

УДК 541.64:547.392

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ДО ВЫСОКИХ КОНВЕРСИЙ

Наволокина Р. А., Зильberman Е. Н., Кирина М. А.

Найдена зависимость относительных реакционных способностей метакриловой кислоты (r_1) и MMA (r_2) при их сополимеризации, а также скоростей образования сополимеров от природы растворителя (смесь диоксан – вода, ДМСО, уксусная кислота, толуол). Показано, что во всех указанных средах, кроме уксусной кислоты, величины r_1 и r_2 описывают сополимеризацию до высоких конверсий, а в среде уксусной кислоты (начиная с ~60%-ной конверсии) наблюдается отклонение определяемого состава сополимера от рассчитанного. Установлена связь между характером ассоциации метакриловой кислоты в разных средах и закономерностями сополимеризации.

Сополимеризация метакриловой кислоты (МАК) и MMA в разных средах широко изучается [1–3], поскольку получаемые сополимеры имеют практическое значение [3–5]. Однако известные величины относительных реакционных способностей мономеров (r_1 , для МАК и r_2 для MMA) определялись в неодинаковых условиях и только при начальных конверсиях [1, 2], а сведений об их величинах при высоких конверсиях не имеется. Вместе с тем известно, что при глубокой сополимеризации таких бинарных систем мономеров, как МАК – метакриламид [6] и MMA – метакриламид [7], наблюдается изменение относительных реакционных способностей мономеров в ходе реакции, в то время как при сополимеризации MMA с близким по свойствам мономером – бутилметакрилатом они постоянны до высоких конверсий [6]. Из этих данных неясно, может ли способная к ассоциации карбоксильная группа в мономере обуславливать такое же резкое изменение реакционных способностей в ходе сополимеризации, которое наблюдается при сополимеризации с участием мономеров, содержащих незамещенную у азота амидную группу. Таким образом, представляло интерес выяснить влияние среды на относительные реакционные способности МАК и MMA в сравнимых условиях при начальных конверсиях, установить закономерности протекания сополимеризации этой пары мономеров при высоких конверсиях и тем самым определить, в какой степени наличие в мономере группы COOH влияет на изменение r_1 и r_2 по мере протекания сополимеризации.

Для проведения исследований были выбраны следующие среды: смесь диоксан – вода (80 : 20), ДМСО, уксусная кислота, толуол. Выбор этих растворителей обусловлен необходимостью обеспечения различной формы существования в реакционной смеси МАК, имеющей подвижный атом водорода в карбоксильной группе и способной к активному взаимодействию со многими растворителями посредством образования водородной связи. Известно [9, 10], что МАК может существовать как в мономерной форме, так и в виде «внутренних» или «смешанных» ассоциатов. В толуоле, не способном к образованию водородной связи, МАК существует в виде внутреннего ассоциата – циклического димера [9], в то время как другие растворители (ДМСО, уксусная кислота, диоксан) способны давать с МАК смешанные ассоциаты. Предполагалось, что ассоциаты, образованные МАК с ДМСО и с диоксаном, имеют линейное строение, а ассоциаты с уксусной кислотой – циклическое. Можно было ожидать, что характер ассоциации в системе будет влиять на закономерности сополимеризации МАК с MMA.

Использовали МАК (ч.) (ОСТ 226-74), очищенную двукратной перекристаллизацией с последующим фракционированием под вакуумом, с содержанием основного вещества 99,0%; ММА (ч.) (ГОСТ 20370-74), дополнительно очищенный вакуумным фракционированием, с содержанием основного вещества 99,8%; пероксид бензоила (ч.) (ГОСТ 14888-79), перекристаллизованный из ацетона; ДМСО (ч.) (ТУ 6-09-3818-77), диоксан (ч.) (ТУ 607-4154-77), толуол (ч. д. а.) (ГОСТ 5789-78), ацетон (ч.) (ГОСТ 2603-63), очищенные фракционированием под вакуумом, с характеристиками, соответствовавшими приведенным в литературе; гексан (ч.) (ТУ 6-09-33-75-78).

Сополимеризацию МАК с ММА осуществляли ампульным способом при заданных мольных соотношениях мономеров и суммарной концентрации 18,6–20,8 вес.% в присутствии пероксида бензоила (0,5% от веса мономеров) при 353±0,2 К. В среде ДМСО, уксусной кислоты и смеси диоксана с водой полимеризация была гомофазной, при полимеризации в толуоле сополимер по мере образования выпадал в осадок. Конверсию определяли гравиметрически, высаждая сополимер в бидистilledированную воду с последующим переосаждением из ацетона. Средний состав сополимера определяли алкалиметрическим анализом карбоксильных групп в среде ацетона, состав мономерной смеси – из данных материального баланса, «мгновенный» состав сополимера – дифференцированием кинетических кривых [6].

Для определения r_1 и r_2 меняли состав мономерной смеси в пределах 20–80 мол.% МАК и проводили сополимеризацию до конверсий 4–10%. Значения r_1 и r_2 находили, используя линеаризованное [8] уравнение состава сополимера и обрабатывая полученные данные методом наименьших квадратов.

Определение относительных реакционных способностей МАК и ММА в разных средах. Экспериментальные данные по зависимости состава сополимера (при начальных конверсиях) от состава мономерной смеси приведены в табл. 1. На основании этих данных были рассчитаны r_1 и r_2 (табл. 2); из таблицы видно, что во всех случаях r_1 и r_2 меньше единицы, причем абсолютные значения $r_1 < r_2$ в первых двух средах, указанных в таблице, $r_1 > r_2$ в толуоле и $r_1 \approx r_2$ в уксусной кислоте. Во всех рас-

Таблица 1

Зависимость состава сополимера m_1 от состава исходной мономерной смеси M_1 (в мол. долях МАК) при начальных конверсиях в смешанном растворителе (объемное соотношение диоксан : вода = 80 : 20), в ДМСО, уксусной кислоте и толуоле (серии 1–4 соответственно)

M_1	m_1	M_1	m_1	M_1	m_1	M_1	m_1
Серия 1		Серия 2		Серия 3		Серия 4	
0,177	0,203	0,175	0,198	0,210	0,259	0,205	0,454
0,301	0,286	0,322	0,294	0,307	0,322	0,324	0,473
0,324	0,321	0,505	0,419	0,404	0,437	0,383	0,559
0,406	0,360	0,614	0,482	0,505	0,531	0,500	0,573
0,490	0,380	0,713	0,569	0,602	0,592	0,638	0,645
0,615	0,530	0,810	0,617	0,690	0,677	0,734	0,729
0,624	0,548	—	—	—	—	0,818	0,782
0,735	0,621	—	—	—	—	—	—
0,818	0,757	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Относительные реакционные способности МАК и ММА при 353 К в разных средах

Растворитель	r_1	r_2
Диоксан : вода = 80 : 20 (по объему)	0,46±0,07	0,77±0,20
ДМСО	0,23±0,03	0,78±0,14
Уксусная кислота	0,78±0,05	0,08±0,06
Толуол *	0,60±0,02	0,13±0,05

* Реакционная система гетерогенна.

творителях, способных к специфической ассоциации, r_2 имеют близкие значения, мало отличающиеся от единицы и превышающие величину r_2 в толуоле (табл. 2). С учетом того, что $r_2 = k_{\text{MMA}^{\cdot}-\text{MMA}}/k_{\text{MAK}^{\cdot}-\text{MAK}}$ и константа скорости реакции растущего радикала, оканчивающегося звеном MMA^{\cdot} , с мономером MMA мало зависит от среды (поскольку MMA не участвует в сколько-нибудь значительной степени в специфической ассоциации) можно констатировать, что, во-первых, реакционная способность радикала MMA^{\cdot} по отношению к мономеру MMA не намного ниже, чем по отношению к мономеру MAK, в растворителях, образующих смешанные ассоциаты с MAK, и, во-вторых, реакционная способность радикала MMA^{\cdot} по отношению к мономеру MMA значительно ниже, чем по отношению к мономеру MAK, в растворителях, где MAK существует в виде внутренних ассоциатов.

Из полученных данных следует также, что MAK, ассоциированная в виде циклических димеров (в толуоле), более реакционноспособна по отношению к радикалу MMA^{\cdot} , чем MAK, ассоциированная с растворителем в виде смешанных линейных (ДМСО, диоксан) или циклических (уксусная кислота) образований. Кроме того, из табл. 2 видно, что величины r_1 меньше единицы, причем в уксусной кислоте и толуоле они выше, чем в диоксане и ДМСО. Следовательно, по отношению к линейно ассоциированному с растворителем радикалу MAK линейно ассоциированный с растворителем мономер MAK менее реакционноспособен, чем MMA. Меньшее же различие в реакционных способностях мономеров MAK и MMA по отношению к радикалу MAK[·] в средах, способствующих ассоциации мономера MAK и радикала MAK[·] в виде внутренних (толуол) или смешанных циклических димеров (уксусная кислота), свидетельствует о том, что циклические ассоциаты мономера MAK меньше отличаются по реакционной способности от MMA, чем смешанные линейные, что, очевидно, связано с проявлением стерических препятствий, наибольших в случае линейной ассоциации и наименьших в случае циклической.

Таким образом, из приведенных данных следует, что реакционная способность MAK в средах, способствующих ее внутренней ассоциации в виде циклических димеров, выше, чем в растворителях, образующих с ней смешанные ассоциаты, и что в средах, способствующих смешанной ассоциации MAK в виде линейных образований, MAK более реакционноспособна, чем MMA, по отношению к радикалу MMA^{\cdot} и менее реакционноспособна, чем MMA, по отношению к радикалу MAK[·].

Сополимеризация MAK и MMA до высоких конверсий. Исследование сополимеризации MAK и MMA до высоких конверсий осуществляли при мольных соотношениях мономеров 70:30, 50:50, 30:70 в растворителе диоксан — вода, 50:50 в ДМСО и в уксусной кислоте, 57:43 в толуоле. Типичные кинетические кривые изображены на рис. 1. Определение мгновенного (рис. 2) и среднего составов сополимера и состава мономерной смеси в зависимости от конверсии мономеров в полимер показало, что гомофазная сополимеризация MAK и MMA в смеси диоксан — вода и в ДМСО и гетерофазная сополимеризация мономеров в толуоле удовлетворительно описываются найденными (табл. 2) величинами r_1 и r_2 в изученных интервалах конверсий: соответственно от 0 до 95% в первом и до 70% во втором и третьем случаях. Вместе с тем при гомофазной сополимеризации мономеров в уксусной кислоте начиная с ~60% конверсии наблюдается отклонение состава мономерной смеси, мгновенного (рис. 2) и среднего составов сополимера от рассчитанных на основании найденных величин r_1 и r_2 (табл. 2), что свидетельствует об изменении относительной реакционной способности мономеров в процессе реакции (очевидно, в основном за счет уменьшения величины $r_1 = k_{\text{MAK}^{\cdot}-\text{MAK}}/k_{\text{MMA}^{\cdot}-\text{MMA}}$).

Сохранение величин r_1 и r_2 в ходе реакции в условиях гомофазного процесса в таких активных средах, как диоксан — вода и ДМСО, можно объяснить тем, что смешанные ассоциаты MAK с растворителем [11] в реакционной смеси превалируют над внутренними ассоциатами MAK, вследствие чего последние не создают ощутимой конкуренции при хими-

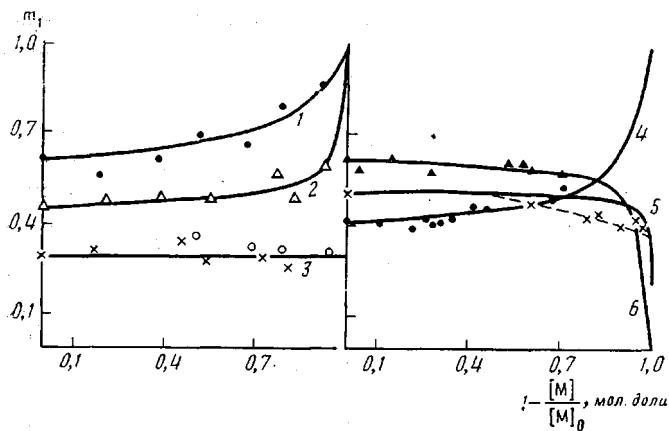


Рис. 1. Зависимость мгновенного состава сополимера МАК и ММА от конверсии в смешанном растворителе диоксан – вода (1–3), ДМСО (4), уксусной кислоте (5), толуоле (6). Мольное соотношение МАК и ММА в исходной смеси мономеров 70:30 (1), 50:50 (2, 4, 5), 30:70 (3), 57:43 (6). Точки – эксперимент, линии – расчет по r_1 и r_2 . Разные точки на прямой 3 соответствуют разным сериям опытов. Штриховая линия указывает на отклонение экспериментальных данных от кривой 5, полученной расчетом в предположении, что r_1 и r_2 неизменны

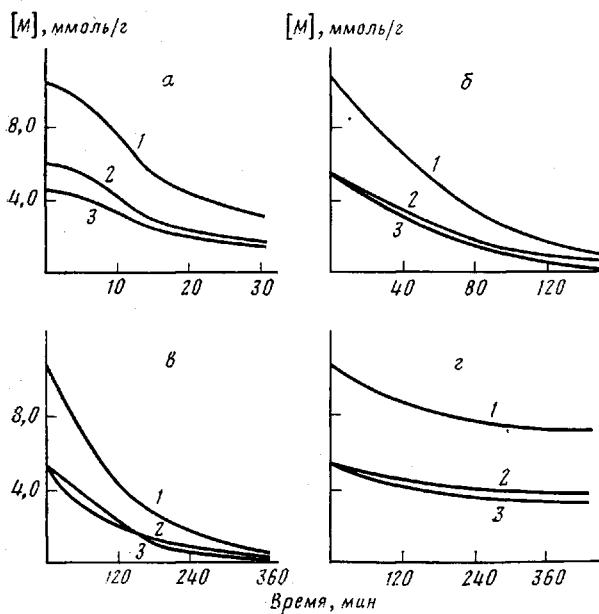


Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации эквимольной смеси МАК с ММА в толуоле (а), смешанном растворителе диоксан : вода = 80 : 20 (б), уксусной кислоте (в), ДМСО (г) при 353 К в присутствии пероксида бензоила. Суммарная концентрация мономеров – 20%, инициатора – 0,1%. [M] соответствует суммарной концентрации мономеров (1), [МАК] (2) и [ММА] (3)

ческом взаимодействии с растущими радикалами, т. е. в течение всего процесса в реакции участвуют преимущественно одни и те же смешанные ассоциаты.

Сополимеризация МАК и ММА в толуоле сопровождается выделением осадок полимера, не набухающего в растворителе. МАК в такой среде находится только в виде циклических димерных ассоциатов [9]. Отсутствие ощутимого влияния нерастворимой части (вследствие того, что она не набухает в смеси мономеров с растворителем) и отсутствие конкурентоспособной ассоциации (вследствие неспособности растворителя к образованию смешанных ассоциатов с МАК) приводят к тому, что вплоть до

высоких конверсий значения r_1 и r_2 сохраняются практически постоянными.

Изменение r_1 и r_2 в ходе гомофазной реакции в уксусной кислоте можно объяснить тем, что близость физико-химических характеристик растворителя и МАК приводит к тому, что в указанной среде существуют как внутренние циклические димерные ассоциаты МАК, так и смешанные циклические (или линейные) димерные ассоциаты уксусной кислоты и МАК. Причем, как видно из приведенных выше данных и из работы [9], реакционная способность первых выше, чем вторых, а по мере исчезновения мономера МАК в ходе реакции доля смешанных ассоциатов возрастает, в результате чего реакционная способность МАК при высоких конверсиях уменьшается.

Из кинетических кривых сополимеризации эквимольной смеси МАК и ММА в разных средах (рис. 2) видно, что суммарная скорость реакции в гетерофазных условиях (в толуоле) максимальна, а в гомофазных — значительно ниже, причем в ДМСО скорость минимальна. Сравнительно большая скорость сополимеризации в толуоле согласуется с приведенными данными о большей реакционной способности циклических димерных ассоциатов МАК и МАК', чем смешанных ассоциатов этих же соединений с растворителем, хотя разный характер ассоциации может быть не единственным фактором, определяющим скорость процесса. Что же касается резкого замедления сополимеризации в ДМСО по сравнению с другими изученными средами, это, по-видимому, вызвано медленным инициированием в ДМСО. Согласно работе [12], пероксид бензоила взаимодействует с ДМСО по нерадикальному механизму, вследствие чего эффективность инициирования им сополимеризации должна быть очень низкой.

Таким образом, из полученных данных следует, что наличие карбоксильной группы в одном из мономеров бинарной сополимеризующейся системы может быть причиной изменения относительной реакционной способности мономеров в ходе реакции. Но ее изменение в процессе сополимеризации мономеров, содержащих карбоксильные группы, обычно значительно меньше, чем при сополимеризации мономеров, содержащих незамещенную у азота амидную группу. Последнее, очевидно, связано с большей устойчивостью и однородностью ассоциатов кислот в разных средах по сравнению с ассоциатами амидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Greenley R. Z. // J. Macromolec. Sci. A. 1980. V. 14. № 4. P. 445.
2. Plochocka K. // J. Macromolec. Sci. C. 1981. V. 20. № 7. P. 67.
3. Кулакова А. Е., Курыжова Л. В., Киселева Р. Л. // Пласт. массы. 1983. № 9. С. 12.
4. Савельев В. Я., Стельмащук В. А., Пеньков А. И., Сухарев С. С., Гаврилова Л. В., Штефан В. Н., Метлев Л. П., Замотова Н. В., Киселева Р. Л. А. с. 507289 СССР // Б. И. 1976. № 11. С. 8.
5. Соломченко Н. Я., Кочеткова Е. И., Соколова Н. П. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. № 2. С. 371.
6. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2006.
7. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Абрамова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 279.
8. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. P. 259.
9. Kerber R., Glamann H. // Makromolek. Chem. 1971. B. 144. S. 1.
10. Markert G., Pennewiss M. // Angew. Makromolek. Chemie. 1970. B. 11. S. 53.
11. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. С. 114.
12. Head D. Z., Carty C. G. // Tetrahedron Letters. 1975. № 16. P. 1405.

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

Поступила в редакцию
30.IX.1985

MEDIUM EFFECT ON COPOLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID
AND METHYL METHACRYLATE UP TO HIGH DEGREES
OF CONVERSION

Navolokina R. A., Zil'berman Ye. N., Kirina M. A.

S u m m a r y

The dependence of relative reactivities of methacrylic acid (r_1) and methyl methacrylate (r_2) and the rates of formation of copolymers on the solvent nature (dioxane - water, DMSO, acetic acid, toluene) has been found. The r_1 and r_2 values are shown to describe copolymerization up to high degrees of conversion in all mentioned media except acetic acid for which the deviation of the experimentally determined copolymer composition from the calculated one is observed beginning from ~60% of conversion. The relation between the character of association of methacrylic acid in various media and copolymerization regularities is shown.