

УДК 541.64:542.9525547.391

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТ
НА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯХ

*И. М. Написов, В. А. Кабанов, Е. Осада,
М. Лескано Брито, Ж. Реймонт, А. Н. Гвоздецкий*

Использование приемов, с помощью которых в живой природе с огромной эффективностью проводятся химические реакции и строятся молекулярные и надмолекулярные образования, в частности раскрытие матричных механизмов синтеза макромолекул, дало бы большие возможности для создания полимеров заданного строения.

В широком смысле под матричным процессом следует понимать синтез макромолекул, размеры и химическое строение которых однозначно определяются размерами и строением матричных матриц. Однако, чтобы приблизиться к реализации таких процессов, необходимо всестороннее изучение особенностей роста полимерных цепей на макромолекулах. Для такого рода исследований вовсе необязательно, чтобы изучаемый процесс полимеризации был матричным в точном смысле слова. В дальнейшем мы будем использовать термин «матричная полимеризация», понимая под этим процесс, в котором рост полимерных цепей происходит на макромолекулах, заранее введенных в полимеризационную систему (в частном случае матрицей может служить полимер, образующийся в ходе реакции).

Одна из центральных проблем матричной полимеризации — взаимодействие матрицы, активного центра растущей цепи и мономера, так как характер именно этого взаимодействия определяет скорость процесса и строение образующихся цепей.

Естественно, что для того, чтобы процесс был матричным, необходимо, чтобы активный центр на конце растущей цепи не мог свободно блуждать по матрице; в противном случае исключается возможность передачи какой бы то ни было информации от матриц к образующимся макромолекулам. В этом отношении весьма важным представляется то обстоятельство, что в подавляющем большинстве случаев продукты матричной полимеризации должны представлять собой бинарные системы, состоящие из кооперативно связанных цепей матриц и образовавшихся на них макромолекул. Можно полагать поэтому, что связь активного центра с матрицей будет достигаться автоматически, за счет кооперативного взаимодействия растущей цепи и матрицы.

В данной работе исследованы условия прикрепления растущих цепей поликарболовой (ПАК) и полиметакарболовой (ПМАК) кислот к макромолекулам матрицы — полиэтиленгликоля (ПЭГ) и влияние ассоциации растущих цепей и матриц на кинетику радикальной полимеризации акриловой (АК) и метакарболовой (МАК) кислот в водных средах. Ранее [1] было высказано предположение, что при радикальной полимеризации в воде растущие цепи ПМАК ассоциируют с цепями ПЭГ.

Методика эксперимента

МАК (техническую) перегоняли три раза в вакууме, отбирая фракцию при 58–59°/7 мм, затем несколько раз замораживали при 10–13°, отбрасывая фракцию, которая не замерзает. АК (техническую) чистили так же, как МАК; т. кип. 54°/15 мм.

ПЭГ – использовали узкие фракции производства Шукарт и Серва (ФРГ) без дополнительной очистки. Персульфат калия (ч.д.а.) дважды перекристаллизовывали из воды при 30°, отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили в вакууме в течение 24 час. при комнатной температуре. Хранили в холодильнике в растворенном виде. Метанол (ч.д.а.) очищали по методу [2]. Третичный спирт (ч.д.а.) перегоняли дважды на ректификационной колонке, т. кип. 82°. *o*-Дихлорбензол (ч.) перегоняли в вакууме, т. кип. 69°/18 мм. Воду, очищенную на ионообменнике, дважды перегоняли. Диазометан получали по методу [3].

Для исследования кинетики при малых концентрациях мономеров ($\sim 10^{-2}$ моль/л) проводили полимеризацию в трехгорной круглодонной колбе в атмосфере аргона. В случае полимеризации в водно-метанольной среде колбу снабжали обратным хладоильником. Аргон дополнитель но очищали от кислорода щелочным раствором пиросогаллата. В систему пропускали аргон в течение 3 час. при 50°, чтобы удалить растворенный воздух (за это время полимеризация не происходило), отбирали первую пробу (45 мл) через капилляр с помощью шприца; при расчете конверсии за 100% мономера принимали его содержание в этой пробе. Последним добавляли раствор инициатора.

Конверсию определяли бромометрическим титрованием по методу [4], который дает хорошо воспроизводящиеся результаты в отсутствие нерастворимого полимера или комплекса (осадок при титровании появляется, если конверсия выше 50%). Растворенный ПЭГ не влияет на титрование.

Полимеризацию АК при концентрации порядка 1 моль/л проводили в дилатометре, заполняя реакционную смесь в вакууме. При полимеризации АК в присутствии ПЭГ дилатометры калибровали, строя зависимость $\Delta V / V$ (ΔV – изменение объема при полимеризации, V – исходный объем реакционной смеси) от процента превращения. Последний находили бромометрическим титрованием в контрольных опытах. Усадка при 100% превращения в пределах ошибки совпадает с усадкой при полимеризации АК; последняя равна 23% [5].

Для исследования микротактичности и измерения молекулярного веса M ПМАК переводили в полиметилметакрилат (ПММА) метилированием. Хорошо высушенный полимер тщательно измельчали в фарфоровой ступке, помещали в стакан и приливали бензольный раствор диазометана. Через 1 сутки бензольный раствор ПММА отфильтровывали и осаждали в метаноле. ПЭГ при этом отделяется, так как он растворим в метаноле. Полученный ПММА переосаждали (растворитель – бензол, осадитель – метанол) и сушили в вакууме.

Микротактичность ПММА определяли по ЯМР-спектрам высокого разрешения, снятым на приборе Jeol C-60. Спектры снимали в 10%-ном растворе *o*-дихлорбензола при 160–170°. Эталоном служил октаметилтетрациклооксан. Микротактичность ПММА определяли, как описано в работе [6]. $M_{\text{ПММА}}$ определяли, измеряя его характеристическую вязкость в хлороформе [6].

Концентрацию водородных ионов в растворе определяли на приборе ЛПМ-60 в терmostатированных кюветах.

Обсуждение результатов

Из рис. 1, а видно, что начальная скорость полимеризации МАК в присутствии низкомолекулярного ПЭГ изменяется мало, но в интервале молекулярных весов ПЭГ от 1000 до 3000 она резко падает. Дальнейшее увеличение размеров цепей ПЭГ слабо сказывается на скорости полимеризации.

Аналогичная картина наблюдается при полимеризации АК (рис. 1, б), но в этом случае скорость образования ПАК падает в области $M_{\text{ПЭГ}}$ от 3000 до 6000 и не так сильно, как при полимеризации МАК.

Падение скорости полимеризации МАК и АК в присутствии ПЭГ, очевидно, не может быть следствием уменьшения скорости инициирования. Известно, что скорость разложения персульфата калия мало чувствительна к изменениям реакционной среды [7, 8]. То обстоятельство, что скорости образования ПАК и ПМАК падают неодинаково и при различных $M_{\text{ПЭГ}}$, исключает возможность объяснить наблюдаемые явления введением вместе с ПЭГ в реакционную систему слабых ингибиторов. Независимость скорости инициирования от присутствия ПЭГ видна также из рис. 2, на котором приведены данные по продолжительности индукционных периодов при полимеризации МАК в присутствии сильного водорастворимого ингибитора – 2,2',6,6'-тетраметил-N-оксилпиперидина (ТМОП) *. Как

* ТМОП был нам любезно предоставлен Г. П. Постниковой.

видно, индукционные периоды и скорость инициирования одинаковы независимо от того, проводится реакция в воде, водно-метанольной смеси или в водном растворе ПЭГ.

Скорость инициирования персульфатом калия при его концентрации $3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л и 50° , оцененная по данным рис. 2, равна $1,95 \cdot 10^{-8}$ моль/л·мин.

Вычисленные из вискозиметрических данных степени полимеризации ПМАК, образующейся без ПЭГ, а также в его присутствии, составляют

$\sim 10^3 - 10^4$, что находится в хорошем соответствии со степенями полимеризации, вычисленными из данных по скоростям полимеризации и инициирования. (Точные значения молекулярных весов в данном случае получить трудно, так как при использованном способе определения M_v возможны потери пиз-

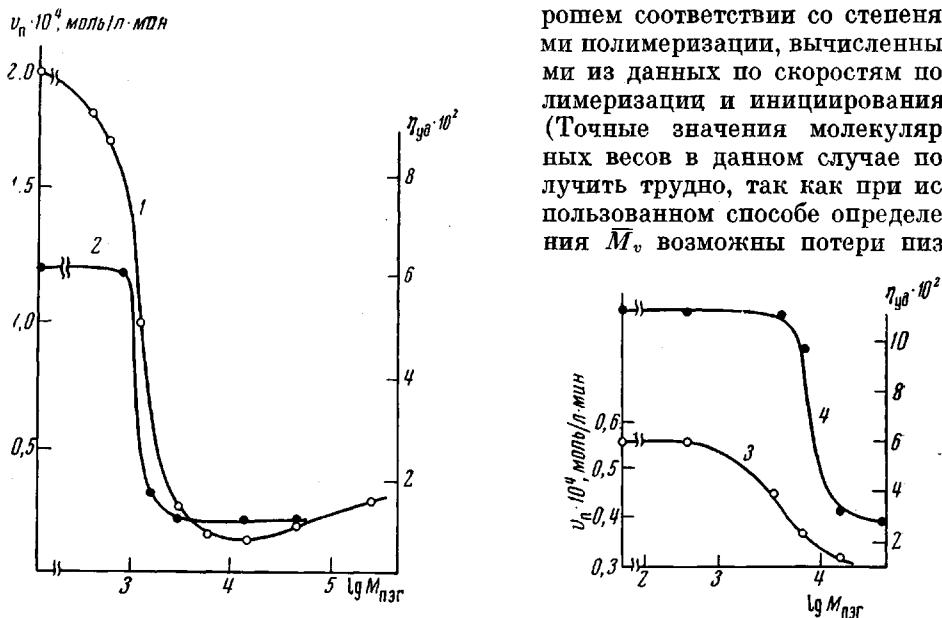


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации МАК (1) и АК (3) и удельной вязкости растворов эквимольных смесей поликислот и ПЭГ (2, 4) от молекулярного веса ПЭГ:

1 — [МАК] = [ПЭГ] = $3,5 \cdot 10^{-2}$; [К₂С₂О₈] = $3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 50° ; 2 — ПМАК, $M = 170\ 000$, с_{ПМАК} = 0,1 г/дл, 45° ; 3 — [АК] = [ПЭГ] = $4,17 \cdot 10^{-2}$; [К₂С₂О₈] = $3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 50° ; 4 — {ПАК}', $M = 120\ 000$, с_{ПАК'} = 0,1 г/дл, 25° . Точки на осах ординат относятся к v_p и η_θ растворов поликислот в отсутствие ПЭГ соответственно. Здесь и на рис. 2, 4—7 концентрации всех полимеров даны в осново-молях

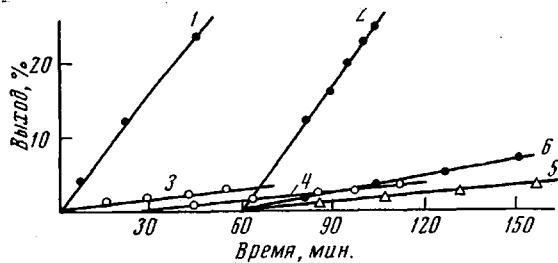


Рис. 2. Зависимости выхода ПМАК от времени при полимеризации в отсутствие (1, 3) и в присутствии ТМОП (2, 4—6); [МАК] = $3,5 \cdot 10^{-2}$; [К₂С₂О₈] = $3,7 \cdot 10^{-4}$; [ПЭГ] = $3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $M_{\text{пэг}} = 15\ 000$, 50° :

1 — МАК, 2 — МАК + ТМОП ($1,19 \cdot 10^{-6}$ моль/л), 3 — МАК + ПЭГ, 4 — МАК + ПЭГ + ТМОП ($0,59 \cdot 10^{-6}$ моль/л), 5 — МАК + ПЭГ + ТМОП ($1,19 \cdot 10^{-6}$ моль/л); 6 — МАК + СН₃ОН 50 об.% + ТМОП ($1,19 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

комолекулярных фракций полимера, а прямое определение молекулярных весов поликислот не представляется возможным, так как комплекс трудно количественно разделить на компоненты.)

Образующийся в процессе реакции комплекс при достижении степеней конверсии $\sim 10\%$ выпадает в осадок, что сопровождается существенным повышением скорости полимеризации, по-видимому, из-за падения скорости обрыва вследствие окклюзии активных центров. Не исключено, что высокие скорости полимеризации АК в присутствии поливинилпирролидона, полиэтиленамина и ПЭГ, отмечавшиеся ранее Фергюссоном и Шах [9, 10], связаны с гетерогенностью реакционной среды, а не с возрастанием скорости роста цепей на введенных макромолекулах. (В настоящей работе часть результатов получена при проведении реакции в тех же условиях, что в работе [10].)

Падение скоростей полимеризации МАК и АК в присутствии ПЭГ прямо связано со способностью ПЭГ образовывать кооперативные комплексы с образующимися поликислотами, что хорошо видно из рис. 1, на котором сравниваются зависимости скоростей полимеризации МАК и АК от молекулярного веса ПЭГ с зависимостями от того же параметра удельных вязкостей ПМАК и ПАК в смесях с эквимольным количеством ПЭГ. В работах [11—14] указывалось, что резкое уменьшение удельных вязкостей растворов поликислот в областях $M_{\text{ПЭГ}}$ от 1000 до 3000 (для ПМАК) и от 3000 до 6000 (для ПАК) соответствует началу комплексования этих поликислот с ПЭГ.

Быстрое падение скорости полимеризации происходит в тех же самых областях $M_{\text{ПЭГ}}$. Это позволяет предположить, что изменение скоростей образования ПМАК и ПАК в присутствии ПЭГ связано с ассоциацией растущих цепей поликислот с макромолекулами ПЭГ.

Как видно из рис. 3, кинетический порядок реакции по ПЭГ равен нулю, т. е. в присутствии ПЭГ начальная скорость полимеризации всегда ниже скорости полимеризации без ПЭГ и не зависит от его концентрации. Последний экспериментальный факт можно объяснить только тем, что все цепи ПМАК и ПАК растут в контакте с макромолекулами ПЭГ. Поскольку присутствие ПЭГ не влияет на скорость инициирования, можно предположить, что инициирующий свободный радикал в растворе присоединяет молекулы мономера, а затем, достигнув длины, достаточной для кооперативного взаимодействия с ПЭГ, связывается с ним в комплекс. Дальнейший рост цепи происходит уже в контакте с полимерной матрицей. Иными словами, в исследованном интервале концентраций ПЭГ на начальной стадии реакции его хватает для «улавливания» практически всех радикалов. Предложенное объяснение хорошо согласуется с результатами, приведенными на рис. 4, а. Кривая 1 описывает зависимость выхода полимера от времени при полимеризации МАК в присутствии относительного малого количества ПЭГ (3% от содержания МАК); начальный участок кривой соответствует полимеризации МАК на ПЭГ. При достижении выхода ПМАК 3—4%, весь ПЭГ оказывается связанным образовавшимся полимером. С этого момента скорость полимеризации начинает быстро расти и достигает скорости полимеризации МАК в отсутствие ПЭГ (кривая 3). Как видно из рис. 4, б, совершенно аналогичная картина наблюдается, если полимеризация происходит при относительно высоких концентрациях мономера. Если к раствору, содержащему те же количества МАК, ПЭГ и инициатора добавить рассчитанное количество ПМАК, соответствующее выходу 4—5%, т. е. связать весь ПЭГ в комплекс, полимеризация начи-

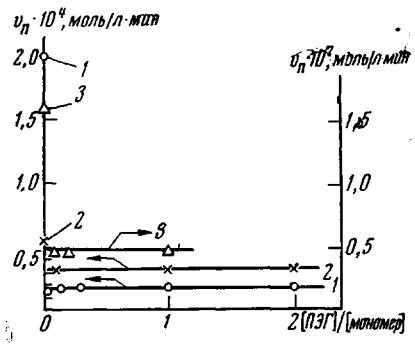


Рис. 3. Зависимость начальных скоростей полимеризации МАК (1) и АК (2, 3) от соотношения [ПЭГ]: [мономер]; $M_{\text{ПЭГ}} = 15\ 000$; 50° :
1 — [МАК] = $3,5 \cdot 10^{-2}$; 2 — [АК] = $4,17 \cdot 10^{-2}$; 3 — [АК] = $1,179$; 1, 2 — $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ = $3,7 \cdot 10^{-4}$, 3 — $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ = $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Точки на оси ординат — полимеризация без ПЭГ

нается со скоростью, равной скорости полимеризации МАК в отсутствие ПЭГ (рис. 4, а, кривая 2).

Таким образом, все макрорадикалы ПАК и ПМАК, достигнув за время роста некоторой длины, ассоциируют с ПЭГ. Результатом такой ассоциации является падение скорости образования полимера.

Так как на скорость инициирования присутствие ПЭГ не влияет, причинами падения скорости полимеризации могут быть: а) мономолекулярный обрыв вследствие окклюзии свободных радикалов в плотных клубках

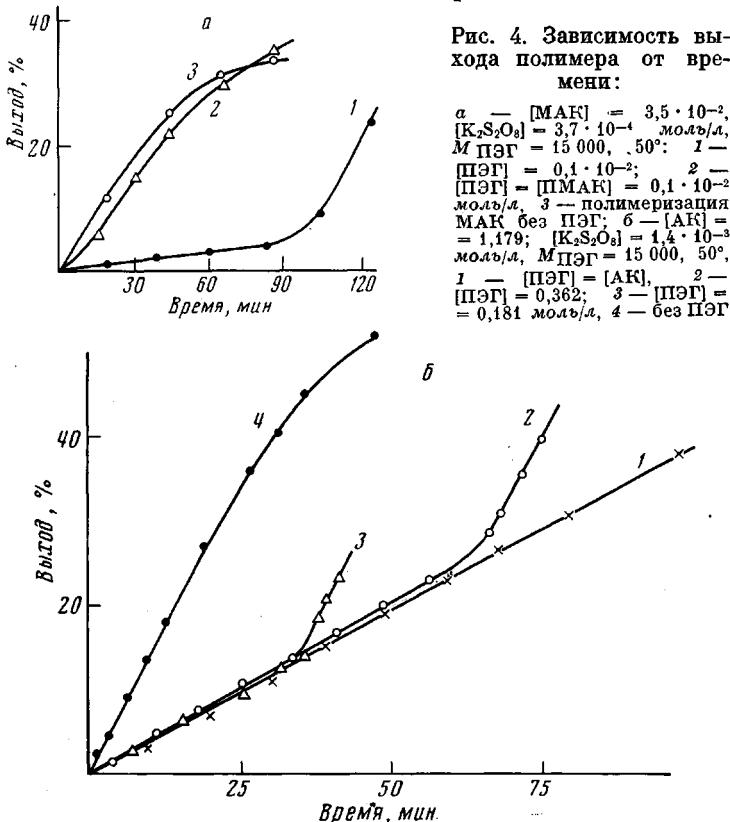


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от времени:

а — $[МАК] = 3,5 \cdot 10^{-2}$,
 $[K_2S_2O_8] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л,
 $M_{ПЭГ} = 15\ 000$, 50° : 1 —
 $[ПЭГ] = 0,1 \cdot 10^{-2}$; 2 —
 $[ПЭГ] = [ПМАК] = 0,1 \cdot 10^{-2}$
 моль/л, 3 — полимеризация
 МАК без ПЭГ; б — $[АК] =$
 $= 1,179$; $[K_2S_2O_8] = 1,4 \cdot 10^{-3}$
 моль/л, $M_{ПЭГ} = 15\ 000$, 50° ,
 1 — $[ПЭГ] = [АК]$, 2 —
 $[ПЭГ] = 0,362$; 3 — $[ПЭГ] =$
 $= 0,181$ моль/л, 4 — без ПЭГ

комплекса, б) переход реакции роста в диффузионную область из-за высокой плотности клубков комплекса, в) уменьшение скорости роста цепей МАК при контакте активного центра с матрицей из-за изменения условий присоединения мономера к радикалу.

Как показал Осада [15], первыми двумя из указанных причин нельзя объяснить все кинетические особенности полимеризации АК и МАК на ПЭГ, а приходится принять, что при ассоциации растущих цепей с матрицами в исследуемой системе изменяются условия элементарного акта роста цепей.

В работах [12—14] указывалось, что образование комплексов поликислот и ПЭГ — обратимая реакция, которая характеризуется двумя типами равновесий. Равновесие первого типа реализуется на макромолекулярном уровне, т. е. комплекс может диссоциировать на макромолекулярные компоненты. С ростом молекулярного веса компонентов это равновесие смещается в сторону образования комплекса, и при относительно высоких молекулярных весах комплекс практически не диссоциирует. Не исключено, что прочной ассоциации растущей цепи, уже достигнувшей больших размеров, с матрицей, предшествует многократная «посадка» макрорадикала на цепь с последующей диссоциацией. Разумеется, это возможно в том случае, если средняя продолжительность «жизни» макрорадикала и матрицы в ассоциированном состоянии много меньше скорости роста

цепи на матрице. В противном случае, макрорадикал, ассоциировав с матрицей, быстро успеет вырасти до таких размеров, когда диссоциация окажется уже практически невозможной. Второй тип равновесия имеет место внутри ассоциированной пары макромолекул. Иными словами, связь в комплексе не жесткая, а лабильная — участки цепей могут ассоциировать и диссоциировать, тогда как на макромолекулярные компоненты разделения не происходит. Поэтому нет никаких оснований полагать, что активный центр цепи, растущей на ПЭГ, все время связан (через водородную связь) с матрицей и каждый элементарный акт роста цепи происходит при условии жесткой связи активного центра с ПЭГ. Можно лишь утверждать, что как только растущий макрорадикал достигнет определенной длины и ассоциирует с матрицей, с этих пор активный центр будет находиться в среде, сильно обогащенной ПЭГ. Этот вывод хорошо согласуется с данными по полимеризации АК и МАК в водо-метанольных средах.

На рис. 5 приведены зависимости начальных скоростей полимеризации МАК и АК в водо-метанольных средах от состава растворителя. Как видно, скорости полимеризации мономеров падают при увеличении доли метанола в растворителе, причем относительное падение скорости полимеризации МАК заметно больше. В то же время скорость образования полимера в присутствии ПЭГ нечувствительна к составу реакционной среды и остается постоянной в широком интервале концентраций метанола.

Из рис. 5 и таблицы видно, что при увеличении концентрации метанола в реакционной среде, наряду с падением скоростей полимеризации МАК и АК, изменяется также и ряд кинетических характеристик процессов. Так, в случае МАК существенно возрастает суммарная энергия активации полимеризации $E_{\text{сумм}}$, что согласуется с данными других исследователей [16]. Величины $E_{\text{сумм}}$ при полимеризации МАК (10 ккал / моль) и АК (17 ккал / моль) в воде хорошо согласуются с соответствующими значениями, имеющимися в литературе (10,8 ккал / моль для МАК при использовании перекиси водорода в качестве инициатора [17] и 16,6 ккал / моль для АК, инициатор персульфат калия [18]). Возможно, что возрастание $E_{\text{сумм}}$ при переходе к 50%-ному метанолу в случае МАК связано с существенным повышением кинетического порядка реакции по инициатору. В случае АК переход от водной к водо-метанольным средам сопровождается понижением кинетического порядка реакции по мономеру с 1,6 до 1,1 (порядок по мономеру при полимеризации АК в воде, равный 1,5, наблюдался также в работе [18]). Причина такого высокого

Кинетические характеристики полимеризации МАК и АК *

Мономер	$E_{\text{сумм}}$, ккал/моль										Порядок	
	по инициатору					по мономеру					$n_H \cdot 10^4$, моль/мин	$n_M \cdot 10^4$, моль/мин
	H_2O	$H_2O + ПЭГ$	$50\% CH_3OH$	$50\% CH_3OH + ПЭГ$	H_2O	$H_2O + ПЭГ$	$50\% CH_3OH$	$50\% CH_3OH + ПЭГ$	H_2O	$H_2O + ПЭГ$		
МАК	2,0 0,55	0,17 0,32	0,26 0,27	0,17 0,26	10 17	17 20	14—16 17	17 —	0,3—0,35 0,7	0,7 0,7	0,55 0,7	1,1 1,6
АК											1 1,6	1,1

* $[MAK] = 3,5 \cdot 10^{-2}$; $[AK] = 4,17 \cdot 10^{-2}$; $[K_2S_2O_8] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $ПЭГ = [мономер]/50$.

значения кинетического порядка по мономеру неясна. По-видимому, ее следует искать в особенностях реакции роста цепей ПАК, так как скорость инициирования не зависит от концентрации мономера (АК) [15] и, кроме того, она не изменяется в присутствии ПЭГ, тогда как порядок по мономеру падает при введении ПЭГ в реакционную систему.

Из таблицы хорошо видно, что скорость образования поликислот и другие кинетические характеристики процессов при полимеризации АК и МАК на ПЭГ в воде и без ПЭГ в 50%-ном метаноле близки или совпадают. Это дает основание полагать, что в водной среде условия роста и обрыва цепей, ассоциированных с ПЭГ, близки к соответствующим условиям в 50%-ном метаноле.

Последнее предположение подтверждается результатами исследования конфигурационного состава полимеров, полученных в присутствии ПЭГ и без него. Известно, что если полимеризация МАК проводится в воде, то

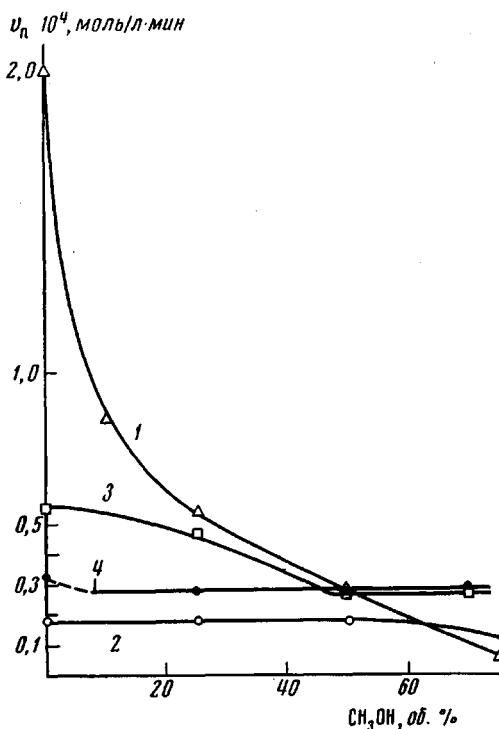


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации от содержания метанола в реакционной смеси, 50°, $[K_2S_2O_8] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $M_{\text{пэг}} = 15\,000$:

1 — $[\text{МАК}] = 3,5 \cdot 10^{-2}$; 2 — $[\text{МАК}] = [\text{ПЭГ}] = 3,5 \cdot 10^{-2}$;
3 — $[\text{АК}] = 4,17 \cdot 10^{-2}$; 4 — $[\text{АК}] = [\text{ПЭГ}] = 4,17 \cdot 10^{-2}$ моль/л

точно концентрированным растворам низкомолекулярного аналога матрицы.

Матрицы такого рода (которые можно называть простейшими, или примитивными) являются своеобразными микрореакторами. Полимеризация

* В работе [1] отмечалось, что микротактичность ПМАК, полученной в присутствии ПЭГ и его низкомолекулярного аналога — глима (диметилового эфира этиленгликоля), одинакова. По-видимому, отсутствие разницы в спектрах ЯМР соответствующих полимеров объяснялось тем, что полимеризацию МАК в этом случае проводили при концентрациях мономера и добавок (ПЭГ и глима) ~ 1 моль/л, когда низкомолекулярная добавка может уже существенно изменять полимеризационную среду.

добавление метанола или других органических растворителей в полимеризационную среду приводит к увеличению доли синдиотактических триад в образующейся ПМАК примерно на 10%. На рис. 6 приведены спектры ЯМР полиметилметакрилатов, полученных из ПМАК, образовавшихся в воде в присутствии и отсутствие ПЭГ. При обсчете спектров получены следующие данные: ПМАК, полученная без ПЭГ, содержит триад: синдио — 0,72, гетеро — 0,23, и изо — 0,05; ПМАК, полученная с ПЭГ: синдио — 0,78, гетеро — 0,18 и изо — 0,04; т. е. ПМАК, полученная в присутствии ПЭГ, содержит на 6% больше синдиотактических триад, чем полученная просто в воде. Этот результат свидетельствует об изменении условий элементарного акта роста цепи ПМАК и ПЭГ*.

Таким образом, в исследованном случае роль макромолекулярной матрицы сводится к захвату всех растущих цепей и к созданию около активного центра реакционной среды, близкой по свойствам к доста-

в этих микрореакторах может быть нечувствительна к добавкам, которые сильно влияют на процесс образования полимера в обычных условиях, если сродство этих добавок к матрице мало и они выдавливаются из ее клубков. Если же такие добавки способны сильно сорбироваться в клубках матрицы, то их эффективность при полимеризации может сильно возрасти.

В работах [19, 20] высказывается предположение, что при полимеризации МАК в водных средах существенную роль играют гидрофобные взаимодействия, которые могут стабилизировать водородные связи мономерных молекул друг с другом, либо с активным центром. Сравнение полученных нами экспериментальных данных по полимеризации в одних и тех же условиях МАК и АК со всей очевидностью свидетельствуют в пользу такого предположения. В самом деле, МАК содержит более громоздкий углеводородный заместитель, чем АК. В соответствии с этим, введение ве-

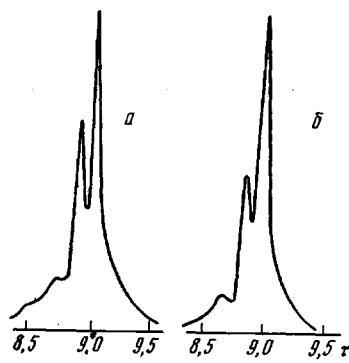


Рис. 6

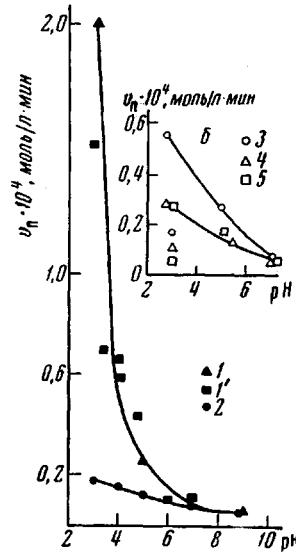


Рис. 7

Рис. 6. ЯМР-спектры полиметилметакрилатов, полученные из ПМАК. Условия образования ПМАК: 50°, $[K_2S_2O_8] = 3,7 \cdot 10^{-4}$, $[MAK] = 3,5 \cdot 10^{-2}$; а — без ПЭГ; б — $[ПЭГ] = 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $M_{паг} = 15\,000$, глубина конверсии 10%

Рис. 7. Зависимость начальных скоростей полимеризации МАК (а) и АК (б) от pH среды, 50°, $[K_2S_2O_8] = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $M_{паг} = 15\,000$:

а — $[МАК] = 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 1, 1' — без ПЭГ, 2 — $[ПЭГ] = [МАК]$; б — $[АК] = 4,17 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 3 — без ПЭГ, 4 — $[ПЭГ] = [АК]$, 5 — в 50%-ном метаноле, без ПЭГ

ществ, способных разрушать гидрофобное взаимодействие (метиловый спирт, ПЭГ), гораздо сильнее влияет на процесс полимеризации МАК, чем АК. Согласуется с этим и тот факт, что трет. бутиловый спирт сильнее снижает скорость полимеризации МАК, чем метиловый, так как способен более эффективно конкурировать за образование гидрофобной связи с мономером и растущей цепью.

На основании данных, имеющихся в литературе, и данных, полученных нами, трудно дать исчерпывающий ответ на вопрос о том, каким именно образом гидрофобные взаимодействия (и, как следствие, стабилизированные им водородные связи) влияют на процесс полимеризации, например, существенно ли то, что мономер может находиться в водном растворе в димерной форме, или определяющим является взаимодействие мономера с растущей цепью и активным центром.

Не конкретизируя роль гидрофобного взаимодействия при полимеризации МАК и АК в воде, а лишь приняв, что с ним связаны высокие скорости полимеризации этих мономеров, можно, тем не менее, предположить, что ионизация мономера должна приводить к явлениям того же порядка, что и введение в реакционную систему веществ, способных разрушать гидрофобные взаимодействия. В самом деле, ионизация мономера, сопровождающаяся сильной сольватацией заряженных молекул водой, должна также приводить к разрушению гидрофобных взаимодействий.

На рис. 7 приведены зависимости начальных скоростей полимеризации МАК и АК от pH. Характер этих зависимостей хорошо известен, поэтому мы обошлись измерениями скорости лишь при двух-трех значениях pH, сравнив полученные нами данные с литературными. Эти результаты хорошо согласуются (для примера на рис. 7 приведены скорости полимеризации МАК при различных pH, рассчитанные из данных работы [21] — точки 1').

На том же рисунке приведены аналогичные зависимости, но полученные в условиях, когда в реакционной среде присутствовал ПЭГ. Хорошо видно, что в присутствии ПЭГ скорость полимеризации гораздо менее чувствительна к изменению pH среды (комплекс ПМАК с ПЭГ устойчив до pH = 6 [15]). В самом деле, если поместить активный центр в «микрореактор» — клубок ПЭГ, в котором гидрофобные взаимодействия, ответственные за высокую скорость полимеризации мономера, разрушены, то изменение заряда молекул мономера уже не приводит к катастрофическому падению скорости в таком «микрореакторе». Полимерная природа добавки при этом не играет роли, так как тождественная картина наблюдается при изменении pH водно-метанольной полимеризационной среды (рис. 7).

Приведенные здесь соображения о роли гидрофобных взаимодействий носят чисто качественный характер и не претендуют на роль обобщений. Очевидно, что полимеризация МАК и АК в водных средах — достаточно сложные процессы, которые должны быть всесторонне изучены перед тем, как будет вынесено окончательное суждение об их механизме.

Выводы

1. Исследована радикальная полимеризация акриловой и метакриловой кислот в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ) различных молекулярных весов. Показано, что все растущие в растворе цепи полиакриловой и полиметакриловой кислот, достигнув некоторой длины, ассоциируют с макромолекулами ПЭГ.

2. Макромолекулярная матрица ПЭГ в исследованном случае играет роль микрореактора, в котором реакционная среда близка по свойствам к концентрированному раствору ПЭГ или его низкомолекулярного аналога.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Осада, А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргии, Докл. АН СССР, 191, 399, 1970.
2. Ю. Н. Юрьев, Практические работы по органической химии, изд-во МГУ, 1957.
3. Синтезы органических препаратов, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 374.
4. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, изд-во «Мир», 1965.
5. Т. Н. Гриценко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1238, 1956.
6. С. С. Уразовский, И. Т. Слюсаров, Высокомолек. соед., 3, 420, 1961.
7. L. Kolthoff, I. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3655, 1951.
8. A. Jenkins, M. Breuer, Trans. Faraday Soc., 59, 131, 1963.
9. J. Fergusson, S. Sharp, Europ. Polymer J., 4, 373, 1968.

10. J. Fergusson, S. Shah, *Europ. Polymer J.*, 4, 611, 1968.
 11. А. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б12, 329, 1970.
 12. А. Б. Зезин, И. М. Паписов, В. Б. Рогачева, В. В. Луценко, А. Д. Антипина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Лейден, 1970.
 13. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А14, 941, 1972.
 14. И. М. Паписов, Симпозиум по кинетике и механизму макромолекулярных реакций, Москва, 1970.
 15. Е. Осада, Диссертация, 1970.
 16. G. Smets, C. Scherfueg, *J. Polymer Sci.*, B6, 547, 1968.
 17. A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1360, 1957.
 18. Ito, Suzuki, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, 59, 717, 1956.
 19. В. Г. Попов, Диссертация, 1969.
 20. Д. А. Топчиев, В. Г. Попов, В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
 21. S. H. Pinner, *J. Polymer Sci.*, 9, 282, 1952.
-

POLYMERIZATION OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS IN THE PRESENCE OF POLY(ETHYLENE GLYCOLS)

*I. M. Papisov, V. A. Kabanov, E. Osada, M. Leskano Brito,
J. Reimont, A. N. Gvozdetskit*

Summary

The radical polymerization of acrylic and methacrylic acids in the presence of poly(ethylene glycols) (PEG) of different molecular weights has been studied. It is shown that on reaching a certain length, all chains of polyacrylic and polymethacrylic acids growing in solution associate with PEG molecules. The macromolecular matrix of PEG acts as a microreactor in which the reaction medium is similar in its properties to a concentrated solution of PEG or its low-molecular analog.
