

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Скушникова А. И., Домнина Е. С., Павлова А. Л.,
Коротаева И. М.

Полимеризация непредельных ионогенных мономеров, приводящая к синтезу амфотерных полиэлектролитов, представляет особый интерес. Полиэлектролиты могут быть использованы как эффективные катализаторы, сорбенты, носители лекарственных препаратов [1—3]. Степень диссоциации функциональных групп полиамфолитов кислотного и основного характера обуславливает суммарный заряд макромолекул, их конформационное состояние и определяется составом и строением сополимера, природой растворителя.

В литературе имеются немногочисленные данные о сополимеризации 1-ванилимидацола с непредельными кислотами [4—6]. Сведения о кинетических закономерностях радикальной сополимеризации 1-ванилимидацола (ВИМ) с акриловой кислотой (АК) отсутствуют.

Цель настоящей работы — изучение механизма сополимеризации ВИМ с АК исследованием кинетических закономерностей реакции радикальной сополимеризации указанных мономеров в зависимости от природы растворителя.

ВИМ синтезирован взаимодействием имидазола с ацетиленом [7]. Многократно перегнанный в вакууме (т. кип. 346 К/0,933 кПа, n_D^{20} 1,531) и переконденсированный над СаН₂ при 0,013 Па ВИМ использовали для заполнения реакционных сосудов. АК Шосткинского завода химреактивов квалификации ч. (97,5%), очищенную многократной перегонкой в вакууме (316 К/2,266 кПа) в присутствии фортолимера, сушили над молекулярными ситами и переконденсировали в вакууме. Сополимеризацию мономеров проводили в вакуумированных стеклянных ампулах в этиловом спирте и в массе мономеров при 333 К в присутствии ДАК при эвакуации кислорода воздуха. Кинетику сополимеризации ВИМ с АК изучали дилатометрическим методом в растворе водного этанола. Коэффициент контракции δ при сополимеризации определяли по принципу аддитивности, учитывая коэффициенты контракции отдельных мономеров. Коэффициент контракции ВИМ при 333 К равен 0,1840, АК — 0,2329. Полимеры высаждали из растворов диэтиловым эфиром. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа. ДАК и этанол очищали по общепринятым методикам. ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре UR-20 (таблетки КBr).

Полиамфолиты образуют внутримолекулярные солевые связи в растворе и в твердом состоянии. Наличие взаимного влияния функциональных групп в сополимерах показано исследованием изменения рН групп COOH и \geqslant NH водных растворов полиамфолитов по сравнению с рН ПАК и ПВИМ [8, 9]. В ИК-спектрах сополимеров имеются полосы поглощения при 1660 и 940 см⁻¹, отвечающие ионам COO⁻ и NH⁺.

Исследовали влияние состава исходной мономерной смеси на состав образующихся сополимеров при проведении сополимеризации ВИМ с АК в этиловом спирте и в массе мономеров при 333 К (рис. 1). Как видно, для широкого интервала составов наблюдается тенденция к образованию сополимеров эквимольного состава.

Для расчета констант относительной активности мономеров использовали интегральные формы уравнения сополимеризации, позволяющие учесть изменения в составе мономерной смеси и сополимеров с конверсией. Константы сополимеризации r_1 (АК) и r_2 (ВИМ) при проведении процесса сополимеризации в этаноле, рассчитанные с применением модифицированного уравнения Майо — Льюиса [10] и Келена — Тюдеша [11], имеют значения $r_1=0,32$ и $r_2=0,025$. Значения констант сополимеризации $r_1=0,24$ и $r_2=0,02$, полученные при исследовании сополимеризации ВИМ

с АК в массе мономеров с использованием метода расчета, описанного в работе [12], близки к величинам, полученным при проведении процесса сополимеризации мономеров в этаноле. Этот факт свидетельствует о неизначительном влиянии природы растворителя на реакционную способность мономеров, что, очевидно, связано с предпочтительным образованием стабильных контактных ионных пар данными ионизующимися мономерами по сравнению с комплексообразованием их с растворителем.

Значения констант сополимеризации мономеров и величина $r_1 r_2 = 0,0048$, полученные при проведении сополимеризации ВИМ с АК в мас-

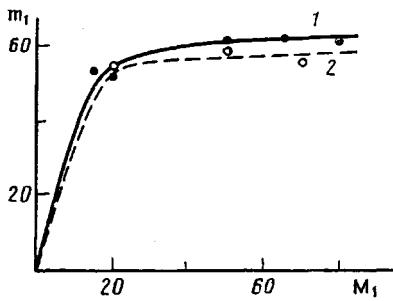


Рис. 1

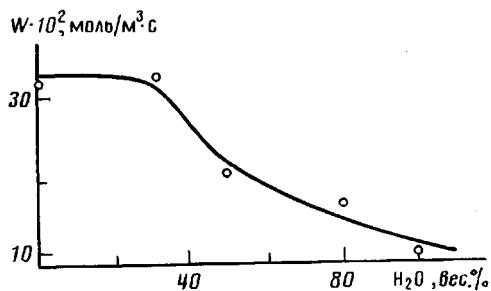


Рис. 3

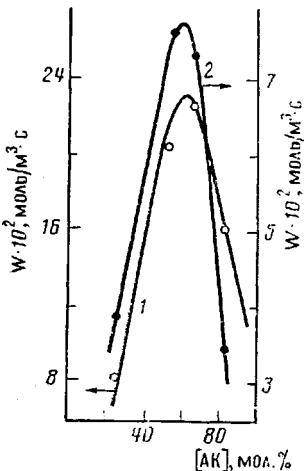


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимеров m_1 от состава исходной смеси АК (M_1) и ВИМ при проведении процесса сополимеризации в этаноле (1) и в массе мономеров (2)

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ВИМ с АК от состава исходной мономерной смеси при $[M] = 3,0$ (1) и $1,5$ кмоль/м³ (2)

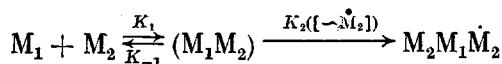
Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации ВИМ с АК от состава растворителя при проведении процесса в водно-этанольных растворах (333 К). Мольная доля ВИМ в исходной смеси мономеров 0,5; $[M] = 2,9$ кмоль/м³; $[ДАК] = 2,9$ моль/м³

се мономеров и в этаноле ($r_1 r_2 = 0,0083$), свидетельствуют о склонности к чередованию мономерных звеньев в цепи сополимера. Расчет композиционной неоднородности сополимеров с использованием найденных констант r_1 и r_2 подтверждает склонность к образованию сополимеров эквимольного состава при широком варьировании состава исходной мономерной смеси. Так, при полимеризации смеси, содержащей 80 мол. % ВИМ, интегральный состав сополимера практически до 15% конверсии является эквимольным. При полимеризации мономерной смеси эквимольного состава как интегральный, так и дифференциальный состав сополимеров является эквимольным и не изменяется с глубиной превращения вплоть до 45%.

Для выяснения механизма реакции сополимеризации ВИМ с АК использован кинетический метод исследования. Изучением зависимости скорости сополимеризации ВИМ с АК при эквимольном составе исходной мономерной смеси от концентрации мономеров и инициатора определен кинетический порядок реакции по мономеру и инициатору. Результаты исследования брутто-кинетики сополимеризации ВИМ с АК в интервале

концентраций мономеров $(2,0-0,7) \cdot 10^3$ моль/м³ и концентраций инициатора 1,5—6,9 моль/м³ при 333 К привели к следующему уравнению сополимеризации: $W = K[M]^{1,4}[I]^{0,4}$.

Эффективная энергия активации сополимеризации E ВИМ с АК в водном этаноле при 323—343 К составляет 98 кДж/моль. Полученное уравнение скорости сополимеризации и величина E свидетельствуют о соблюдении основных закономерностей радикальной сополимеризации. Небольшое понижение порядка реакции по инициатору может быть обусловлено возрастанием вероятности обрыва макрорадикалов при взаимодействии с первичными радикалами наряду с их квадратичным обрывом [13]. Величина порядка скорости реакции по концентрации мономеров >1 при сополимеризации ВИМ с АК наряду с вероятностью участия мономеров в реакции инициирования свидетельствует в пользу протекания данной реакции по механизму присоединения радикала к комплексу мономеров [14] в соответствии со схемой



Для подтверждения предполагаемого механизма и определения его вклада в реакцию роста цепи радикальной сополимеризации данных мономеров изучена зависимость скорости сополимеризации ВИМ с АК от состава исходной мономерной смеси при различных исходных концентрациях мономеров. При изменении концентрации мономеров от $1,5 \cdot 10^3$ до $3,0 \cdot 10^3$ моль/м³ положение максимума скорости сополимеризации (рис. 2) наблюдается при одном и том же составе исходной мономерной смеси (~ 58 мол. % АК). Это свидетельствует в пользу того, что рост цепи происходит либо только по «комплексному», либо только по «свободно-мономерному» механизму [15]. Поскольку полученное кинетическое уравнение скорости сополимеризации подтверждает участие в реакции роста цепи комплекса мономеров, очевидно, рост цепи протекает по «комплексному» механизму.

Для дополнительного подтверждения существования комплексов и исследования их стабильности была изучена сополимеризация ВИМ с АК при $[AK]:[VIM]=1$ в водно-этанольных растворах, содержащих различные количества воды, способной нарушать контактные ионные взаимодействия за счет гидратации. С увеличением содержания воды в растворителе скорость сополимеризации данных мономеров падает (рис. 3), что связано с увеличением сольватирующей способности растворителя, приводящим к распаду комплексов мономеров [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. 224 с.
2. Ергожин Е. Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата, 1979. 304 с.
3. Полимеры медицинского назначения/Под ред. Манабу М. М., 1982. 205 с.
4. Davis D. H., Phillips D. C., Smith I. D. // Polymer Preprints. 1972. V. 13(1). P. 364.
5. Tanaka J., Jamada A. // J. Macromolec. Sci. A. 1983. V. 19. № 3. P. 453.
6. Кондулов В. Б., Перулева Ю. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 307.
7. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Глазкова Н. П., Домнина Е. С. // Химия гетероцикл. соед. 1969. № 6. С. 1070.
8. Сигитов В. Б., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А., Скушникова А. И., Домнина Е. С., Соловьев Э. Д., Скворцова Г. Г. М., 1986. 15 с.—Деп. в ВИНТИ З.03.86, № 1364-В // РЖХим. 1986. № 13. 13С64.
9. Скушникова А. И., Домнина Е. С., Павлова А. Л., Скворцова Г. Г. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1987. С. 19.
10. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 12. С. 2247.
11. Kelen T., Tudos F. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
12. Jen-Feng Kuo, Chuh-Jung Chen // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 1117.
13. Pryor W. A., Fiske T. R. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 1. P. 62.

14. Спирин Ю. А., Яцимирская Т. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 755.
15. Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20.
№ 7. С. 1608.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
21.IX.1987

УДК 541.64:536.41

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

Привалко В. П., Станиславский В. Б., Титов Г. В.

Работоспособность изделий из наполненных полимеров в большой мере определяется уровнем внутренних напряжений, замороженных в процессе формования. Различие коэффициентов термического расширения полимера β_1 и наполнителя β_2 приводит к возникновению в непрерывной полимерной среде сложнонапряженного состояния, типичным для которого является концентрация всесторонних растягивающих напряжений в приграничном слое вблизи поверхности наполнителя и их спад на больших расстояниях от межфазной границы раздела [1, 2]. Представление об изменении вида напряженного состояния наполненной системы можно получить по результатам исследования концентрационной зависимости коэффициента термического расширения β . В настоящей работе такие исследования были проведены для двух образцов высоконаполненного ПС.

Исходными объектами исследования служили два образца атактического ПС: ПС-3,5 ($M_w=3,5 \cdot 10^5$, $M_n=1,2 \cdot 10^5$) и ПС-8,7 ($M_w=8,7 \cdot 10^5$, $M_n=4,1 \cdot 10^5$). Наполненные образцы (содержание W немодифицированного аэросила А-175 изменялось от 0 – ПС-3,5/0; ПС-8,7/0) – до 85 вес. ч. – ПС-3,5/85; ПС-8,7/85) готовили из разбавленных растворов в бензole по обычной методике [3]. Коэффициенты β_1 , β_2 и β в интервале 323–423 К измеряли с помощью блока термомеханического анализа фирмы «Дюпон» (модель 1090), снабженного устройством для автоматической обработки данных и их распечатки в виде таблиц. Измерения проводили при скорости повышения температуры 8 град/мин. Образцы предварительно нагревали до 423 К, выдерживали при этой температуре в течение 5 мин и охлаждали со скоростью 4 град/мин до 323 К.

Как и следовало ожидать, на температурной зависимости β_1 в интервале 360–390 К для обоих ненаполненных образцов наблюдаются релаксационные максимумы, обусловленные двукратным превышением скорости нагревания над скоростью предварительного охлаждения из расплава. Средние значения β_1 для расплава ($\beta_{11}=(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ для обоих полимеров) и области стеклообразного состояния ($\beta_{1g}=(0,75 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ для ПС-3,5/0 и $\beta_{1g}=(0,32 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$ для ПС-8,7/0) близки табличным [4]. Значения β_2 для отпрессованной таблетки аэросила монотонно повышались с температурой от $\beta_2=-0,1 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ при 330 К до $0,5 \cdot 10^{-5}$ К $^{-1}$ при 420 К.

Для обеих наполненных систем с ростом объемного содержания наполнителя φ (расчитывали по плотностям $1,03 \cdot 10^3$ кг/м 3 для ПС и $2,1 \cdot 10^3$ кг/м 3 для аэросила) характерно монотонное (но неаддитивное) понижение β_1 , тогда как значения β_g вначале понижаются, проходят через минимум и затем монотонно уменьшаются до β_2 (рисунок). Занизженные (по сравнению с аддитивными) значения β_1 являются косвенным доказательством достаточно сильных межфазных взаимодействий на границе раздела аэросил – расплав полимера. Качественно аналогичный эффект предсказывается теориями термоупругости гетерогенных систем [1, 5], в основе которых лежит представление об идеальном адгезионном контакте между непрерывной фазой и включениями. Для анализа полученных экспериментальных данных воспользовались уравнением Тернера [5, 6]

$$\beta=[(1-\varphi)\beta_1+\varphi\beta_2K_2/K_1]/(1-\varphi+\varphi K_2/K_1), \quad (1)$$

где K_1 и K_2 – объемные модули упругости непрерывной среды и дисперсной фазы соответственно.