

УДК 541.64:547.39:546.226

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ  
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

**Кожевников Н. В., Трубников А. В., Степухович А. Д.,  
Ларина Н. М.**

Исследовано влияние серной кислоты на полимеризацию метилакрилата и бутилакрилата. Показано, что зависимость скорости полимеризации от концентрации кислоты проходит через максимум. Установлено образование комплексов серной кислоты с акриловыми мономерами, состав которых зависит от соотношения концентраций компонентов в растворе. В присутствии кислоты возрастает соотношение  $k_p / k_{d,2}$ , скорость иницирования, ММ образующегося полимера, ускоряется распад полимерных перекисей и снижается эффективная энергия активации полимеризации.

Исследование влияния серной кислоты на полимеризацию акриловых мономеров представляет большой интерес. Серная кислота — один из компонентов синтеза акриловых мономеров, которые могут полимеризоваться в процессе их получения. Кроме того, полимеризацию акрилатов под влиянием серной кислоты можно рассматривать как способ получения соответствующих полимеров.

В литературе имеются сообщения об ускоряющем действии  $H_2SO_4$  на полимеризацию метилметакрилата (ММА) [1–3]. В этих работах исследована фотополимеризация MMA при комнатной температуре в бескислородных условиях. Между тем большое значение имеет установление кинетических закономерностей и механизма влияния серной кислоты на полимеризацию акриловых мономеров при повышенных температурах, а также в присутствии кислорода воздуха, растворенного в мономере, что обычно наблюдается в промышленных условиях. Этой проблеме и посвящена данная статья.

Метилакрилат (МА) и бутилакрилат (БА) освобождали от стабилизатора и влаги, перегоняли при пониженном давлении в токе гелия и переконденсировали в вакууме. Серную кислоту марки о.ч. использовали без предварительной очистки. ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта и хлороформа. Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом по наклону линейных участков кинетических кривых, а величину периода ингибирования экстраполяцией линейных участков к нулевой степени превращения. При исследовании полимеризации в бескислородных условиях мономер освобождали от растворенного в нем воздуха трехкратным замораживанием и размораживанием в вакууме. Смешение мономера с серной кислотой в этом случае проводили в вакууме, а полимеризацию в атмосфере гелия. Измерение вязкости реакционных растворов проводили с помощью капиллярного вискозиметра, а плотности пикнометрическим методом. При проведении этих измерений при повышенной температуре ( $60^\circ$ ) растворы стабилизировали введением в них диметилди-(*п*-фениламинофенокси) силана ( $10^{-4}$  моль/л) [4]. Определение константы скорости распада ДАК методом УФ-спектроскопии проводили на спектрофотометре СФ-4А.

Известно, что полимеризации акриловых мономеров на воздухе предшествуют индукционные периоды, обусловленные ингибирующим действием кислорода. Введение в реакционную среду серной кислоты приводит к резкому уменьшению периодов индукции  $\tau$  и увеличению скорости полимеризации  $w$  (рис. 1). Зависимости скорости реакции и индукционного периода от концентрации серной кислоты имеют сложный характер

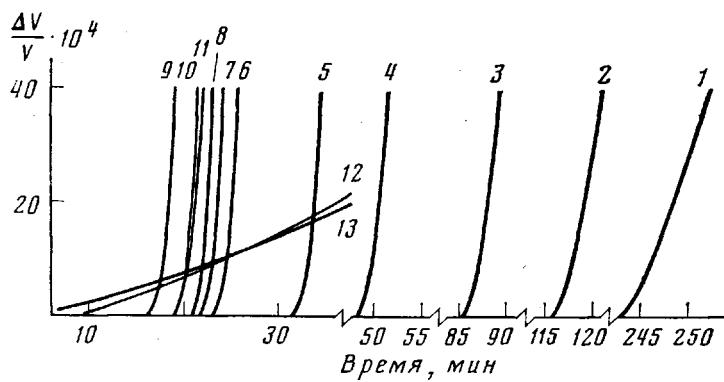


Рис. 1. Кинетические кривые инициированной ДАК полимеризации БА на воздухе в присутствии серной кислоты при 60°. [ДАК]= $10^{-4}$  моль/л; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0 (1), 2,5 (2), 5 (3), 10 (4), 15 (5), 20 (6), 25 (7), 30 (8), 40 (9), 50 (10), 60 (11), 70 (12), 80 об.% (13)

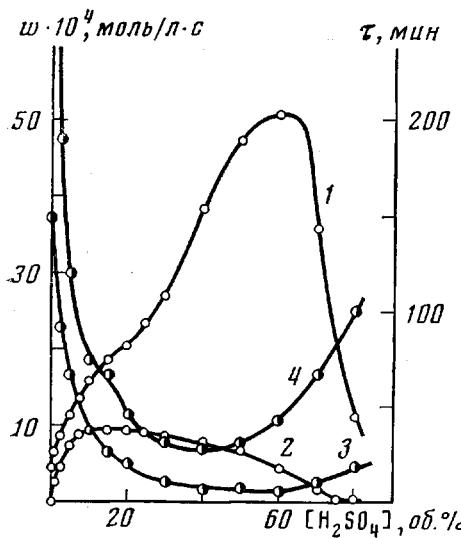


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости скорости (1, 2) и индукционного периода (3, 4) термической (2, 4) и инициированной ДАК (1, 3) полимеризации МА на воздухе от концентрации серной кислоты. [ДАК]= $10^{-4}$  моль/л; 60°

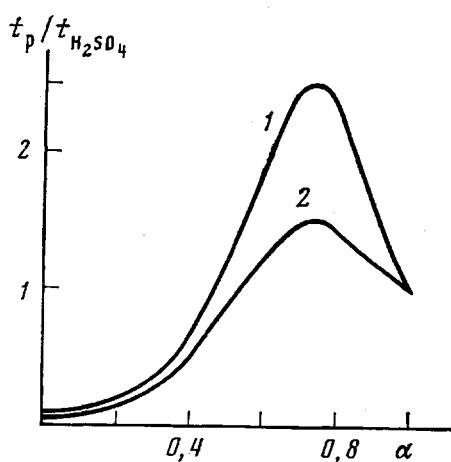


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости относительной вязкости систем БА—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и МА—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) от мольной доли кислоты  $\alpha$  при 25° ( $t_p$ ,  $t_{H_2SO_4}$  — времена истечения раствора и серной кислоты в вискозиметре)

и несколько отличаются в зависимости от строения мономера и концентрации инициатора (рис. 2).

При смешении мономера с серной кислотой происходит значительное увеличение вязкости раствора. При некоторой концентрации кислоты (~65 об.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—МА и 55 об.% в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—БА) вязкость раствора достигает максимального значения, после чего начинает уменьшаться. Причем для каждого из мономеров максимальная вязкость растворов наблюдается при одном и том же значении мольной доли кислоты  $\alpha$ , равном 0,75 (рис. 3), и положение максимума не зависит от температуры. Возрастание вязкости свидетельствует о взаимодействии серной кислоты с акриловыми мономерами, а положение максимума указывает на образование комплекса мономер—кислота состава 1:3. Известно, что зависимость вязкости многокомпонентной системы от ее состава имеет сложный характер даже в отсутствие взаимодействия между компонентами раствора, и теоретический ход этой зависимости до настоящего времени точно не установлен [5]. Более объективные данные об исследуемом взаимодействии могут быть получены на основе измерения плотности рас-

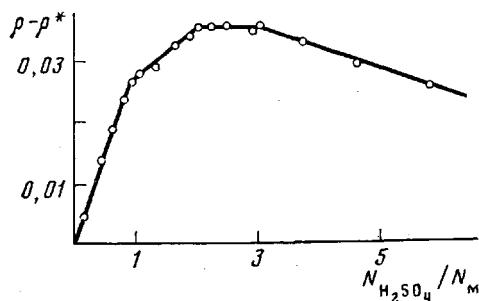


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость разности плотностей  $\rho - \rho^*$  растворов БА —  $H_2SO_4$  от соотношения между мольным содержанием  $H_2SO_4$  и БА в растворе при 25°

Рис. 5. Определение кинетического порядка полимеризации БА по скорости инициирования при различном содержании серной кислоты в растворе при 60°.  $[H_2SO_4] = 5$  (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 60 об.% (5)

тволов, которая при отсутствии взаимодействия является аддитивной функцией состава (в объемных долях).

Проведенные исследования показали, что экспериментально найденные значения плотности растворов акриловых мономеров с серной кислотой  $\rho$  больше величин, рассчитанных исходя из плотностей исходных компонентов по формуле  $\rho^* = \rho_m \gamma_m + \rho_{H_2SO_4} \gamma_{H_2SO_4}$ , где  $\gamma_m$  и  $\gamma_{H_2SO_4}$  — объемные доли мономера и кислоты в растворе. Зависимость разности  $\rho - \rho^*$  от соотношения между мольным содержанием кислоты и мономера в растворе  $N_{H_2SO_4} / N_m$  может быть представлена в виде кривой с изломами в точках, соответствующих  $N_{H_2SO_4} / N_m = 1, 2$  и 3 (рис. 4). Эти данные свидетельствуют о том, что по мере увеличения концентрации серной кислоты вначале образуется комплекс мономер — кислота состава 1 : 1. Затем, когда весь мономер оказывается связанным с кислотой, начинает образовываться комплекс состава 1 : 2, а потом состава 1 : 3. Молекулы мономера содержат в себе группировки, способные оттягивать на себя электроны (связь C=C, кислород эфирной группы и кислород карбонила). Комплексообразование с серной кислотой должно прежде всего протекать по месту, имеющему наибольший избыточный отрицательный заряд. С этой точки зрения, оно происходит, по-видимому, вначале с карбонилом, затем с эфирной группой и затем со связью C=C. В первых двух случаях, вероятно, возникают водородные связи.

Образование ассоциата серной кислоты с MMA состава 1 : 1 было обнаружено в работах [1, 2]. Между тем найденные нами закономерности комплексообразования МА и БА с серной кислотой, по-видимому, характерны и для MMA. Об этом свидетельствует то, что на зависимости вязкости растворов MMA —  $H_2SO_4$  от содержания кислоты также наблюдается максимум при  $\alpha = 0,75$ .

Одна из важнейших кинетических характеристик радикальной полимеризации — величина порядка реакции по скорости инициирования  $n$ . В общем случае скорость инициированной ДАК полимеризации может быть выражена через концентрации мономера и инициатора следующим образом:

$$w = K[M]^m (w_i' + 2fk_{\text{расп}}[\text{ДАК}])^n, \quad (1)$$

где  $K$  — эффективная константа полимеризации;  $m$  — кинетический порядок реакции по концентрации мономера;  $k_{\text{расп}}$  — константа скорости распада ДАК;  $f$  — эффективность инициирования;  $w_i'$  — скорость иницииро-

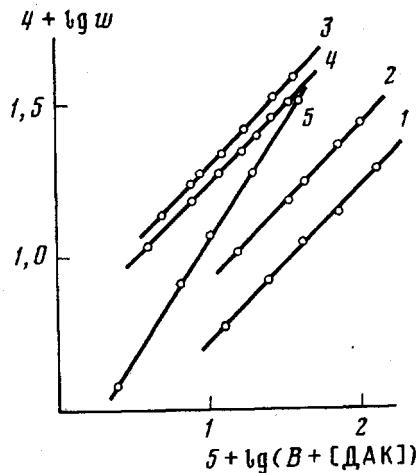


Рис. 5

вания, учитывающая различные способы инициирования, кроме вещественного. В данных условиях эта величина представляет собой сумму скоростей чисто термического инициирования, инициирования серной кислотой и инициирования за счет распада полимерных перекисей, образующихся при сополимеризации мономера с растворенным в нем кислородом во время индукционного периода. Скорость термического инициирования акриловых мономеров обычно мала и ею можно пренебречь.

Уравнение (1) можно преобразовать к следующему виду:

$$\lg w = A + n \lg (B + [\text{ДАК}]), \quad (2)$$

где  $A = \lg K[M]^m + n \lg 2/k_{\text{расп}}$

$$B = w_a'/2k_{\text{расп}} \quad (3)$$

Подбором величины  $B$  можно добиться линейной зависимости  $\lg w$  от  $\lg(B + [\text{ДАК}])$ , угол наклона которой определяет значение кинетического порядка по скорости инициирования (рис. 5). Эти величины были найдены для полимеризации МА и БА при различных содержаниях серной кислоты в реакционной системе (5, 10, 30, 50, 60, 75 об. %). Оказалось, что при концентрациях серной кислоты, не превышающих концентрацию мономера более чем в 3 раза,  $n=1/2$ , в то время как при более высоких концентрациях наблюдается увеличение  $n$  до 0,8–0,9. Из полученных результатов следует, что серная кислота, связанная в комплекс с мономером, не участвует в реакции обрыва полимерных радикалов. Напротив, в присутствии «свободной» серной кислоты наряду с квадратичным наблюдается и линейный обрыв. Причем в этих условиях происходит резкое снижение скорости полимеризации (рис. 2, кривая 1), т. е. «свободная» серная кислота дезактивирует растущие радикалы, выступая в роли ингибитора полимеризации.

При  $[\text{H}_2\text{SO}_4] \leq 3[\text{M}]$  наблюдается только квадратичный обрыв полимерных радикалов, и скорость полимеризации описывается обычным уравнением:  $w = (k_p/k_0)^{1/2} w_a^{1/2} [M]$ . С его помощью можно оценить влияние серной кислоты на отдельные стадии процесса, в частности на отношение констант скорости реакций роста и обрыва  $k_p/k_0^{1/2}$ . Однако для этого необходимо знать величину скорости инициирования.

Известно, что скорость распада ДАК мало зависит от растворителя, в частности, она не изменяется при переходе к кислым средам, например к уксусной кислоте [6]. Для выяснения влияния серной кислоты на распад ДАК была найдена константа распада этого инициатора в растворе серной кислоты в ДМФ методом УФ-спектроскопии [7]. Определение скорости распада непосредственно в мономере осложняется полимеризацией последнего в процессе распада инициатора.

Растворы ДАК в смеси ДМФ с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 об. %) освобождали от растворенного в них воздуха и греши различное время в запаянных ампулах при  $75^\circ$ . Константа скорости распада ДАК в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  оказалась равной  $8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , что совпадает с литературными данными о распаде этого инициатора в средах, не содержащих  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кроме вышеописанной была предпринята еще одна проверка влияния серной кислоты на распад ДАК. Для этого ампулы с дегазированными растворами ДАК в ДМФ и ДАК в смеси ДМФ –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 об. %) выдерживали одно и то же время при  $75^\circ$ . Затем в бескислородных условиях проводили полимеризацию МА в растворах, взятых из ампул. Причем в ампулы, в которых распад ДАК проводился в чистом ДМФ, предварительно добавляли серную кислоту. Инициирование полимеризации осуществлялось тем количеством инициатора, которое оставалось после его частичного распада в растворах ДМФ и ДМФ –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В обоих случаях скорости полимеризации оказались одинаковыми, что свидетельствует о независимости скорости распада ДАК от наличия в растворе серной кислоты. В связи с этим при расчетах скорости инициирования мы воспользовались литературными данными о распаде этого инициатора в мономерах ( $k_{\text{расп}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$  и  $8,75 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  при  $60$  и  $75^\circ$  соответственно [8],  $f=0,6$ ).

Если обозначить скорость термической полимеризации (без специально добавляемого инициатора) через  $w_1$ , а скорость инициированной полимеризации через  $w_2$ , то в присутствии серной кислоты, концентрация

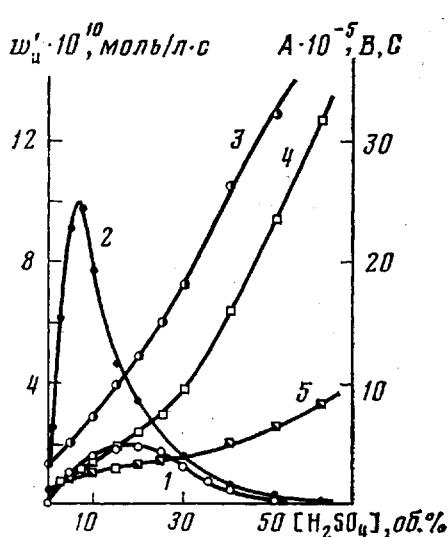


Рис. 6

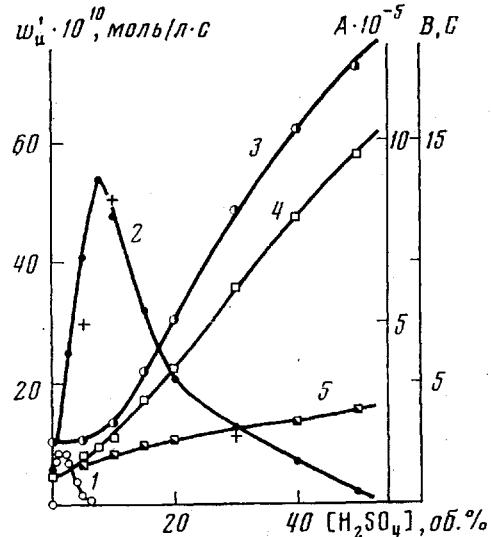


Рис. 7

Рис. 6. Зависимости  $w_u'$  (1, 2),  $A = (1 + \lambda) p / 2$  (3),  $B = k_p / k_0^{1/2}$  (4),  $C = (k_p / k_0^{1/2}) / \eta^{1/2}$  (5) от концентрации кислоты при полимеризации МА на воздухе (2–5) и в бескислородных условиях (1),  $[ДАК] = 10^{-4}$  моль/л;  $60^\circ$

Рис. 7. Зависимость  $w_u'$  (1, 2),  $A = (1 + \lambda) p / 2$  (3),  $B = k_p / k_0^{1/2}$  (4),  $C = (k_p / k_0^{1/2}) / \eta^{1/2}$  (5) от концентрации серной кислоты при полимеризации БА на воздухе (2–6) и в бескислородных условиях (1);  $[ДАК] = 10^{-4}$  моль/л;  $60^\circ$ ; крестиками показаны значения  $w_{u'}$ , рассчитанные по уравнению (3)

которой не превышает более чем в 3 раза концентрацию мономера, справедливы следующие соотношения:

$$w_{u'} = \frac{w_1^2}{w_2^2 - w_1^2} 2f k_{\text{расп}} [\text{ДАК}] \quad (4)$$

$$k_p / k_0^{1/2} = \frac{1}{[M]} \left( \frac{w_2^2 - w_1^2}{2f k_{\text{расп}} [\text{ДАК}]} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Результаты вычислений  $w_{u'}$  и  $k_p / k_0^{1/2}$  на основе экспериментально найденных скоростей термической и инициированной полимеризации МА и БА на воздухе в присутствии различных концентраций серной кислоты представлены на рис. 6 и 7 (кривые 2, 4). При расчетах учитывали частичный расход ДАК за время индукционного периода. Значения отношения  $k_p / k_0^{1/2}$  в отсутствии кислоты были найдены по скорости инициированной ДАК полимеризации в бескислородных условиях. Величины  $w_{u'}$  могут быть определены также исходя из параметра  $B$  (уравнение (3)). Как следует из рис. 7, эти данные достаточно хорошо согласуются с результатами вычислений по уравнению (4).

Оказалось, что серная кислота приводит к значительному увеличению отношения констант скорости  $k_p / k_0^{1/2}$ . Например, при полимеризации МА при  $60^\circ$  в присутствии 50 об. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> оно возрастает в 20, а при полимеризации БА в 12,5 раз. Этот эффект может быть связан как с увеличением вязкости реакционной среды и снижением величины  $k_0$  (для указанных условий вязкость растворов возрастает в 13–14 раз по сравнению с вязкостью чистого мономера), так и с увеличением константы скорости реакции роста  $k_p$ , как это предполагается в работе [2]. Если соблюдается обратно пропорциональная зависимость константы скорости обрыва цепи от вязкости [9], то изменение величины  $(k_p / k_0^{1/2}) / \eta^{1/2}$  с увеличением содержания в растворе серной кислоты характеризует изменение константы скорости роста цепи  $k_p$ . Из рис. 6, 7 (кривая 5) следует, что  $(k_p / k_0^{1/2}) / \eta^{1/2}$  растет с увеличением концентрации кислоты. Увеличение

скорости стадии роста при полимеризации мономеров, активированных кислотами, предполагается в работе [10], согласно которой происходит активация мономера в результате его протонирования кислотой и образования карбониевого иона, реагирующего затем с растущим полимерным радикалом.

Величина  $w_{\alpha}'$  при увеличении содержания серной кислоты в растворе очень резко возрастает, но затем, пройдя через максимум при  $[H_2SO_4] \sim 7$  об. %, постепенно уменьшается. Значения  $w_{\alpha}'$ , найденные для полимеризации, протекающей на воздухе, как правило, во много раз превышают соответствующие величины для реакции в бескислородных условиях (рис. 6, 7, кривые 1). Следовательно, в присутствии серной кислоты происходит значительное увеличение скорости распада полимерной перекиси, и наблюдаемый максимум характеризует зависимость скорости инициирования полимеризации полимерными перекисями от концентрации кислоты. В литературе имеются сообщения о том, что некоторые кислоты индуцируют свободнорадикальный распад гидроперекисей. Ускорение распада происходит в результате протонирования гидроперекиси кислотой с последующим гомолизом связи О—О [11]. Аналогичный механизм может быть и в нашем случае. Однако полимерная перекись, возникающая при окислительной полимеризации в присутствии серной кислоты, по-видимому, отличается по своим свойствам от перекиси, образующейся в отсутствие кислоты.

Рассмотрим случай, когда концентрация кислоты в растворе меньше, чем концентрация мономера. В этих условиях полимерная перекись будет содержать перекисные звенья МОМ трех типов в зависимости от того, связаны или нет функциональные группы одного или обоих мономерных элементов перекиси в комплекс с кислотой. Образование комплекса ускоряет распад перекиси. Однако при этом один или оба образующихся оксирадикала  $\sim MO$  оказываются связанными в комплекс с кислотой, что снижает их реакционную способность. Если предположить, что в реакции инициирования полимеризации принимают участие в основном лишь «свободные» оксирадикалы, то это объясняет появление максимума в зависимости скорости инициирования от концентрации кислоты. По мере увеличения концентрации кислоты увеличивается скорость распада перекиси, но при этом увеличивается и доля образующихся при распаде относительно неактивных радикалов. При концентрации серной кислоты, равной концентрации мономера, все первичные оксирадикалы будут связаны в комплекс с кислотой, и инициирование полимеризации полимерными перекисями должно стать незначительным. Это действительно наблюдается в случае МА (рис. 6): кривые 1 и 2 при  $[H_2SO_4] > 35-40$  об. % практически совпадают. Напротив, при полимеризации БА инициирование за счет распада полимерных перекисей имеет еще довольно высокие значения и при  $[H_2SO_4] > [M]$  (рис. 7). По-видимому, положительное индуктивное влияние бутильной группы снижает делокализацию неспаренного электрона, вызванную комплексообразованием с кислотой, вследствие чего реакционная способность радикала снижается в меньшей степени, чем в случае МА.

Кинетические закономерности влияния серной кислоты на полимеризацию акриловых мономеров, изученные нами при  $60^\circ$ , наблюдаются и при других температурах, в частности при  $75^\circ$ . Из сопоставления полученных данных следует, что полимеризация протекает с эффективной энергией активации 50–55 кДж/моль, что обусловлено снижением энергии активации реакции инициирования. Термическая полимеризация в присутствии серной кислоты протекает с довольно высокими скоростями и в бескислородных условиях, причем даже при  $25^\circ$ . Полимеризация на воздухе при этой температуре не была обнаружена, по-видимому, вследствие того, что понижение температуры приводит к значительному увеличению периодов индукции, предшествующих реакции. Однако если дождаться окончания ингибирующего действия кислорода, нагревая реакционные растворы, а затем их быстро охладить, то полимеризация наблюдается и при комнатной температуре.

Экспериментальное определение величин  $k_p/k_0^{1/2}$  и  $w_a$  позволило оценить влияние серной кислоты на степень полимеризации  $p$ , которую рассчитывали по уравнению

$$(1+\lambda)p/2 = (k_p/k_0^{1/2})[M]/w_a^{1/2}$$

с точностью до множителя  $(1+\lambda)/2$ , где  $\lambda$  — доля реакции диспропорционирования в общей реакции обрыва. Как следует из рис. 6, 7 (кривые 3), с ростом концентрации кислоты происходит значительное увеличение не только скорости полимеризации, но и ММ образующегося полимера.

Таким образом, полимеризацию акриловых мономеров в присутствии серной кислоты можно рассматривать как эффективный способ синтеза полимеров, позволяющий получать высокомолекулярные продукты с большими скоростями, а в случае проведения реакции на воздухе — малыми индукционными периодами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нечаев П. П., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 1, с. 7.
2. Венгерова Н. А., Георгиева В. Р., Зубов В. П., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 1, с. 46.
3. Абу эль-Хаир Б. М., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 831.
4. Степухович А. Д., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Рафиков Э. А., Трубников А. В. А. с. 743988 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 24.
5. Фиалков Ю. Я. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, № 10, с. 2149; № 11, с. 2539.
6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 300.
7. Talat-Erben M., Bywater S. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 14, p. 3712.
8. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 711.
9. Yokota K., Iton M. J. Polymer Sci. B, 1968, v. 6, № 12, p. 825.
10. Hall H. K. Polymer Letters, 1980, v. 18, № 3, p. 161.
11. Rizzardo E., Solomon D. H. J. Macromol. Sci. A, 1980, v. 14, № 1, p. 33.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
10.VII.1982

#### POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS IN THE PRESENCE OF SULFURIC ACID

*Kozhevnikov N. V., Trubnikov A. V., Stepukhovich A. D.,  
Larina N. M.*

#### Summary

The effect of sulfuric acid on polymerization of methyl acrylate and butyl acrylate has been studied. The dependence of the rate of polymerization on the concentration of acid has the maximum. The formation of complexes of sulfuric acid with acrylic monomers with composition dependent on the ratio of concentrations of components in solution was found. In the presence of acid the  $k_p/k_t^{1/2}$  ratio is increased as well as the rate of initiation and MM of the polymer, the degradation of polymer peroxides is accelerated and the effective activation energy of polymerization is decreased.