

УДК 541(64+127):547.39

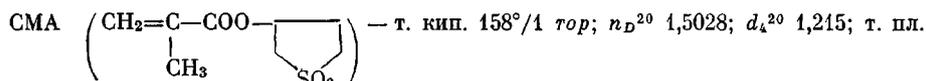
**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СУЛЬФОЛАНОВОГО ЭФИРА
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*А. И. Воробьева, Э. И. Аблякимов, Г. В. Леплянин,
С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев*

Исследована кинетика полимеризации сульфоланового эфира метакриловой кислоты (СМА) и его сополимеризации с метилметакрилатом, стиролом и метакриловой кислотой. Отмечена повышенная активность СМА по сравнению с большинством известных метакрилатов в реакциях радикальной полимеризации.

Серосодержащие полимеры обладают рядом ценных свойств, к числу которых следует отнести повышенную термо-, тепло-, свето- и химическую стойкость [1–4], высокие значения диэлектрических и физико-механических показателей [4, 5], хорошую адгезию к различным материалам [6]. В последние годы такие полимеры явились предметом многочисленных исследований [7, 8, 10]. Полимеризация серосодержащих винильных мономеров и сополимеризация их с различными мономерами является перспективным способом синтеза серосодержащих полимеров и модификации широко распространенных полимеров. Сульфолановые эфиры непредельных кислот являются одними из интересных мономеров [9]. Однако в литературе отсутствуют сведения о кинетике полимеризации этих мономеров. В связи с этим в данной работе приводятся результаты исследования кинетики радикальной гомо- и сополимеризации сульфоланового эфира метакриловой кислоты (СМА) и некоторые свойства полученных полимеров.

Экспериментальная часть



39–40°; элементный состав, %: С 47,0; Н 6,0; S 15,8; полосы поглощения в ИК-спектре, см^{-1} : 1132, 1143, 1287, 1328 (SO_2 -группы); 1378, 1443, 2960 (CH_3 -группы); 1400, 2920 (CH_2 -группы); 947, 1017, 1630, 3020, 3040 ($\text{C}=\text{C}$ -связи); 1132 ($-\text{COC}$ -группы); 1715 ($\text{O}=\text{C}$ -группы). Стирол и ММА очищали обычными методами [11], стирол — т. кип. 42°/15 тор; n_D^{20} 1,5465; ММА — т. кип. 46°/100 тор; n_D^{20} 1,4130. Метакриловую кислоту (МАК) сушили над безводным хлористым кальцием и трижды перегоняли в вакууме 44,5°/2 тор; n_D^{20} 1,4315. Дивинил азодизомасляной кислоты (ДАК) трижды перекристаллизовывали из метанола и сушили под вакуумом до постоянного веса, т. пл. 102°. Все используемые при полимеризации растворители очищали обычными методами [12]; они имели табличные характеристики.

Кинетику гомо- и сополимеризации изучали dilatометрически при низких степенях превращения (менее 10%) в присутствии ДАК (0,01 вес. %). Dilатометры запаивали после вакуумирования при 10^{-3} – 10^{-4} тор. Во всех случаях, за исключением определений порядка по мономеру, объемное соотношение мономер : растворитель составляло 1 : 1. Коэффициент контракции K СМА, найденный из нескольких опытов по выходу полимера при 50°, равен 0,142. Для ориентировочной оценки K при сополимеризации применяли принцип аддитивности, используя известные значения K вторых мономеров [13, 14].

Полимеры очищали трех-четырёхкратным переосаждением с последующей сушкой в вакууме при 60°. Гомополимер переосаждали серным эфиром из ДМФА. Растворители и осадители, используемые при очистке сополимеров, приведены в табл. 1. Состав сополимеров определяли элементарным анализом. Константы сополимеризации определяли по методу Майо и Льюиса [15].

Результаты и их обсуждение

Кинетику полимеризации СМА изучали в среде ДМФА, ДМСО и бензола. Кинетические исследования в бензоле затруднены из-за гетерогенности среды при больших концентрациях СМА.

Как видно из табл. 2 и рис. 1, 2, природа растворителя не оказывает существенного влияния на скорость полимеризации СМА. Кинетические порядки по мономеру и инициатору, найденные графически

Таблица 1

Свойства сополимеров СМА (M_1) с некоторыми винильными мономерами

M_2	M_2 в со- полиме- ре, мол. %	Т. раз- мягч., °С	Т. тек., °С	Очистка полимеров		Растворители	Характерные полосы в ИК-спектре, см ⁻¹
				раство- ритель	осади- тель		
Стирол	100	107	153	Диок- сан	Метанол	ДМФА, ДМСО, диоксан, бен- зол, бутил- ацетат	1140, 1320 (SO ₂ -груп- пы); 1190, 1720 (RCOOR'-группы); 1380, 1448 (CH ₂ -, CH ₃ -группы); 705, 760, 1448, 1597 (бен- зольной группы)
	88,87	134	150				
	80,16	144	170				
ММА	100	105	210	Бен- зол	Серный эфир	ДМФА, ДМСО, диоксан, бен- зол	1140, 1320 (SO ₂ -груп- пы); 1165 (RCOOR'- группы); 1735 (CO- группы)
	96,14	125	232				
	87,20	128	239				
	68,60	136	240				
МАК	100	295	386	Эта- нол	Серный эфир	ДМФА, этанол, вода	1150, 1320 (SO ₂ -груп- пы); 1720 (COOH- группы); 1380, 1480 (CH ₂ , CH ₃ -группы)
	95,9	236	268				
	87,9	220	245				
	82,7	210	230				

(рис. 1, 2) и равные 1 и 0,5 соответственно, указывают на соблюдение обычных закономерностей радикальной полимеризации с бимолекулярным механизмом обрыва растущих цепей. Интересно отметить, что скорость полимеризации СМА превышает соответствующие значения скоростей для многих известных метакрилатов, что обусловлено, вероятно, влиянием полярной SO₂-группы и затрудненностью реакции обрыва из-за значительного стерического эффекта сульфоланового кольца. Величина эффективной энергии активации процесса полимеризации E , найденная графическим методом, составляет 23 ккал/моль (табл. 2).

Исследования кинетики сополимеризации с винильными мономерами — ММА, стиролом, МАК — проводили в гомогенных условиях. Результаты сополимеризации представлены в табл. 3 и на рис. 3. Полученные значения констант сополимеризации r_1 свидетельствуют о высокой активности СМА и в реакциях сополимеризации. Это объясняется, судя по высоким значениям Q , рассчитанной для СМА по методу Алфрея — Прайса [18] из данных по сополимеризации СМА с ММА и стиролом, значительным увеличением энергии сопряжения данного мономера. Q для СМА по результатам сополимеризации его с МАК не рассчитывали вследствие зависимости Q для МАК от природы сомономера и среды [19, 20].

Скорость сополимеризации СМА со стиролом в массе возрастает с увеличением содержания первого мономера в исходной смеси (рис. 3, б). Это

является, вероятно, следствием того, что радикалы СМА более активны, чем радикалы стирола. В случае же сополимеризации СМА с ММА в среде бензола (рис. 3, а) и с МАК в растворе ДМФА (рис. 3, в) наблюдается обратное явление — снижение скорости сополимеризации с повышением содержания СМА в субстрате. Последнее указывает на меньшую активность радикалов СМА по сравнению с радикалами ММА и МАК.

Значения констант перекрестного обрыва ϕ уменьшаются при переходе от системы СМА — стирол к системе СМА — ММА, а значение $r_1 \cdot r_2$ при этом возрастает (табл. 3). Это объясняется тем, что в первом случае мономеры разнополярны, а во втором — вблизи по полярности. Однако и в системе СМА — ММА все же имеет место определенная склонность к перекрестному обрыву ($\phi=5$). При сополимеризации СМА и МАК обнаружены неожиданно высокие значения ϕ . Объяснение этому следует искать во влиянии среды ДМФА, легко вступающего в комплексы с МАК.

Полимер СМА представляет собой белый порошок, растворимый в ДМФА и ДМСО и нерастворимый в бензоле, ацетоне, хлороформе, диоксане, бутилацетате, спиртах, парафиновых углеводородах. Характерные полосы поглощения в ИК-спектре, см^{-1} : 1120, 1135, 1307 (SO_2 -группы); 1185 (RCOOR' -группы); 1720 (CO -группы). Молекулярный вес полимера, полученного в растворе ДМФА при 60° , найденный методом светорассеяния, составляет 880 000 ($[\eta]=0,79$ в ДМФА при 20°). Термоме-

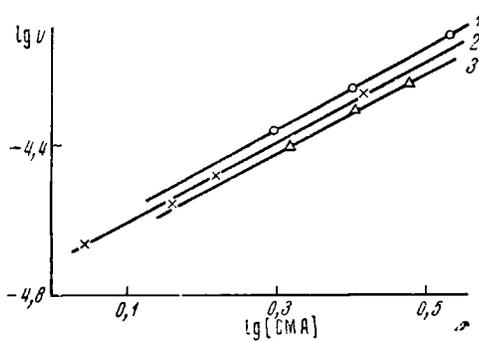


Рис. 1. Влияние концентрации СМА на скорость полимеризации v в ДМФА (1), ДМСО (2) и бензоле (3) при 50° и $[\text{ДАК}]=6,53 \cdot 10^{-4}$ моль/л

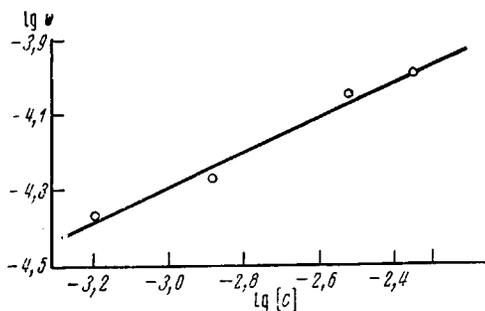


Рис. 2. Влияние концентрации инициатора s на скорость полимеризации СМА в ДМФА при 50° ; $[\text{СМА}]=2,04$ моль/л

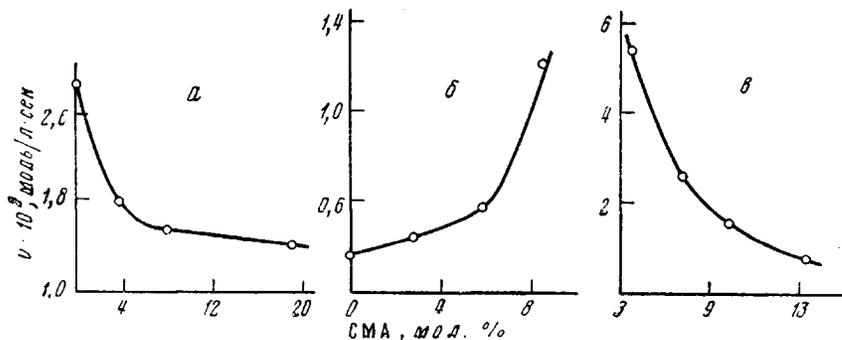


Рис. 3. Сополимеризация СМА с ММА в бензоле (а), со стиролом в массе (б) и с МАК в ДМФА (в) при 50° (а), 40° (б), 60° (в); $[\text{ДАК}]=0,01$ вес. %

ханическими испытаниями обнаружено два температурных перехода: т. размягч. 197°; т. тек. 250°. Начальная т. разл. ~240°.

Сополимеры представляют собой белые порошки. В табл. 1 приведены данные по растворимости сополимеров, характерные полосы в ИК-спектре и термомеханические показатели. Молекулярный вес сополимера ММА,

Таблица 2

Кинетика полимеризации СМА в присутствии ДАК
([ДАК] = $6,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Растворитель	Температура полимеризации, °С	$k \cdot 10^4$ *, моль ⁻¹ ·л·сек ⁻¹	$k_p/k_0^{1/2}$ **
ДМФА	40	2,8	0,35
	50	8,8	0,48
	60	25	0,75
	70	56	1,10
ДМСО	50	8,1	0,45
Бензол	50	—	0,43

* k — общая константа скорости полимеризации.

** Ориентировочную оценку величин $k_p/k_0^{1/2}$ СМА проводили аналитически по уравнению $k = [f \cdot k_{\text{раз}}]^{1/2} k_p/k_0^{1/2}$ ($k_{\text{раз}}$ — константа скорости разложения ДАК, которая, по мнению большинства авторов, мало зависит от природы среды и мономера. В данном случае величина $k_{\text{раз}}$ определена по уравнению $k_{\text{раз}} = 1,29 \cdot 10^{16} e^{-\frac{30500}{RT}}$ [16]; f — составляет для ДАК 0,5—0,7 [17]; нами принято $f = 0,7$).

Таблица 3

Сополимеризация СМА (M_1) с некоторыми винильными мономерами (M_2)
([ДАК] = $6,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

M_2	M_2 , мол. %		r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q	e	Φ
	в исходной смеси	в сополимере						
Стирол	97,14	88,87	$1,5 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,01$	0,33	2,0	0,26	25
	94,06	80,16						
	75,8	63,8						
ММА	96,21	96,14	$3,34 \pm 0,25$	$0,67 \pm 0,02$	2,24	2,5	0,4	5
	92,06	87,20						
	80,9	68,60						
МАК	96,6	95,9	$1,0 \pm 0,1$	$0,83 \pm 0,02$	0,83	—	—	600
	89,5	87,9						
	84,7	82,7						

содержащего 12,8% СМА, полученного при 50° в растворе бензола, составляет 800 000. Введение звеньев СМА в сополимеры стирола и ММА способствует повышению температур размягчения и текучести. Сополимеры же МАК и СМА обладают пониженными значениями температур размягчения и текучести по сравнению с полиметакриловой кислотой.

Институт химии Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
7 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Mognеац, Mod. Plast, 47, 150, 1970.
2. G. F. D'Alеlio, Пат. США 3518233, 1970.
3. В. В. Коршак, А. А. Изыиеев, Н. Ш. Алдарова, Б. Я. Ерышев, Авт. свид. 233905, 1970; Бюлл. изобретений, 1967, № 3, 78.

4. S. M. Gohen, R. H. Young, Пат. США 3518235, 1970.
5. A. Hippel, L. G. Wesson, *Industr. and Engng Chem.*, **38**, 1121, 1946.
6. H. A. Smith, Пат. США, 3371073, 1968.
7. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, «Наука», 1966.
8. E. J. Goethals, *J. Macromolec. Sci.*, **2**, 74, 1968.
9. Пат. США, 3253719, *Chem. Abstrs*, **65**, 20245c, 1966.
10. P. Chosh, *J. Polymer Sci. D: Macromolek. Revs.*, **5**, 195, 1971.
11. Мономеры, Сб. статей под ред. В. В. Коршака, Изд-во иностр. лит., 1951.
12. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., 1958.
13. Г. П. Гладышев, К. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», 1968.
14. А. В. Ангелова, Ю. Л. Спирин, Р. Е. Ковальчук, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 2703, 1970.
15. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594, 1944.
16. C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy, H. Shalit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2661, 1949.
17. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
18. T. Alfrey, C. Price, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101, 1947.
19. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 553, 1970.
20. Ю. Л. Спирин, *Успехи химии*, **33**, 1201, 1969.