

УДК 541.64:542.952

ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ «ОСОБЫХ» СИСТЕМ

*Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Черненкова Ю. П.,
Шварева Г. Н.*

Изучена терполимеризация систем акриламид – акрилонитрил – метакриловая кислота и метакриламид – гидрохлорид N,N-диэтиламиноэтилметакрилата – 2-оксиэтилметакрилат в воде до степеней превращения 5–10%. Показано, что экспериментально определенный состав терполимеров значительно отличается от вычисленного с учетом найденных констант бинарной сополимеризации. Обнаруженные отклонения отнесены за счет различного рода межмолекулярных взаимодействий в этих системах.

В ходе глубокой бинарной сополимеризации ионогенных мономеров, а также незамещенных у атома азота ненасыщенных амидов с другими мономерами относительные активности реагентов могут меняться в весьма значительной степени [1–4], что связано с изменением ионной силы реакционной среды, степени протонирования и характера ассоциации амидов [5], а также с рядом других факторов. Как уже указывалось в предыдущих работах [1–3], при непостоянстве значений r_1 и r_2 в ходе сополимеризации бинарных «особых» систем [6] неправомерно использование известных методов вычисления интегрального состава сополимеров при больших степенях превращения мономеров на основании значений констант сополимеризации, найденных для малых конверсий. Вместе с тем на основании этих же значений r_1 и r_2 для трех бинарных систем принято вычислять состав терполимеров, причем, пользуясь методом [7], часто получают результаты, практически не расходящиеся с экспериментальными [8]. Мы предположили, что при терполимеризации систем, которые можно отнести к «особым», в частности таких, в состав которых входят незамещенные у азота амиды, экспериментально найденный состав терполимера может заметно отличаться от вычисленного. В связи с этим в данной работе изучена гомофазная терполимеризация в воде систем акриламид (M_1) – акрилонитрил (M_2) – метакриловая кислота (M_3) (система I) и метакриламид (M_1) – гидрохлорид N,N-диэтиламиноэтилметакрилата (M_2) – 2-оксиэтилметакрилат (M_3) (система II) при конверсиях 5–10%. Экспериментальные данные о составе терполимеров сравнивали с вычисленными по методу [6] при помощи уравнения

$$\begin{aligned} m_1 : m_2 : m_3 = & M_1 \left(\frac{M_1}{r_{31}r_{21}} + \frac{M_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{M_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left(M_1 + \frac{M_2}{r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13}} \right) : \\ & : M_2 \left(\frac{M_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{M_2}{r_{12}r_{32}} + \frac{M_3}{r_{32}r_{13}} \right) \left(M_2 + \frac{M_1}{r_{21}} + \frac{M_3}{r_{23}} \right) : \\ & : M_3 \left(\frac{M_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{M_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{M_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left(M_3 + \frac{M_1}{r_{31}} + \frac{M_2}{r_{32}} \right), \quad (1) \end{aligned}$$

где r_{12} и r_{21} , r_{13} и r_{31} , r_{23} и r_{32} – константы сополимеризации в бинарных системах $M_1 - M_2$, $M_1 - M_3$, $M_2 - M_3$.

Необходимые для расчета состава терполимеров значения констант сополимеризации частично уже были известны [9, 10], частично определены в данной работе с применением линеаризованной Файнеманом и Ростом формы уравнения состава сополимера [11] и путем расчета их значений на ЭВМ.

Для опытов использовали акриламид с т. пл. 85°, метакриламид с т. пл. 110°; акрилонитрил и N,N-диэтиламиноэтилметакрилат подвергали перегонке (т. кип. 79° и 89° при 9 мм рт. ст. соответственно); метакриловую кислоту и технический 2-оксиэтилметакрилат (моноэтиленгликольметакрилат) использовали без дополнительной очистки; для нейтрализации N,N-диэтиламиноэтилметакрилата применяли раствор соляной кислоты с концентрацией 10%; персульфат калия очищали двукратной перекристаллизацией из воды.

Сополимеризацию проводили в атмосфере очищенного азота до степени превращения 5–10% с использованием инициирующей смеси персульфат калия – гидросульфит натрия (20%) для системы I и персульфата калия (70%) для системы II. Осаждение полимеров, содержащих звенья метакриловой кислоты, осуществляли смесью растворителей ацетон: гексан=4:1 (по объему), остальные полимеры осаждали из водного раствора ацетоном. Выделенные полимеры сушили под вакуумом.

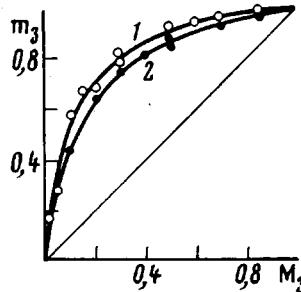


Рис. 1

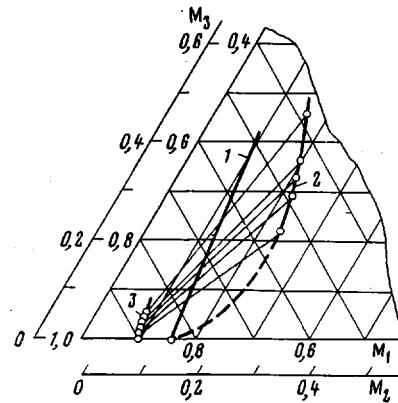


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси в системах акриламид – метакриловая кислота (1) и акрилонитрил – метакриловая кислота (2). Общее содержание мономеров 1 моль/л; $[K_2S_2O_8]=2 \cdot 10^{-4}$, $[Na_2S_2O_4]=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; вода, 20°

Рис. 2. Зависимость вычисленного (1) и найденного экспериментально (2) состава терполимера от состава мономерной смеси (3) в системе акриламид – акрилонитрил – метакриловая кислота. Общее содержание мономеров 1 моль/л; $[K_2S_2O_8]=3,7 \cdot 10^{-4}$, $[Na_2S_2O_4]=2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; вода, 20°

до постоянного веса при 40–50°. Состав сополимеров в системах акриламид – метакриловая кислота, акрилонитрил – метакриловая кислота, метакриламид – 2-оксиэтилметакрилат и гидрохлорид N,N-диэтиламиноэтилметакрилата – 2-оксиэтилметакрилат определяли по содержанию общего азота (по Кильдалю), состав терполимеров системы I – исходя из данных о содержании в реакционной смеси непрореагировавших акриламида и метакриловой кислоты (методом бромирования) и акрилонитрила (по методике [9]), а также о количестве общего азота в терполимере. Состав терполимеров системы II определяли по содержанию в них азота и ионов хлора (меркуриметрически) и по выходу терполимера, рассчитанного по сумме мономеров (методом бромирования) до и после проведения терполимеризации.

Система акриламид – акрилонитрил – метакриловая кислота (II). В этой системе известны константы сополимеризации лишь для одной пары акриламид – акрилонитрил [9]: $r_{12}=0,65 \pm 0,04$ и $r_{21}=2,34 \pm 0,35$.

Сополимеризация пар акриламид – метакриловая кислота и акрилонитрил – метакриловая кислота менее изучена, а имеющиеся в литературе данные, полученные разными авторами, относятся к сополимеризации этих мономеров в органических растворителях и в водных растворах солей и значительно отличаются друг от друга. В связи с этим необходимо было уточнить значения констант r_{13} , r_{31} , r_{23} и r_{32} для сополимеризации в наших условиях.

Экспериментальные результаты по определению зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси для систем акриламид – метакриловая кислота и акрилонитрил – метакриловая кислота представлены на рис. 1, из которого видно, что в обеих системах сополимеры в значительной степени обогащаются звеньями метакриловой кислоты, что свидетельствует о большей ее активности по отношению как к акриламиду, так и к акрилонитрилу. Обработка этих данных позволила

вычислить значения констант сополимеризации для обеих пар мономеров: $r_{13}=0,084\pm 0,006$ и $r_{31}=7,85\pm 0,92$; $r_{23}=0,103\pm 0,023$ и $r_{32}=5,61\pm 0,21$.

Для проверки соответствия между экспериментально определенным составом тройного сополимера и рассчитанным по уравнению (1) были проведены синтезы, в которых сохранялось неизменным мольное соотношение между акриламидом и акрилонитрилом (9:1), а мольная доля метакриловой кислоты в мономерной смеси изменялась от 0,01 до 0,05 (при большем содержании этого мономера терполимер терял растворимость в воде).

На рис. 2 представлены экспериментальные и расчетные данные, отражающие зависимость состава терполимера от состава исходной мономе-

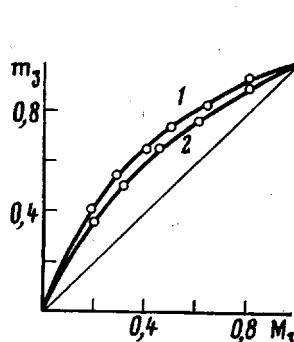


Рис. 3

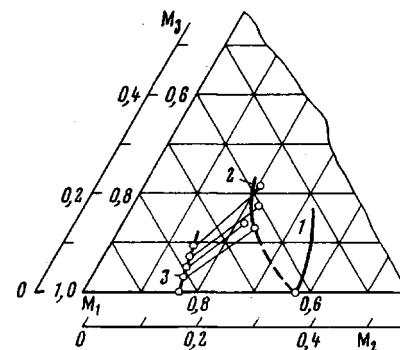


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси в системах метакриламид — 2-оксиэтилметакрилат (1) и гидрохлорид N,N-диэтиламиноэтилметакрилата — 2-оксиэтилметакрилат (2). Общее содержание мономеров 30 (1) и 10% (2); $[K_2S_2O_8]=5,6 \cdot 10^{-3}$ (1) и $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2); вода, 70°

Рис. 4. Зависимость вычисленного (1) и найденного экспериментально (2) состава терполимера от состава мономерной смеси (3) в системе метакриламид — гидрохлорид N,N-диэтиламиноэтилметакрилата — 2-оксиэтилметакрилат. Общее содержание мономеров 20%; $[K_2S_2O_8]=1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; вода, 70°

ной смеси, из которых отчетливо видно, что экспериментально найденный состав терполимера существенно отличается от состава, предсказанного расчетом даже в том случае, когда количество введенной метакриловой кислоты незначительно: для всех опытов характерно большее обогащение терполимеров акрилонитрилом и метакриловой кислотой, чем это следует из расчета.

Система метакриламид — гидрохлорид N,N-диэтиламиноэтилметакрилата — 2-оксиэтилметакрилат (II). Для системы II, так же как и в случае системы I, известны константы сополимеризации только пары метакриламид — гидрохлорид N,N-диэтиламиноэтилметакрилата: $r_{12}=0,15\pm 0,13$ и $r_{21}=0,61\pm 0,26$ [10], а для двух других пар мономеров данных относительно констант сополимеризации в литературе нет.

На рис. 3 приведены результаты экспериментов по определению зависимости состава сополимеров метакриламида и 2-оксиэтилметакрилата и гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и 2-оксиэтилметакрилата от состава исходной мономерной смеси. На основании этих данных вычислены значения констант сополимеризации: $r_{13}=0,33\pm 0,07$ и $r_{31}=-2,46\pm 0,29$; $r_{23}=0,43\pm 0,13$ и $r_{32}=1,95\pm 0,18$.

Таким образом, из мономеров рассматриваемой тройной системы наиболее активным является 2-оксиэтилметакрилат, что подтверждается также данными по терполимеризации: полученные полимеры в значительной степени обогащены звенями этого мономера по сравнению с его содержанием в мономерной смеси (рис. 4). Но, как видно из этого же рисунка, экспериментально определенный состав терполимеров, как и в случае системы I, заметно отличается от состава, вычисленного по уравнению (1), исходя из значений констант бинарной сополимеризации.

Согласно расчету, ожидалось значительно меньшее количество в терполимере звеньев 2-оксиэтилметакрилата и большее содержание звеньев гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в тройных системах, относящихся к типу «особых», т. е. в состав которых входят мономеры, имеющие склонность к образованию различного рода ассоциатов, реакционная способность мономеров отличается от их реакционной способности в соответствующих бинарных системах, причем направление и степень указанных отклонений зависят от характера межмолекулярных взаимодействий. Очевидно, природа ассоциатов, образованных в растворе двумя соединениями, может резко изменяться при появлении в системе третьего соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Чугунова Л. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 813.
2. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2006.
3. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Абрамова Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 279.
4. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975.
5. Chapiro A., Mankowska Z. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 1, p. 15.
6. Мягченков В. А., Френкель С. Я. Успехи химии, 1968, т. 37, № 12, с. 2247.
7. Alfrey T., Goldfinger G. J. Phys. Chem., 1944, v. 12, № 2, p. 332.
8. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 355.
9. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Траченко В. И., Тумаева О. К. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1978, № 3, с. 31.
10. Зильберман Е. Н., Черненкова Ю. П., Шварева Г. Н., Кумакшева А. К., Терская А. А. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1978, № 3, с. 20.
11. Fineman M., Ross S. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.

Дауржинский филиал
Горьковского политехнического
института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
26.X.1982

TERPOLYMERIZATION OF «SPECIAL» SYSTEMS¹

Zil'berman Ye. N., Abramova L. I., Chernenkova Yu. P.,
Shvareva G. N.

Summary

Terpolymerization of acrylamide – acrylonitrile – methacrylic acid and methacrylamide – N,N-diethylaminoethyl methacrylate hydrochloride – 2-oxyethyl methacrylate systems in water up to 5–10% conversions has been studied. The experimentally determined composition of terpolymers is shown to deviate essentially from that calculated basing on the constants of binary copolymerization. These deviations are explained by various intermolecular interactions.