

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1976

УДК 541.64:547.39

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ И ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

**Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский,
А. Д. Абкин**

Исследована гомогенная радикальная сополимеризация акриловой (M_1) и фторакриловой (M_2) кислот при 50° в растворителях в воде и ДМСО. Из данных о составе сополимеров, полученных в водном растворе, рассчитаны константы сополимеризации $r_1=0,37\pm 0,06$, $r_2=1,58\pm 0,10$. Константы сополимеризации определены также из кинетических данных: $r_1=0,50\pm 0,05$, $r_2=0,70\pm 0,05$ (сополимеризация в ДМСО); $r_1=0,50\pm 0,15$, $r_2=1,50\pm 0,10$ (в воде). Показано, что при сополимеризации акриловой и фторакриловой кислот в водном растворе активности мономеров и полимерных радикалов сильно отличаются. Более активным радикалом является радикал акриловой кислоты, а более активным мономером — фторакриловая кислота. При сополимеризации в ДМСО активности радикалов и мономеров близки между собой, что, по-видимому, связано с образованием комплексов между полимерными радикалами и молекулами растворителя.

В предыдущих работах [1, 2] нами было установлено существенное влияние природы растворителя на гомогенную радикальную полимеризацию фторакриловой (ФАК) и особенно акриловой (АК) кислот. Наблюданное при этом уменьшение общей скорости полимеризации при переходе от воды к формамиду и ДМСО обусловлено главным образом уменьшением константы скорости реакции роста полимерных цепей; константа скорости реакции обрыва цепей также уменьшается в этом ряду растворителей. Такое изменение констант скоростей элементарных реакций роста и обрыва цепей связано, вероятно, с изменением реакционной способности полимерных радикалов, образующихся при полимеризации исследованных кислот в различных растворителях. Для более детального исследования причин, обуславливающих наблюдаемые эффекты, в настоящей работе была изучена совместная полимеризация АК и ФАК в гомогенных условиях в растворителях в воде и в ДМСО.

Очистку мономеров и растворителей проводили по методикам, приведенным в работах [1, 2]. Совместную полимеризацию проводили при 50° в присутствии ДАК. Общая концентрация мономеров составляла 1 моль/л. Условия заполнения реакционных сосудов исключали попадание в систему кислорода и влаги воздуха. Реакцию проводили до конверсии мономеров, не превышающей 5—7%. Сополимеры, полученные в водном растворе, выделяли из полимеризационной смеси удалением растворителя и непрореагировавших мономеров в вакууме при повышенной температуре. По данным элементного анализа, такой метод выделения полимера не приводит к полному удалению из него ДМСО. Поэтому выход сополимеров, образующихся при проведении реакции в ДМСО, определяли по значениям концентраций для гомополимеризации АК и ФАК, которые при 50° равны между собой и составляют $0,230 \text{ см}^3/\text{г}$ полимера. Составы сополимеров определяли по содержанию в продукте фтора, углерода и водорода.

На рис. 1 приведены зависимости общей скорости полимеризации от состава исходной мономерной смеси. Видно, что скорость реакции в водном растворе резко уменьшается при добавлении к АК уже небольших количеств ФАК. При сополимеризации в ДМСО зависимость общей скорости реакции от состава исходной мономерной смеси проходит через небольшой максимум в области малых концентраций ФАК (~ 20 мол. %). Из данных о составе сополимеров, полученных при сополимеризации в водном растворе смесей мономеров различного состава (рис. 2), по методу Файнемана и Росса рассчитаны константы сополимеризации, которые оказались

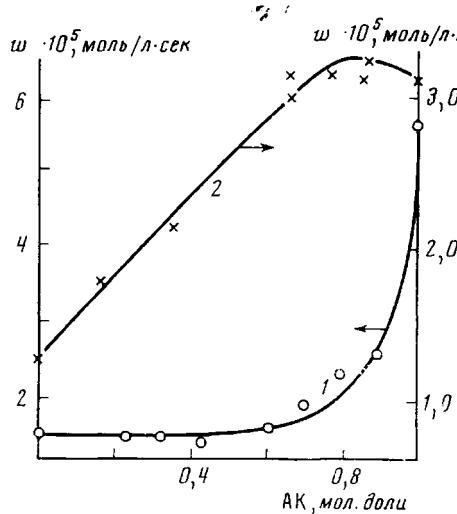


Рис. 1

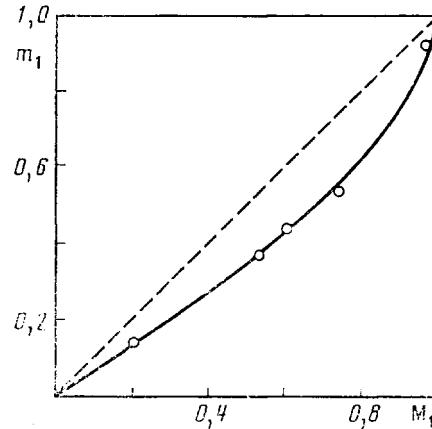


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации АК и ФАК в воде (1) и ДМСО (2) от состава мономерной смеси; $[M_0]=1$ моль/л. $D\Delta K=5 \cdot 10^{-4}$ (1) и $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2). Точки — экспериментальные данные. Кривые рассчитаны по уравнению Абкина [3]

Рис. 2. Зависимость состава сополимера АК – ФАК от состава мономерной смеси (сополимеризация в воде)

равными: $r_1=0,37 \pm 0,06$, $r_2=1,58 \pm 0,10$. Так как при сополимеризации в ДМСО не удалось выделить сополимер, свободный от растворителя, расчет констант сополимеризации проводили из кинетических данных по методу, предложенному Абкиным [3]. Зависимость r_1 от r_2 выражается следующим образом [3]:

$$r_1 = \frac{w_1}{w_2} \frac{[M_2]}{[M_1]} \frac{(2\varepsilon^{0,5} w_2 [M_1] - r_2 x)}{v}, \quad (1)$$

где $\varepsilon=\lambda[M_1]+[M_2]$, $x=w[M_0]^{1/2}-\sqrt{\lambda[M_1]+[M_2]}w_2[M_2]$, $v=\lambda^{1/2}w[M_0]^{1/2}-\sqrt{\lambda[M_1]+[M_2]}w_1[M_1]$, w — скорость сополимеризации, моль/л·сек, $[M_1]$ и $[M_2]$ — мольные доли мономеров M_1 и M_2 , w_1 и w_2 — скорости раздельной полимеризации мономеров M_1 и M_2 соответственно, моль/л·сек, $[M_0]$ — суммарная концентрация мономеров, моль/л, $\lambda=k_{i_1}/k_{i_2}$ — отношение констант инициирования при раздельной полимеризации.

Используя величины $k_p/k_o^{1/2}$ для раздельной полимеризации АК и ФАК, приведенные в [2], а также данные о скоростях раздельной полимеризации этих мономеров в условиях наших опытов, были рассчитаны значения λ при проведении реакции в воде ($\lambda=0,4$) и в ДМСО ($\lambda=2,5$).

Расчет констант сополимеризации по уравнению (1) приводит к следующим уравнениям, описывающим зависимость r_1 от r_2 (табл. 1). Графическим решением этих уравнений найдено, что $r_1=0,50 \pm 0,05$ и $r_2=0,70 \pm 0,05$ (сополимеризация в ДМСО). В табл. 1 приведены также данные для рас-

чата констант сополимеризации при проведении процесса в воде. В этом случае $r_1=0,50\pm0,15$ и $r_2=1,50\pm0,10$, т. е. наблюдается хорошее соответствие с константами сополимеризации, определенными из данных о составе сополимеров. По найденным таким образом константам сополимеризации с помощью уравнения Абкина были рассчитаны кривые зависимости общей скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси, которые также приведены на рис. 1 (точками на этих рисунках обозначены экспериментальные данные).

Таблица 1

Расчет констант сополимеризации АК и ФАК в различных растворителях при $[M_0] = 1 \text{ моль/л}$

$[M_1]$	$[M_2]$	$w \cdot 10^5, \text{моль/л}\cdot\text{сек}$	$r_1=f(r_2)$
Вода, $w_1=5,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$, $w_2=1,52 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$			
0,248	0,782	1,52	-49,0+33,1 r_2
0,327	0,673	1,49	-9,64+6,25 r_2
0,425	0,575	1,35	-4,51+2,51 r_2
0,604	0,396	1,64	-2,13+1,67 r_2
0,710	0,290	1,95	-1,38+1,36 r_2
0,794	0,206	2,30	-0,99+1,13 r_2
0,901	0,099	2,54	-0,41+0,54 r_2
ДМСО, $w_1=3,17 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$, $w_2=1,28 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$			
0,162	0,838	1,77	2,64-3,25 r_2
0,350	0,650	2,08	-2,58-2,45 r_2
0,652	0,348	3,17	1,47-1,58 r_2
0,665	0,335	3,04	1,61-0,93 r_2
0,762	0,238	3,17	1,11-0,93 r_2
0,852	0,148	3,14	1,21-1,04 r_2
0,861	0,139	3,27	1,26-1,13 r_2

Таким образом, полученные результаты указывают на существенное влияние природы растворителя на реакционную способность полимерных радикалов, образующихся из исследованных нами кислот.

В соответствии с известными закономерностями совместной радикальной полимеризации [4] резкое уменьшение скорости полимеризации одного мономера при добавлении к нему малых количеств второго мономера указывает на более высокую реакционную способность полимерных радикалов, образующихся из первого мономера. Именно такая ситуация наблюдается при сополимеризации АК и ФАК в водном растворе. Следовательно, в этом случае реакционная способность полимерных радикалов из АК значительно превышает реакционную способность полимерных радикалов фторакриловой кислоты. Действительно, ранее нами было установлено, что при полимеризации в водном растворе при 50° для АК $k_p=47600 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, а для ФАК — 5350 л/моль·сек [2]. Появление максимума на кривой, характеризующей зависимость скорости реакции от состава мономерной смеси при сополимеризации в ДМСО, может быть обусловлено преимущественным инициированием полимеризации на одном из мономеров [3], т. е. значением λ , значительно отличающимся от единицы. Однако при сополимеризации АК и ФАК в диметилсульфоксида λ лишь немногим больше единицы. В таком случае, как показано в работе [3], максимум на кривых скорость полимеризации — состав исходной смеси мономеров наблюдается при условии, что скорости реакции раздельного роста цепей для обоих мономеров близки. Поэтому данные по совместной полимеризации указывают на близкие значения k_p при раздельной полимеризации АК и ФАК в диметилсульфоксида, что соответствует полученным нами ранее значениям k_p (табл. 2).

Таблица 2

Константы скоростей реакций роста при совместной полимеризации АК и ФАК при 50°

Константы	Вода	ДМСО	Литература	Константы	Вода	ДМСО	Литература
r_1	0,5	0,5	—	k_{22}	5350	1950	[2]
r_2	1,5	0,7	—	k_{12}	95200	3580	—
k_{11}	47600	1790	[2]	k_{21}	3570	2790	—

Из данных о константах сополимеризации АК и ФАК и скорости реакций раздельного роста [2] рассчитаны константы скоростей присоединения радикала к «чужому» мономеру (табл. 2). Эти результаты показывают, что при сополимеризации в воде активности мономеров и радикалов сильно отличаются: более активным радикалом является радикал АК, а более активным мономером — ФАК. При проведении реакции в ДМСО активности и радикалов, и мономеров близки. Это, по-видимому, связано с образованием комплексов между радикалами и молекулами ДМСО, как было принято в работе [2].

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

Поступила в редакцию
28 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Е. Н. Завьялова, Высокомолек. соед., B16, 287, 1974.
2. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, Т. А. Гугунава, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A17, 1455, 1975.
3. А. Д. Абкин, Диссертация, 1951.
4. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 338.