

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**
Том (A) XIV
1972

№ 3

УДК 541.64 : 543.47 : 542.61 : 547.391.3

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДИОКСАН —
ВОДА НА ПРОЦЕСС СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

***В. Д. Безуглый, И. Б. Воскресенская, Т. А. Алексеева,
М. М. Гернер***

Прогрессирующее увеличение числа работ, посвященных исследованию влияния среды на процесс сополимеризации, связано с важностью выяснения влияния условий проведения процесса на состав сополимера и константы относительных активностей мономеров.

Из схемы $Q - e$ Алфрея и Прайса [1] вытекает, что произведение констант сополимеризации $r_1 r_2$ должно отражать влияние среды на реакцию. Однако долгое время считали, что значения констант сополимеризации мономеров не зависят от природы растворителя [1, 2]. В последние годы появились сообщения [3—7] о том, что при сополимеризации акриловых кислот с винильными мономерами в среде растворителей, способных к образованию водородных связей, константы сополимеризации значительно отличаются от констант, найденных для сополимеризации в массе или в индифферентных растворителях.

Таблица I
Сополимеризация ММА с МАК в смесях растворителей различного состава

МАК в начальной смеси мономеров, мол. %	Состав растворителя диоксан : вода, об. %						
	100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30	50 : 50	30 : 70	0 : 100
МАК в сополимере (m_2), мол. %							
96,1	97,0	96,0	96,0	96,4	95,4	90,0	92,0
91,3	91,5	94,2	90,5	90,3	90,5	86,0	83,0
82,3	91,3	88,1	81,5	80,6	80,5	76,0	73,0
73,0	81,0	82,5	71,5	79,0	71,3	68,0	62,0
63,6	69,0	74,0	61,5	63,2	61,5	59,0	53,3
53,7	67,5	68,0	53,5	49,4	49,0	49,2	45,0
43,6	61,4	61,0	47,3	40,5	42,6	42,0	34,5
33,5	54,0	47,5	35,6	30,2	27,9	30,4	32,1
22,0	37,8	34,0	30,8	16,0	12,3	19,4	15,0
11,4	22,5	20,0	19,4	19,9	6,0	10,5	7,0
6,0	16,0	11,0	—	2,3	5,3	6,7	—

В большинстве опубликованных работ [3, 5, 7] изменение реакционной способности акриловых кислот в среде полярных растворителей не связывают со способностью этих кислот к диссоциации. Поэтому представляет интерес изучение изменения реакционной способности метакриловой кислоты (МАК) в зависимости от степени ее диссоциации в реакционной среде. С этой целью нами был изучен процесс сополимеризации МАК с метилметакрилатом (ММА) в водно-диоксановых растворах.

Выбор указанных мономеров в качестве объектов изучения вызван, прежде всего, необходимостью исследования условий введения карбоксильных групп в цепь насыщенного полимера, что открывает большие возможности для получения на их основе трехмерных полимеров.

Экспериментальная часть

Сополимеризацию MMA с МАК проводили при 55° в течение 8 час. в присутствии 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Суммарная концентрация мономеров составляла 20 вес.%. Содержание основного вещества в мономерах: MMA — 99,97%; МАК — 99,90%. В качестве растворителя использовали смеси диоксана с водой в соотношениях, указанных в табл. 1.

О степени превращения судили по изменению концентраций обоих мономеров. Общее содержание непрореагировавших мономеров в реакционной среде определяли бромид-броматным методом [8]; полярографическим методом находили в системе MMA, а содержание МАК рассчитывали по разности. Полученные данные были использованы для расчета состава сополимера и констант сополимеризации.

Полярографическое определение MMA производили на фоторегистрирующем полярографе Гейровского LP-55а с зеркальным гальванометром, обладающим чувствительностью $1,65 \cdot 10^{-9} A/mm$ в термостатированном электролизере с внутренним анодом при 25°.

Характеристики ртутного капельного электрода: $m = 0,650 \text{ mg/sec}$, $t = 10 \text{ сек. при } H = 50 \text{ см}$ и разомкнутой цепи. Анодом служила донная ртуть.

В качестве фона для полярографирования использовали 0,25 н. раствор гидроокиси тетраэтиламмония в 80% метаноле. В этих условиях при полярографировании смеси, содержащей MMA и МАК, наблюдается только волна эфира, так как МАК не восстанавливается на ртутном капельном электроде [9].

Стандартные растворы ($c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$) были приготовлены растворением навесок в смеси диоксана с метанолом, либо метанола с водой. Содержание MMA находили по калибровочному графику, рассчитанному по методу наименьших квадратов [10].

Расчет констант сополимеризации был проведен по интегральному уравнению состава сополимера [1]. Подбор параметра p осуществлялся графически по методу Штрайхмана [11], кроме случая, когда в процессе сополимеризации образуется азеотропный сополимер (рис. 1, кривая 3).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные о сополимеризации MMA с МАК в смесях диоксана с водой различного состава.

Кривые состава сополимера в случае проведения сополимеризации в различных смесях растворителя представлены на рис. 1. Форма кривых 1 и 2 свидетельствует о том, что $r_1 < 1$, а $r_2 > 1$, т. е. мономер M_2 (МАК) обладает более высокой реакционной способностью по отношению к полимерным радикалам обоих типов, чем мономер M_1 (MMA). Поскольку сополимер обогащен тем компонентом, константа сополимеризации которого больше, то в этих условиях образующийся сополимер обогащен МАК.

Форма кривой 3 (рис. 1) соответствует случаю, когда $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$. Это означает, что M_2 более активен по отношению к полимерному радикалу M_1 , чем M_1 , тогда как по отношению к радикалу M_2 M_2 более активен, чем M_1 .

Следовательно, при проведении процесса сополимеризации в среде, содержащей 80% диоксана и 20% воды, образуется азеотропный сополимер при следующем составе исходной смеси: 52% МАК и 48% MMA.

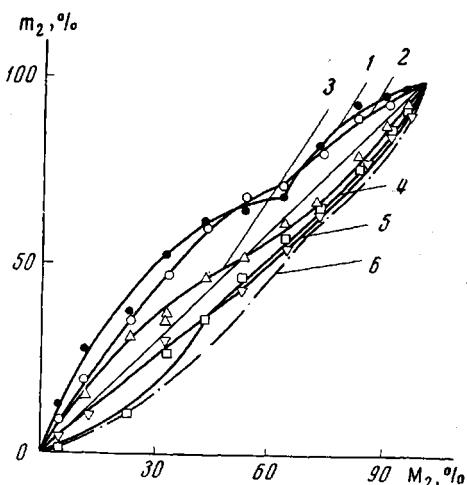


Рис. 1. Зависимость состава сополимера MMA с МАК от соотношения диоксана: вода: 1 — 10 : 0; 2 — 9 : 1; 3 — 8 : 2; 4 — 5 : 5; 5 — 3 : 7; 6 — 0 : 10

Форма кривых 4—6 представляет случай, когда $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, т. е. M_2 менее активен, чем M_1 , по отношению к обоим типам полимерных радикалов. Образующийся сополимер обогащен MMA. Как видно из кривых 4—6 (рис. 1), при содержании воды в растворителе от 50 до 100% азеотропной сополимер не образуется.

На кривых состава сополимера можно отметить перегибы, соответствующие границе перехода гомогенного процесса в гетерогенный. Например, сополимеризация в диоксане является гетерогенным процессом при содержании МАК в исходной смеси больше 60% (рис. 1, кривая 1), в то время как в водной среде процесс является гомогенным при содержании МАК в исходной смеси более 70% (рис. 1, кривая 6). Интегральное уравнение состава сополимера не применимо к тем случаям, когда образующийся сополимер высаживается в процессе реакции [1]. Выпавший в ходе реакции сополимер влияет на дальнейший ход протекания процесса. Влияние выпавшего полимера можно фиксировать относительными активностями в гетерогенных и гомогенных условиях [12].

Для оценки степени этого влияния нами были определены константы сополимеризации MMA и МАК в случае проведения процесса в среде диоксана, т. е. когда процесс проходит в гетерогенных и гомогенных условиях. Результаты этого определения свидетельствуют о том, что в случае гетерогенной сополимеризации r_1 и r_2 имеют величины: $0,64 \pm 0,09$ и $1,04 \pm 0,07$; а в случае гомогенного процесса — $0,12 \pm 0,007$ и $1,33 \pm 0,027$ (индекс 1 относится к MMA, индекс 2 — к МАК).

Таблица 2

Константы сополимеризации MMA (r_1) и МАК (r_2) в смесях диоксана с водой

Состав смеси растворителя вода : диоксан, об. %	r_1	r_2	Диэлектрическая проницаемость при 45° [13]	Степень диссоциации МАК, % [14]
Без растворителя*	$0,35 \pm 0,01$	$1,63 \pm 0,12$	—	—
0 : 100	$0,12 \pm 0,007$	$1,33 \pm 0,027$	2,21	0
10 : 90	$0,44 \pm 0,005$	$1,22 \pm 0,02$	—	—
20 : 80	$0,58 \pm 0,05$	$0,66 \pm 0,03$	8,62	—
30 : 70	$1,90 \pm 0,09$	$0,64 \pm 0,01$	15,80	—
50 : 50	$2,05 \pm 0,63$	$0,70 \pm 0,09$	—	—
70 : 30	$2,37 \pm 0,77$	$0,66 \pm 0,19$	—	—
100 : 0	$2,61 \pm 0,83$	$0,43 \pm 0,10$	80,0	20

* Данные взяты из работы [6].

Это явление можно объяснить особенностью протекания гетерогенной сополимеризации. Очевидно, в процессе реакции значительная часть растущих макрорадикалов окклюдируется в выпавшем сополимере, что приводит к изменению условий протекания процесса, которое в свою

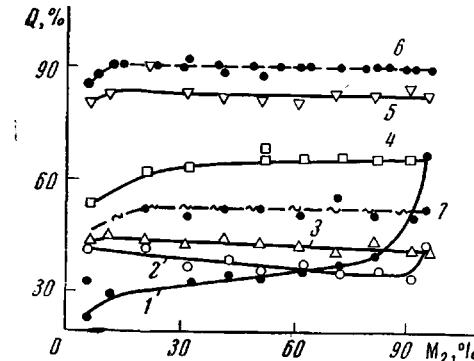


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера Q от начальной концентрации МАК. Пояснение кривых см. рис. 1; 7 — 7 : 3

малько количественно оценить значениями сомономеров при их сополимеризации [12].

Для оценки степени этого влияния нами были определены константы сополимеризации MMA и МАК в случае проведения процесса в среде диоксана, т. е. когда процесс проходит в гетерогенных и гомогенных условиях. Результаты этого определения свидетельствуют о том, что в случае гетерогенной сополимеризации r_1 и r_2 имеют величины: $0,64 \pm 0,09$ и $1,04 \pm 0,07$; а в случае гомогенного процесса — $0,12 \pm 0,007$ и $1,33 \pm 0,027$ (индекс 1 относится к MMA, индекс 2 — к МАК).

Это явление можно объяснить особенностью протекания гетерогенной сополимеризации. Очевидно, в процессе реакции значительная часть растущих макрорадикалов окклюдируется в выпавшем сополимере, что приводит к изменению условий протекания процесса, которое в свою

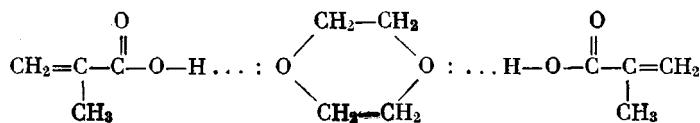
очередь отражается на величинах r_1 и r_2 . В дальнейшем для сравнения влияния системы растворителей диоксан — вода на процесс сополимеризации учитывались данные, описывающие сополимеризацию ММА с МАК в гомогенных условиях.

В табл. 2 представлены полученные константы сополимеризации в зависимости от состава растворителя, его диэлектрической проницаемости [13], а также степень диссоциации МАК в воде и в диоксане [14]. Для сравнения приведены величины r для мономеров в массе [6].

Следует также отметить, что в среде воды и в смеси 30% диоксана и 80% воды составы сополимеров и константы сополимеризации оценивали при очень большой глубине превращения (80—90%, рис. 2), что приводит к значительным ошибкам в оценке этих величин.

Из приведенных данных видно, что переход от сополимеризации в массе к сополимеризации в диоксане существенно влияет на величины констант сополимеризации. Причину этого изменения следует искать и в этом случае, как и в случае уже изученных систем [3—7], во взаимодействии МАК с диоксаном.

Диоксан является сильным акцептором протонов и поэтому может образовывать с карбоновыми кислотами комплексы за счет водородных связей типа



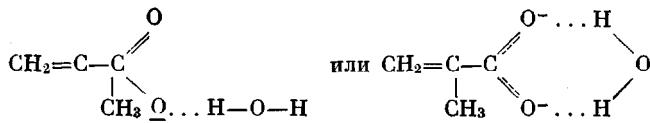
Уменьшение реакционной способности МАК при сополимеризации в среде диоксана по сравнению с сополимеризацией в массе можно объяснить, во-первых, меньшей подвижностью комплекса МАК — диоксан, во-вторых, стерическими препятствиями при взаимодействии этого комплекса с радикалом; в-третьих, частичной ионизацией карбоксильных групп, вызванной образованием водородных связей между молекулами МАК и диоксана. Ионизация карбоксильной группы, расположенной по соседству с двойной связью, вызывает сдвиг электронной плотности по направлению к двойной связи, т. е. происходит повышение электронной плотности у β -углеродного атома двойной связи, что проявляется в меньшей активности мономера кислоты.

С другой стороны, из экспериментальных данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 1, можно проследить, что по мере увеличения концентрации воды в реакционной среде активность МАК также падает, и сополимер обогащается MMA.

Полученные результаты объясняются совокупностью следующих факторов.

1. Увеличением степени диссоциации кислоты и превращением незаряженной частицы МАК в анион, который за счет одновременного изменения Q и e является менее реакционноспособным, чем недиссоциированная кислота (величины Q и e для МАК и метакрилатного аниона соответственно равны: 2,0 и +0,7; 0,9 и -1,0 [15]).

2. Ассоциацией между молекулами воды и анионами кислоты



Кроме отмеченного, с увеличением концентрации воды в реакционной среде увеличивается выход сополимера (рис. 2), так как изменяется скорость сополимеризации. Хотя обычно реакции между радикалами имеют тенденцию ускоряться в растворителях с высокой диэлектрической

проницаемостью, что должно приводить к росту k_o , однако, с другой стороны, по-видимому, повышается общая реакционность радикалов в таких средах, что приводит к росту k_p , очевидно, определяющую общую скорость процесса.

Из изложенного следует, что проведение процесса сополимеризации ММА с МАК в растворителях различного состава является эффективным способом преобразования состава сополимера и, следовательно, его свойств.

Выводы

1. С помощью полярографического метода изучена совместная полимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой (МАК) в смесях диоксана с водой.

2. Показано, что при сополимеризации в среде диоксана реакционная способность МАК ниже, чем в массе, что вызвано образованием комплексов кислоты с диоксаном.

3. Установлено, что по мере увеличения количества воды в реакционной среде активность МАК падает, что, в основном, объясняется изменением степени диссоциации МАК.

Украинский заочный политехнический институт
Завод медицинских пластмасс
и стоматологических материалов

Поступила в редакцию
6 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
2. Ц. Тейдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 86.
3. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
4. R. Kegberg, Makromolek. Chem., 96, 30, 1966.
5. H. Negma, Faserforsh. und Textiltechn., 18, 326, 1967.
6. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, Г. Д. Панова, Л. В. Царева, Труды по химии и химич. технологий, вып. 2, Горький, 1968, стр. 222.
7. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., A12, 553, 1970.
8. В. Боршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1953.
9. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, изд-во «Химия», 1968.
10. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физматгиз, 1960.
11. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншайдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
12. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Т. И. Патрикеева, Высокомолек. соед., 6, 2040, 1964.
13. Г. Хариед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, Изд-во иностр. лит., 1952.
14. И. В. Назарова, В. И. Елисеева, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 587, 1967.
15. T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4221, 1953.

POLAROGRAPHIC STUDY OF THE EFFECT OF THE SOLVENT SYSTEM DIOXANE-WATER ON COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID

V. D. Bezuglyi, I. B. Voskresenskaya, T. A. Alekseeva,
M. M. Gerner

Summary

The copolymerization of MMA and MA in dioxane-water mixtures has been studied by a polarographic method. It is shown that in the case of copolymerization in dioxane the reactivity of MA is lower than that in bulk, which is due to formation of acid-dioxane complexes.