

равен $0,26 \cdot 10^6$, с рН 8,8—14· 10^6 . Ускорение реакции кислотой и щелочью и отсутствие ингибирующего эффекта при добавлении обычных антиоксидантов (табл. 1) является доказательством предложенного механизма разрушения ПОЭ.

Таблица 2

Зависимость деструкции ПОЭ (ПЩМ) при растворении
в воде от его молекулярного веса

Число разрывов на молекулу при $M \cdot 10^{-6}$						
2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	7,0
0,36	0,26	0,29	—	0,32	0,65	0,72
0,51	0,30	0,31	0,49	0,55	0,68	0,81
0,77	0,54	0,40	0,50	0,65	—	—
0,78	0,65	0,42	—	0,71	—	—
—	—	0,79	—	0,90	—	—

Согласно схеме разрушения ПОЭ, при растворении в воде деструкция происходит по закону случая. Определено число разрывов при растворении в воде по отношению M , рассчитанных по $[\eta]$ растворов в бензole и в воде для разных молекулярных весов (табл. 2). Эти результаты являются подтверждением предполагаемого механизма разрушения ПОЭ в водных растворах.

Новосибирский филиал
научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Гоглев, М. Б. Нейман, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 156.
2. C. W. McGary, J. Polymer Sci., 46, 51, 1960.
3. С. П. Черкасов, Э. В. Альтергот, М. М. Тарноруцкий, Н. Б. Колесова, В. А. Гребенщикова, Авт. свид. 264691, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 9, 104; Пат. США 3167519, 1965.
4. F. E. Bailey, J. Polymer Sci., 32, 517, 1958.
5. J. Allen, C. Booth, C. G. Hurst, Polymer, 8, 393, 1967.
6. З. Маняsek, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец, Высокомолек. соед., 3, 1104, 1961.
7. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, «Мир», 1968, стр. 157.
8. H. L. Frisch, J. L. Lundberg, J. Polymer Sci., 37, 131, 1959.

УДК 541.64:547(39+745)

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ФТОРАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Н. И. Галъперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский,
А. Д. Абкин, Е. Н. Завьялова

Ранее нами была подробно изучена гомогенная полимеризация водорастворимых мономеров (акриламид, метакриламид) в воде и в некоторых других растворителях [1, 2]. Было установлено, что наибольшая скорость полимеризации наблюдается в водных растворах и уменьшается в ряду растворителей: вода > формамид > диметилсульфоксид. Этот эффект обусловлен влиянием растворителей главным образом на скорость реакции

роста полимерных цепей. Полученные результаты были объяснены на основе представлений о различном межмолекулярном взаимодействии реагирующих частиц между собой и с молекулами растворителя в зависимости от природы среды. Константа скорости реакции роста цепей при полимеризации акриламида в водных растворах весьма велика [2] и значительно превышает величины k_p для других виниловых мономеров в неводных средах * [3]. Полимеризация акриловой кислоты в водном растворе в щелочной области также характеризуется высоким значением k_p [8]. В данной работе была исследована гомогенная полимеризация α -фторакриловой кислоты (ФАК) в водном растворе. Были определены константы скоростей реакций роста и обрыва цепей, а также энергии активации этих реакций (в литературе отсутствуют данные о полимеризации этого мономера). Кроме того, было определено отношение $k_p/k_o^{1/2}$ при полимеризации N-винилпирролидона (N-ВП) в водном растворе.

Экспериментальная часть

ФАК дважды перекристаллизовывали из петролейного эфира. Непосредственно перед полимеризацией мономер дважды возгоняли в вакууме при $\sim 40^\circ$ (температура охлаждающей поверхности 0°), т. пл. 51° .

N-ВП – технический препарат, высущенный над гидридом кальция, дважды перегоняли в вакууме над KOH. Перед второй перегонкой мономер предварительно полимеризовали до небольшой глубины; т. кип. $68,5–69,5^\circ/2$ тор.

Растворитель – бидистилированная вода, электропроводность которой не превышала $(3–5) \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Полимеризацию проводили под действием УФ-излучения в присутствии фотосенсибилизатора – динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), дважды перекристаллизованного из абсолютного этанола. Методика полимеризации, а также опытов с перемежающимся освещением приведена в [9]. Полимер из реакционной смеси осаждали метилэтилкетоном при полимеризации ФАК и диэтиловым эфиrom в случае N-ВП.

Результаты и их обсуждение

Была изучена гомогенная полимеризация ФАК в водных растворах при концентрации мономера $0,35–0,96$ моль/л в интервале $11–31^\circ$. Реакция протекает с постоянной начальной скоростью, пропорциональной концентрации мономера в первой степени и квадратному корню из интенсивности падающего света. Так, при концентрации мономера $0,45, 0,61, 0,73$ моль/л скорость полимеризации при 20° составляла $0,11 \cdot 10^{-4}, 0,15 \cdot 10^{-4}$ и $0,18 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек соответственно. Для расчета индивидуальных констант скоростей реакций роста и обрыва полимерных цепей были определены величины отношений $k_p/k_o^{1/2}$ и k_p/k_o . Первую величину определяли из общей скорости полимеризации и скорости инициирования (табл. 1, где $[X]$ – концентрация ингибитора, $t_{\text{ин}}$ – индукционный период). Для измерения скорости инициирования полимеризацию ФАК проводили в присутствии определенных количеств эффективного ингибитора – 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксипиперидин-N-окисла (свободный радикал). n-Бензохинон, обладающий высокой ингибирующей способностью при полимеризации стирола или акриламида, неэффективен при полимеризации ФАК. Реакция в этом случае протекает с момента облучения с постоянной скоростью, хотя и существенно меньшей, чем скорость полимеризации ФАК в отсутствие ингибитора.

* В литературе имеются данные о полимеризации некоторых мономеров (акрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат) в водных растворах [4–7]. Процесс протекает с образованием полимера, выделяющегося в виде новой фазы, причем общая скорость реакции существенно превышает скорость полимеризации этих мономеров в гомогенных условиях в неводных растворителях. Есть основания считать, что увеличение скорости реакций в воде обусловлено не только гетерогенностью процесса, но и влиянием водной среды на константы скоростей реакций роста и обрыва цепей.

Таблица 1

Определение величины $k_p/k_o^{1/2}$ при полимеризации ФАК

$T, ^\circ C$	[M], моль/л	$[X] \cdot 10^3$, моль/л	$v_0 \cdot 10^4$, моль/л·сек	$t_{\text{инд.}}$ сек.	$v_{\text{ин.}} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$k_p/k_o^{1/2}$
11	0,67	2,91	0,40	516	5,65	0,25
	0,67	5,82	0,35	990	5,90	0,22
20	0,67	2,91	0,50	630	4,62	0,35
	0,67	5,82	0,37	1500	3,88	0,28
31	0,56	13,3	0,42	2856	4,66	0,35
	0,56	7,85	0,42	2010	3,91	0,38

Таблица 2

Определение величины k_p/k_o при полимеризации ФАК

$T, ^\circ C$	[M], моль/л	$v_0 \cdot 10^4$, моль/л·сек	t , сек.	$v_{\text{пр}}/v_0$	t/τ	τ , сек.	$k_p/k_o \cdot 10^4$
11	0,89	0,47	3,75	0,603	7,67	0,49	2,5
	0,67	0,39	0,9375	0,667	2,25	0,42	2,4
	0,44	0,25	0,9375	0,670	2,10	0,44	2,5
20	0,67	0,42	0,9375	0,678	1,75	0,53	3,3
	0,44	0,39	1,875	0,620	5,50	0,34	3,0
	0,89	0,72	1,875	0,631	4,50	0,42	3,4
31	0,67	0,69	0,9375	0,663	2,45	0,38	3,9
	0,67	0,64	0,9375	0,665	2,35	0,38	3,8
	0,44	0,23	1,875	0,662	2,50	0,75	3,9
	0,67	0,63	1,875	0,631	4,50	0,42	3,9

Примечание. t — период освещения и затемнения; τ — время жизни радикалов.

Таблица 3

Полимеризация ФАК в водном растворе

$T, ^\circ C$	k_p , л/моль·сек	E_p , ккал/моль	A_p	$k_o \cdot 10^{-7}$, л/моль·сек	E_o , ккал/моль	A_o
11	2100 ± 250			$8,5 \pm 0,5$		
20	2600 ± 200	$4,5 \pm 0,3$	$6 \cdot 10^6$	$8,7 \pm 0,7$	$0,6 \pm 0,2$	$2 \cdot 10^8$
31	3600 ± 250			$9,1 \pm 0,5$		

Для определения величины k_p/k_o использовали метод перемежающегося освещения, используя таблицу в [10]. Определяли скорость полимеризации при постоянном v_0 и перемежающемся $v_{\text{пр}}$ освещении. Полученные результаты приведены в табл. 2

Из k_p/k_o и $k_p/k_o^{1/2}$ рассчитывали величины k_p и k_o . Значения этих констант при различных температурах, а также величины энергии активации E реакций роста и обрыва полимерных цепей приведены в табл. 3. Видно, что константы скорости реакции роста цепей полимеризации ФАК в водном растворе весьма велики. Влияние воды на скорость гомогенной полимеризации и величину k_p было установлено нами и для Н-ВП. Полимеризация этого мономера в водном растворе KOH (рН 9,7) при 26° про-

текает с постоянной начальной скоростью, пропорциональной концентрации инициатора. Величина $k_p/k_o^{1/2}$, определенная из данных о молекулярном весе полимеров и общей скорости процесса, а также методом ингибиравания, значительно превышает величину этого отношения при полимеризации N-ВП в массе [11] и в некоторых органических растворителях [12] (табл. 4).

Таблица 4
Полимеризация N-ВП в различных растворителях при 26°

Растворитель	$k_p/k_o^{1/2}$	k_p	Литература
ТГФ	0,08	400	[12]
Дихлорэтан	0,08	400	[12]
Метиловый спирт	0,17	870	[12]
N-ВП	0,45	1200	[11]
Вода	1,40	Не менее 3500	Данная работа

Таким образом, наши исследования полимеризации трех водорастворимых мономеров различной природы, полимеры которых растворимы в воде (акриламид [1, 2], ФАК, N-ВП), показывают, что во всех случаях полимеризация в водном растворе характеризуется высоким значением k_p .

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Митрохина, Докл. АН СССР, 179, 374, 1968.
2. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., Б12, 767, 1970.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
4. F. S. Dainton, P. H. Seaman, D. G. L. James, R. S. Eaton, J. Polymer Sci., 34, 209, 1959.
5. A. J. Md Sheriff, M. Santappa, J. Polymer Sci., A3, 3131, 1965.
6. B. Atkinson, G. R. Cotten, Trans. Faraday Soc., 54, 877, 1958.
7. T. Otsu, M. Yamaguchi, T. Nakuta, K. Murata, M. Imoto, J. Macromolec. Sci., A7, 1457, 1967.
8. Т. М. Карапутадзе, А. И. Куролова, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б14, 323, 1972.
9. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Н. А. Розанова, Высокомолек. соед., Б10, 754, 1968.
10. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
11. В. А. Агасандян, Э. А. Тросман, Х. С. Багдасарьян, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., 8, 1580, 1966.
12. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцемирская, Высокомолек. соед., Б11, 515, 1969.