

мом на кривых 1—3, происходит при 173—177°. В то же время высота пика  $\text{tg } \delta_{\max}$  при отжиге существенно возрастает и более заметно смещается в сторону высоких температур (кривые 1' — 3'). Из рис. 3 видно также, что выше температуры плавления различия в плотности ПВДФ не влияют на величину скорости звука, а значит и величину равновесного модуля сдвига в области расплава.

На основании этих результатов можно предположить, что при отжиге ПВДФ уменьшается дефектность в кристаллической структуре и увеличивается объемная доля кристаллитов. Это подтверждается резким увеличением  $\text{tg } \delta_{\max}$  и значительным его смещением в высокотемпературную область при плавлении. Высказанное предположение подтверждается и тем, что при отжиге увеличивается высота пиков  $\text{tg } \delta$  при 35 и 52°, связанных с подвижностью в кристаллических областях ПВДФ (рис. 2, кривая 2). В то же время интервал плавления для образцов с разной плотностью изменяется незначительно, что свидетельствует о несущественном увеличении размеров кристаллитов полимера в процессе отжига. По этой же причине и высокотемпературный излом  $C_t = f(T)$  на рис. 3 (кривые 1—3), соответствующий окончанию процесса плавления, не смещается по температурной шкале при изменении плотности ПВДФ, и остается неизменной величина равновесного модуля сдвига  $C_0 = 3,8 \cdot 10^7 \text{ дин}/\text{см}^2$ .

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
28 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Sasabe, S. Saito, M. Asakina, H. Kakutani, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1405, 1969.
2. Y. Ishida, M. Vatanabe, K. Kakutani, Kolloid-Z., 200, 48, 1964.
3. A. Peterlin, J. D. Holbrook, Kolloid-Z., 203, 68, 1965.
4. N. Koizumi, S. Yano, K. Tsunashima, J. Polymer Sci., B7, 59, 1969.
5. S. Yano, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1057, 1970.
6. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
7. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акустич. ж., 20, 755, 1974.

УДК 541.64 : 542.952 : 547.39

#### ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

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

Ранее нами была подробно изучена кинетика гомогенной радикальной полимеризации акриловой, метакриловой и фторакриловой кислот в воде, формамиде и ДМСО [1, 2]. Было установлено существенное влияние природы растворителя на общую скорость полимеризации, обусловленное главным образом изменением константы скорости реакции роста цепей  $k_p$  и в меньшей степени — константы скорости реакции обрыва полимерных цепей  $k_b$ . Установленное изменение кинетических параметров полимеризации зависит не только от природы растворителя, но определяется также в некоторой степени природой мономера. Наибольшая зависимость общей скорости процесса и величины  $k_p$  наблюдается при полимеризации акриловой, наименьшая — в случае фторакриловой кислоты.

Аналогичное влияние природы растворителя было обнаружено ранее при полимеризации акриламида и метакриламида [3]. Авторы [3] объяс-

няли наблюдаемые эффекты различной степенью ассоциации мономерных молекул в исследованных растворителях, обусловленной образованием водородных связей между молекулами растворителя и мономера.

Можно было предполагать, что и в данном случае различие в константах скорости реакции роста цепей при полимеризации карбоновых кислот в растворителях различной полярности обусловлено изменением степени ассоциации мономерных молекул. Изученные нами кислоты, как и другие карбоновые кислоты, в массе находятся в виде димеров. При растворении этих кислот в полярных растворителях, обладающих способностью к образованию водородных связей, димеры кислоты могут разрушаться. Действительно, с помощью криоскопических измерений нами установлено, что в то время, как в водном растворе акриловая кислота находится в виде отдельных молекул, в растворе в ДМСО она частично димеризована. Такая димеризация молекул акриловой кислоты в ДМСО, и, возможно, в формамиде, так же как и при полимеризации акриламида в этих растворителях [3], должна приводить к возрастанию энергии активации реакции роста цепей и соответственному уменьшению скорости этой реакции при полимеризации в формамиде и ДМСО по сравнению с полимеризацией в водном растворе. Однако вклад димеров в нашем случае невелик, так как содержание димеризованных молекул акриловой кислоты в ДМСО не превышает 10%. Фторакриловая кислота во всех изученных растворителях находится в виде отдельных молекул. Поэтому существенные различия в величинах  $k_p$  для акриловой, метакриловой и фторакриловой кислот в исследованных растворителях не могут быть обусловлены только различной степенью ассоциации молекул мономера.

Для выяснения причин, обуславливающих наблюдаемое влияние природы растворителя на полимеризацию изученных нами мономеров, были определены теплоты растворения акриловой и фторакриловой кислот в воде, формамиде и ДМСО, а также теплоты полимеризации этих мономеров в воде и ДМСО.

Теплоты растворения измеряли в прецизионном калориметре LKB8700 (Швеция) при 25°; теплоты полимеризации — в дифференциальном калориметре Кальве (Франция) при 65° (определенны в НИИ пластических масс под руководством В. Д. Моисеева).

Из приведенных в таблице данных видно, что теплоты растворения акриловой и фторакриловой кислот в различных растворителях меняются одинаково для обоих мономеров: растворение в воде сопровождается поглощением тепла, при переходе к формамиду и ДМСО теплота растворения увеличивается. Теплоты полимеризации для этих мономеров в зависимости от природы растворителя изменяются по-разному. Если в случае акриловой кислоты теплота полимеризации в воде существенно превышает теплоту полимеризации в растворе в ДМСО (18,5 и 14,1 ккал/моль соответственно), то теплоты полимеризации фторакриловой кислоты в этих растворителях практически одинаковы.

Такое различие в теплотах полимеризации акриловой кислоты в различных растворителях можно объяснить различиями в энергии сольватации мономера и мономерного звена в полимерном радикале. Теплота растворения акриловой кислоты в воде мало отличается от теплоты растворения в воде ее насыщенного аналога — пропионовой кислоты [4], а ее теплота растворения в формамиде мало отличается от теплоты растворения уксусной кислоты в этом растворителе [5]. Можно предположить, что и в ДМСО теплоты растворения мономера и его насыщенного аналога будут близки между собой. Поэтому различие в теплотах сольватации, определяющее, по-видимому, как отмечено выше, различие в теплотах полимеризации, может быть связано с неодинаковым конформационным состоянием полимерных цепей в изученных растворителях.

Вода является лучшим растворителем для полиакриловой кислоты, чем ДМСО. Поэтому полимерные цепи в воде находятся в виде более

**Параметры, характеризующие реакцию роста цепей при полимеризации акриловой и фторакриловой кислот в различных растворителях**

Мономер	$\Delta H$ , ккал/моль		$E_p$ , ккал/моль	$A_p \cdot 10^{-7}$ , моль/л·сек
	растворе- ния	полимери- зации		
В о д а				
Акриловая кислота	$-0,2 \pm 0,02$	$18,5 \pm 0,4$	3,1	0,60
Фторакриловая кислота	$-2,3 \pm 0,1$	$13,3 \pm 0,3$	4,5	0,60
Ф о р м а м и д				
Акриловая кислота	$0,6 \pm 0,03$	—	5,6	6,20
Фторакриловая кислота	$-1,1 \pm 0,05$	—	4,9	0,75
Д М С О				
Акриловая кислота	$3,0 \pm 0,1$	$14,1 \pm 0,35$	8,0	47,0
Фторакриловая кислота	$0,3 \pm 0,05$	$13,0 \pm 0,2$	5,2	0,66

\* Величина  $A_p$  взята из работы [1].

рыхлых клубков, чем в ДМСО. Это способствует лучшему проникновению растворителя в полимерный клубок в водном растворе. Такое состояние полимерных молекул в воде и в ДМСО приводит к значительно большей энергии сольватации молекул полиакриловой кислоты в водном растворе по сравнению с раствором в ДМСО.

Склонность к образованию более плотного клубка молекул полиакриловой кислоты в ДМСО может, вероятно, сказаться и на скорости реакции роста цепей, так как доступ мономерных молекул внутрь этого клубка будет более затруднен, чем при полимеризации в водном растворе, что приведет к меньшей концентрации акриловой кислоты вблизи активных центров (растущих полимерных радикалов). Скорость реакции обрыва цепей также должна быть меньше в ДМСО, чем в воде, что и наблюдается в действительности [1].

Известно, что гибкость полимерных цепей сильно меняется при введении в них полярных заместителей [6]. Если между полярными группами, расположеннымими вдоль цепи, возможно взаимодействие, то гибкость цепей этих полимеров резко уменьшается. Действительно, жесткость политрифторстиrola значительно превышает жесткость полистирола [7]. Это дает основание считать, что жесткость цепей полифторакриловой кислоты должна быть выше, чем в случае полиакриловой кислоты. Кроме того, наличие атома фтора в молекуле фторакриловой кислоты, вероятно, уменьшает ее сродство к растворителям. Из таблицы видно, что теплота растворения фторакриловой кислоты в воде и в ДМСО существенно меньше, чем в случае акриловой кислоты. Аналогичная ситуация, очевидно, наблюдается и при введении атомов фтора в полимерную цепь.

Таким образом, наличие атома фтора в молекуле фторакриловой кислоты приводит к тому, что теплота полимеризации этого мономера практически не зависит от природы растворителя, так как из-за повышенной жесткости полимерных цепей теплоты сольватации их в воде и в ДМСО не должны отличаться между собой.

Сравнение величин теплот полимеризации  $\Delta H$  с данными о энергиях активации реакции роста цепей  $E_p$  (эти данные, приведенные в таблице, взяты из работы [1]) показывает, что в случае полимеризации акриловой и фторакриловой кислот уменьшение энергии активации реакции роста почти всегда сопровождается возрастанием теплоты полимеризации, т. е. качественно соблюдается правило Поляни — Семенова. Однако, если сравнивать данные, полученные при полимеризации акриловой кислоты в

воде и в ДМСО, то видно, что изменение энергии активации на 4,9 ккал/моль сопровождается изменением теплот полимеризации лишь на 4,4 ккал/моль. Для однотипных реакций справедливо равенство [8]

$$\Delta E = -\alpha \Delta (\Delta H), \quad (1)$$

Величина  $\alpha$  для обычных радикальных реакций равна  $\sim 0,25$  и не превышает 1,0. Величина  $\alpha$ , превышающая 1,0, получается при сравнении результатов, характеризующих полимеризацию акриловой и фторакриловой кислоты в растворе в ДМСО. В то время как энергия активации в этом случае изменяется на 2,8 ккал/моль, теплоты полимеризации в обоих случаях практически одинаковы.

Несоблюдение правила Поляни — Семенова в данном случае может свидетельствовать о различной природе реагирующих частиц в изученных растворителях. На это же указывают полученные ранее данные [1] о компенсационном эффекте (т. е. одновременном уменьшении энергии активации и величины предэкспоненциального множителя  $A_p$  в уравнении Аррениуса), наблюдаемом при полимеризации акриловой кислоты (таблица). Наличие компенсационного эффекта в жидкофазных радикальных реакциях, как известно (см., например, [9]), может быть обусловлено специфическими взаимодействиями радикалов со средой (в частности, образованием π-комплексов).

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты еще раз подтверждают выдвинутое нами ранее предположение о специфическом взаимодействии полимерных радикалов с растворителями [1, 2]. В наименьшей степени такое взаимодействие происходит в водном растворе [1]; действительно, в этом случае соблюдается правило Поляни: сравнение величин  $E_p$  и  $\Delta H_p$  для акриловой и фторакриловой кислот приводит к величине  $\alpha$  в уравнении (1), равной 0,26. Несоблюдение правила Поляни — Семенова при полимеризации акриловой и фторакриловой кислот в ДМСО-растворителе, в котором вероятность образования комплекса с радикалом наибольшая, обусловлено различной способностью радикалов, образующихся из этих кислот, давать комплексы с растворителем [1].

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

Поступила в редакцию  
9 XII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Гальперина, Т. А. Гурунава, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A17, 1455, 1975.
2. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., B17, 674, 1975.
3. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., B12, 760, 1970.
4. R. Aveyard, R. W. Mitchell, Trans. Faraday Soc., 64, 1757, 1968.
5. R. C. Paul, R. S. Dhindsa, S. C. Ahluwalia, Indian J. Chem., 9, 700, 1971.
6. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
7. А. Л. Изюмников, А. Г. Давтян, Л. Г. Ходжемирова, Т. С. Никитина, А. Н. Прядников, Высокомолек. соед., B16, 834, 1974.
8. Н. Н. Семенов, Химическая кинетика и реакционная способность, Изд-во АН СССР, 1958.
9. Л. Г. Бучаченко, О. П. Суханова, Успехи химии, 36, 475, 1967.