

УДК 541.64:547.391.1

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ  
И ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ***Н. И. Гальперина, Т. А. Гугунава, В. Ф. Громов,  
П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин*

Изучена гомогенная радикальная полимеризация акриловой и  $\alpha$ -фторакриловой кислот в растворах в воде, формамиде и диметилсульфоксиде. В случае акриловой кислоты наблюдается резкое уменьшение скорости реакции роста цепей и увеличение энергии активации этой реакции в ряду: вода, формамид, диметилсульфоксид. При полимеризации  $\alpha$ -фторакриловой кислоты влияние природы растворителя выражено в значительно меньшей степени. Константа скорости реакции роста цепей для акриловой кислоты в воде существенно выше, чем в случае  $\alpha$ -фторакриловой кислоты (при 20°  $k_p$  для акриловой кислоты равна 27 200, а для  $\alpha$ -фторакриловой — 2600). Рассмотрены возможные причины наблюдаемых явлений, связанные главным образом, со взаимодействием радикалов, участвующих в полимеризации, с растворителем.

В последнее время на примере полимеризации акриламида [1, 2], метакриламида [3], N-винилпирролидона [4–6], метилметакрилата [7] в различных растворителях было установлено влияние природы растворителя на скорости реакций роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации.

В данной работе приводятся результаты исследования гомогенной полимеризации акриловой (АК) и  $\alpha$ -фторакриловой (ФАК) кислот в различных растворителях. Ранее была установлена существенная зависимость общей скорости полимеризации акриловой и метакриловой кислот в водном растворе от pH среды [8]; в дальнейшем это явление было подробно изучено и детально рассмотрено в работах [9, 10]. Полимеризация ФАК в водном растворе изучена в работе [6].

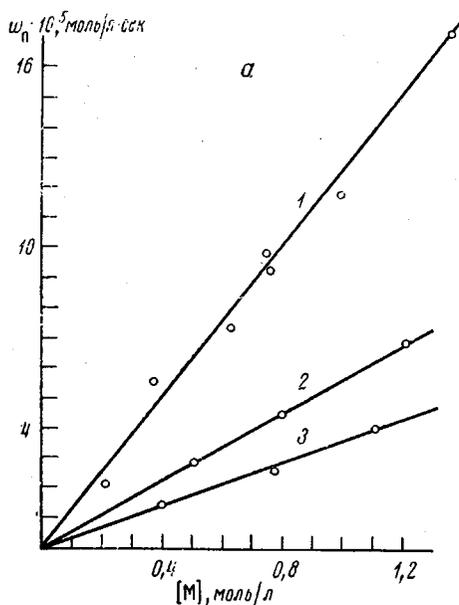
АК перегоняли в вакууме, затем сушили вымораживанием, постепенно повышая температуру от 0 до 12°, после чего дважды возгоняли мономер, охлажденный до 0°, на поверхность, охлажденную до -196°. Во избежание полимеризации возгонку проводили в присутствии медной стружки. Методика очистки ФАК приведена в работе [6]. ДМСО и формамид перегоняли на колонке (50 т.г.); т. кип. ДМСО — 40°/3 тор; т. кип. формамида — 92°/3 тор. В работе использовали бидистиллят, электропроводность которого не превышала  $(3-5) \cdot 10^{-6}$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

Полимеризацию проводили под действием УФ-света ( $\lambda=365$  нм) в присутствии фотосенсибилизатора — ДАК, — дважды перекристаллизованного из абсолютного этанола. Заполнение реакционных сосудов проводили в условиях, полностью исключающих попадание воздуха и влаги в полимеризационную систему. Методика проведения полимеризации, а также опытов с перемежающимся освещением приведена в работе [11]. Скорость процесса определяли dilatометрически. Смещение уровня жидкости в капилляре dilatометра измеряли с помощью катетометра с точностью до  $\pm 0,05$  мм. Смещение уровня жидкости на 1 мм соответствовало в условиях наших опытов образованию 0,004–0,005 г полимера (0,5–2,0% превращения).

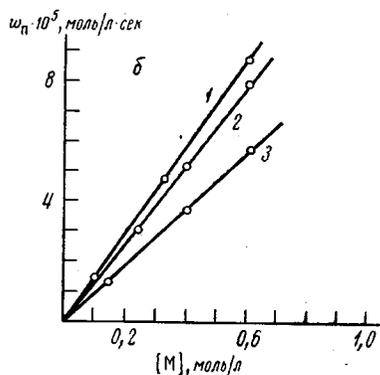
Была изучена гомогенная полимеризация АК в растворах в воде, формамиде и ДМСО, а также полимеризация ФАК в формамиде и ДМСО при различных температурах. Установлено, что во всех случаях полимеризация протекает с постоянной начальной скоростью, пропорциональной кон-

центрации мономера в первой степени (рисунок) и квадратному корню из интенсивности падающего света. Таким образом, во всех случаях справедливо основное кинетическое уравнение радикальной полимеризации

$w_p = w_i^{1/2} (k_p/k_t) [M]$ . Для расчета констант скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей были определены величины отношений  $k_p/k_t^{1/2}$  и  $k_p/k_t$ . Первую величину вычисляли из общей скорости полимеризации и скорости иницирования  $w_i$ . Для измерения  $w_i$  определяли продолжительность индукционного периода  $t_{инд}$  в присутствии определенных количеств эффективного ингибитора X — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-N-оксида (свободный радикал). В некоторых случаях (полимеризация в присутствии ингибитора при высоких температурах) реакцию



Зависимость скорости полимеризации АК (а) и ФАК (б) в воде (1), формамиде (2) и ДМСО (3) от концентрации мономера (20°, [ДАК] =  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л)



проводили под действием ДАК в отсутствие УФ-излучения. Для определения  $k_p/k_t$  использовали метод перемежающегося освещения, позволяющий рассчитать время жизни полимерного радикала  $\tau$ .

Данные по скоростям полимеризации, приведенные в табл. 1, 2, получены при нефиксированных, а часто различных интенсивностях УФ-света, и поэтому несравнимы между собой. Необходимые для расчета величины  $k_p/k_t^{1/2}$  скорости иницирования приведены в табл. 1. Интенсивность УФ-света при переходе от непрерывного к перемежающемуся освещению (опыты для определения  $k_p/k_t$ , табл. 2) не изменялась.

Из величин  $k_p/k_t$  и  $k_p/k_t^{1/2}$  вычислены значения  $k_p$  и  $k_t$  при различных температурах, а также энергии активации этих реакций ( $E_p$  и  $E_t$ ) и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса  $A_p$  и  $A_t$  (табл. 3); величины, характеризующие полимеризацию ФАК в воде, взяты из работы [6].

Полученные результаты указывают на существенное различие в поведении АК и ФАК в изученных растворителях. Если при полимеризации АК наблюдается сильная зависимость общей скорости полимеризации и значения  $k_p$  от природы растворителя, то в случае ФАК влияние природы растворителя выражено в значительно меньшей степени. Тем не менее в обоих случаях скорость реакции возрастает в ряду растворителей: ДМСО < формамид < вода. Увеличение общей скорости полимеризации в этом ряду растворителей практически целиком определяется возрастанием кон-

Таблица 1

Значения  $k_p/k_o^{1/2}$  при полимеризации АК и ФАК в различных растворителях

Растворитель	T, °C	[M], моль/л	[X] · 10 <sup>6</sup> , моль/л	$w_p \cdot 10^6$ , моль/л · сек	$t_{инд}$ , мин.	$w_p \cdot 10^{10}$ , моль/л · сек	$k_p/k_o^{1/2}$
Акриловая кислота							
Вода	10	0,50	0,4	1,34	28	2,4	1,74
	20	0,40	1,6	2,94	29	9,4	2,39
	20	0,60	0,8	3,65	20	6,8	2,36
	40	0,55	1,3	1,67	187	1,2	2,82
	50	0,46	1,3	3,34	44	5,0	3,26
	60	0,52	3,2	10,46	19	28,8	3,74
Формаид	10	0,50	474	1,45	75	105	0,28
	30	0,85	543	13,40	104	870	0,53
	60	0,58	436	15,50	196	226	1,39
	60	0,98	531	28,40	155	569	1,23
ДМСО	30	0,75	558	8,35	28	3320	0,19
	40	0,68	599	4,08	224	450	0,28
	50	0,61	319	3,89	240	220	0,43
	60	0,89	642	17,10	115	930	0,63
Фторакриловая кислота							
ДМСО	30	0,30	865	3,56	26	5440	0,16
	30	0,33	530	3,96	16	5600	0,16
	40	0,26	630	2,92	30	3490	0,19
	40	0,26	1225	2,57	55	3720	0,22
	40	0,38	954	9,25	15	10600	0,24
	50	0,14	535	0,73	239	3700	0,28
Формаид	10	0,12	539	1,08	44	2040	0,20
	10	0,71	433	4,70	64	1130	0,20
	20	0,13	473	1,34	68	1160	0,27
	20	0,66	504	4,66	91	920	0,23
	40	0,18	570	2,50	63	1510	0,36
	40	0,61	704	8,85	87	1350	0,40

станты скорости реакции роста цепей, которое, в свою очередь, связано с уменьшением энергии активации этой реакции  $E_p$ . При полимеризации АК переход от воды к формаиду и далее к ДМСО сопровождается, кроме того, возрастанием величины  $A_p$ , т. е. наблюдается так называемый компенсационный эффект: уменьшение  $E_p$  сопровождается уменьшением  $A_p$ . В случае ФАК  $A_p$  практически не изменяется.

Наличие атома фтора в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе в молекуле ФАК вызывает значительное уменьшение плотности неспаренного электрона в полимерном радикале  $\sim -CH_2-C(F)COOH$ , что приводит к существенному снижению реакционной способности радикалов ФАК по сравнению с полимерными радикалами, образующимися при полимеризации АК. Этим, вероятно, обусловлено резкое различие в значениях  $k_p$  при полимеризации изученных кислот в водном растворе.

Влияние природы растворителя на скорость реакции роста цепей может быть обусловлено взаимодействием между растущими полимерными радикалами и молекулами растворителя. Известно, что свободные радикалы, являясь акцепторами электронов, способны образовывать  $\pi$ -комплексы, а также комплексы с переносом заряда с растворителями, обладающими электронодонорными свойствами [12, 13]. Образование такого рода комплексов приводит, как показано в работе [14], к уменьшению плотности неспаренного электрона в радикале, что вызывает понижение его реакционной способности. Применяемые в нашей работе растворители в изученных условиях являются донорами электронов, причем электронодонорная спо-

Таблица 2

Значения  $k_p/k_o$  при полимеризации АК и ФАК в различных растворителях

Растворитель	T, °C	[M], моль/л	$w_{п} \cdot 10^6$ , моль/л · сек	$\frac{w_{пер}}{w_{п}}$	T <sub>осв</sub> , сек.	T <sub>осв/τ</sub>	τ, сек.	$k_p/k_o \cdot 10^6$	
Акриловая кислота									
ДМСО	20	0,76	2,83	0,599	7,5	8,30	0,90	3,37	
	20	0,77	5,05	0,565	7,5	17,70	0,42	2,77	
	20	1,11	8,03	0,565	7,5	17,70	0,42	3,08	
	30	0,72	8,08	0,566	7,5	17,50	0,43	4,85	
	30	0,88	12,35	0,590	3,75	10,00	0,38	5,32	
	30	0,90	8,41	0,581	7,5	12,50	0,60	5,58	
	40	0,61	5,17	0,626	3,75	4,92	0,76	6,50	
Формамид	10	0,75	12,60	0,561	3,75	19,60	0,19	3,22	
	20	0,52	2,80	0,634	3,75	4,25	0,88	4,63	
	30	0,51	7,70	0,590	3,75	10,00	0,38	5,61	
	30	0,53	15,60	0,561	3,75	19,55	0,19	5,64	
Вода	0	0,51	2,05	0,700	1,875	0,75	2,50	10,0	
	0	0,54	2,85	0,695	1,875	1,00	1,88	10,0	
	10	0,49	4,94	0,683	1,875	1,50	1,25	12,6	
	10	0,50	3,63	0,694	1,875	1,05	1,78	13,0	
	20	0,13	1,38	0,690	1,875	1,23	1,50	15,4	
	21	0,30	3,53	0,684	1,875	1,50	1,25	14,5	
	20	0,39	1,34	0,685	7,5	1,45	5,17	17,7	
	20	0,40	2,81	0,699	1,875	0,80	2,34	16,4	
	30	0,49	2,3	0,704	1,875	0,50	3,75	17,5	
Фторакриловая кислота									
ДМСО	20	0,08	0,49	0,585	3,75	13,65	0,28	1,76	
	20	0,25	2,32	0,564	3,75	18,20	0,28	1,92	
	30	0,72	1,52	0,655	1,875	2,34	0,80	2,13	
	30	0,71	2,30	0,659	1,875	2,67	0,70	2,30	
	30	0,45	2,26	0,636	1,875	4,08	0,46	2,30	
	30	0,33	2,16	0,634	1,875	4,25	0,45	2,43	
	40	0,63	2,52	0,670	1,875	2,31	0,81	3,00	
	40	0,37	0,50	0,680	1,875	1,53	1,23	2,98	
	Формамид	10	0,23	2,56	0,588	1,875	10,54	0,18	2,32
		10	0,63	7,40	0,600	1,875	8,17	0,32	2,46
20		0,41	1,00	0,571	1,875	15,00	0,12	2,84	
20		0,21	3,23	0,600	1,875	8,17	0,23	3,08	
40		0,33	2,70	0,648	1,875	3,31	0,57	4,65	
40		0,11	0,74	0,642	1,875	3,69	0,50	4,33	
40		0,48	4,74	0,631	1,875	4,50	0,42	4,15	

способность их увеличивается в ряду: вода — формамид — ДМСО. Таким образом, наибольшей способностью к образованию комплекса с полимерными радикалами обладает ДМСО, что приводит к наименьшей реакционной способности полимерного радикала в этом растворителе. В меньшей степени этот эффект выражен при полимеризации в растворах в менее основных растворителях — формамиде и особенно в воде.

Степень взаимодействия между радикалом и молекулами растворителя зависит не только от природы растворителя, но также и от природы радикала. Наличие сильно электроакцепторного атома фтора в молекуле ФАК приводит, по-видимому, к существенному уменьшению вероятности образования комплексов между молекулами растворителя и полимерными радикалами  $\sim\text{—CH}_2\text{—C(F)COOH}$ . Этим, очевидно, и обусловлено значительно меньшее влияние природы растворителя на скорость полимеризации ФАК и  $k_p$  по сравнению с эффектами, наблюдаемыми при полимеризации АК.

Параметры, характеризующие реакции роста и обрыва цепей при полимеризации АК и ФАК в различных растворителях

Мономер	T, °C	$k_p$ , л/моль·сек	$E_p$ , ккал/моль	$A_p \cdot 10^{-7}$	$k_0 \cdot 10^{-8}$ , л/моль·сек	$E_0$ , ккал/моль	$A_0 \cdot 10^{-8}$
В о д а							
АК	0	18000±1000	3,1±0,3	0,60	1,8±0,10	0±0,1	1,8
	10	22500±1000			1,8±0,10		
	20	27200±2000			1,8±0,15		
	30	31900±1000			1,8±0,05		
Ф о р м а м и д							
	10	2800±300	5,6±0,1	6,2	1,0±0,02	0±0,2	1,0
	20	4200±300			1,0±0,02		
	30	5700±150			1,0±0,03		
Д М С О							
	20	500±50	8,0±0,3	47	0,20±0,01	0±0,2	0,2
	30	760±70			0,20±0,02		
	40	1200±100			0,20±0,01		
В о д а							
ФАК	10	2100±250	4,5±0,3	0,60	0,85±0,05	0,6±0,2	2,0
	20	2600±200			0,87±0,07		
	30	3600±250			0,91±0,05		
Ф о р м а м и д							
	10	1650±50	4,9±0,2	0,75	0,72±0,05	0,4±0,2	1,5
	20	2200±200			0,74±0,07		
	40	3300±300			0,76±0,02		
Д М С О							
	20	850±50	5,2±0,3	0,66	0,49±0,01	0,4±0,2	1,0
	30	1100±75			0,50±0,02		
	40	1500±100			0,51±0,02		

Таким образом, установленное в работе различие в величинах  $k_p$  при полимеризации АК и ФАК в изученных растворителях обусловлено двумя причинами: различной реакционной способностью полимерных радикалов, образующихся из этих кислот, а также влиянием на активность радикалов растворителя вследствие образования комплекса. В водном растворе вероятность образования комплекса между растворителем и полимерным радикалом мала, поэтому различие в величинах  $k_p$  при полимеризации АК и ФАК определяется в основном реакционной способностью полимерных радикалов. Существенно меньшее различие в величинах  $k_p$  при полимеризации АК и ФАК в формамиде и ДМСО определяется преобладающим влиянием на эту константу в данном случае второго фактора — образование комплекса между полимерным радикалом и растворителем. При полимеризации ФАК вероятность образования такого комплекса значительно меньше, чем для полимерных радикалов АК. Это и приводит к большему уменьшению реакционной способности первоначально более активного радикала АК по сравнению с радикалом ФАК.

Нельзя исключить некоторого влияния ассоциатов мономерных молекул, присутствующих в ряде систем и оказывающих влияние на скорость реакции, как это было показано ранее в [1, 15]. Действительно, криоскопическим методом нами установлено, что АК в водном растворе находится в виде мономерных молекул, а в растворах в формамиде и в ДМСО — частично димеризована; ФАК во всех этих растворителях находится в виде

мономерных молекул. Димеризация молекул АК, наблюдаемая в растворах в формамиде и в ДМСО, так же как это было показано нами ранее при полимеризации акриламида в этих растворителях [1], приводит к увеличению энергии активации реакции роста цепей, что обуславливает уменьшение скорости этой реакции. Однако влияние димеров на величины  $k_p$  в данном случае невелико, так как содержание димеров АК в растворах в формамиде и в ДМСО не превышает 10%.

Ранее было показано, что анионы акриловой и метакриловой кислот полимеризуются в водном растворе со значительно меньшей скоростью, чем недиссоциированные кислоты [8–10]. Можно было бы предположить, что различие в скоростях полимеризации АК и ФАК в водном растворе также связано с различной степенью диссоциации этих кислот. Действительно, найденные нами константы диссоциации в воде при 25° составляют  $3,3 \cdot 10^{-3}$  для ФАК и  $6,8 \cdot 10^{-5}$  для АК\*. Однако вследствие весьма малых величин диссоциации этих кислот (1–2%) наблюдаемое различие в величинах  $k_p$  не может быть обусловлено различным содержанием молекул недиссоциированной кислоты; при полимеризации АК и ФАК в водных растворах pH ~ 2,2 и 1,8 соответственно. Однако, несмотря на то, что добавление к водным растворам этих кислот серной кислоты до pH 1 подавляет диссоциацию АК и ФАК, общая скорость полимеризации при этом не изменяется.

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

Поступила в редакцию  
27 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., B12, 767, 1970.
2. F. C. De Schryver, G. Smets, J. van Thielen, J. Polymer Sci., B6, 547, 1968.
3. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Митрохина, Докл. АН СССР, 179, 374, 1968.
4. Ю. Л. Спириин, Т. С. Яцемирская, Высокомолек. соед., B11, 515, 1969.
5. В. А. Агасандян, Э. А. Тросман, Х. С. Багдасарьян, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., 8, 1580, 1966.
6. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Е. Н. Завьялова, Высокомолек. соед., B16, 287, 1974.
7. С. Н. Bamford, S. Brumby, Makromolek. Chem., 105, 122, 1967.
8. A. Katchalsky, G. Blauer, Trans. Faraday Soc., 47, 1360, 1951.
9. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., A13, 1324, 1971.
10. Т. М. Каранутадзе, А. И. Курилова, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B14, 323, 1972.
11. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Н. А. Розанова, Высокомолек. соед., B10, 754, 1968.
12. J. Morishita, K. Kawakami, T. Yonezawa, K. Goto, M. Imanari, J. Amer. Chem. Soc., 94, 6555, 1972.
13. G. A. Russell, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4987, 1958.
14. R. D. Burkhart, J. Phys. Chem., 73, 2703, 1969.
15. A. Chapiro, Europ. Polymer J., 9, 417, 1973.
16. Dissoziationskonstanten Organischer Säuren in Wässriger Lösung, L., 1961.

\* В соответствии с литературными данными [16].