryoscopic measurements, the investigation of the kinetics of homopolymerization of MA in aqueous-dioxane solutions in the presence of IBA, the study of copolymerization of MA with other comonomers enabled to explain the regularities observed by formation of the complex of MA and IBA of composition 2:1.
