

9. Барановский В. Ю., Жданова Н. Н., Антипина А. Д., Паписов И. М. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по водорастворимым полимерам и их применению. Иркутск, 1982. С. 96.
10. Липатов Ю. С., Зубов П. И. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 1. С. 88.
11. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Черняк В. Я., Антипина А. Д., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 6. С. 1364.
12. Паписов И. М., Барановский В. Ю., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 2104.
13. Кабанов В. А., Евдаков В. П., Мустафаев М. И., Антипина А. Д. // Молек. биология. 1977. Т. 11. № 3. С. 582.
14. Барановский В. Ю., Гнатко Н. Н., Антипина А. Д., Зенков И. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 10.

Московский автомобильно-дорожный
институт

Поступила в редакцию
10.XI.1987

УДК 541.64:542.952:547.391

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Котлярский И. В., Барановский В. Ю., Этлис В. С.,
Кабанов В. А.

Гомогенная матричная радикальная полимеризация метакриловой кислоты (МК) в водном растворе в присутствии ПЭГ была детально изучена в работах [1—3]. Продуктом полимеризации является поликомплекс между ПЭГ и образующейся полиметакриловой кислотой (ПМК), который имеет эквимольный состав в расчете на осново-моль компонентов. Инициирование полимеризации и первоначальный рост макрорадикала ПМК осуществляются в свободном объеме раствора. Достигнув некоторой критической длины цепи, макрорадикал обретает способность ассоциировать с макромолекулой, образуя поликомплекс, и дальнейший рост цепи ПМК происходит в контакте с ПЭГ (матрицей). При этом проявляется динамический эффект матрицы: скорость полимеризации МК в присутствии ПЭГ уменьшается в 10 раз [2]. Наличие критической длины растущей цепочки ПМК и ее значение доказано и определено в работе [3]. Структурный матричный эффект выражен незначительно: на несколько процентов увеличивается содержание синдио- и уменьшается содержание гетеротриад [2].

Полимеризация МК в бензоле является гетерогенным процессом, и образующаяся ПМК выпадает в осадок. Тем не менее, как доказано, в работе [4], есть основания предполагать, что полимеризация МК в бензоле в присутствии ПЭГ носит матричный характер. В пользу такого предположения свидетельствуют два факта: при любой степени конверсии МК продуктом полимеризации является поликомплекс ПМК·ПЭГ постоянного состава, отвечающего эквимольному соотношению полимеров, и изменяется микротактичность ПМК, причем эти изменения в качественном и количественном отношении аналогичны изменениям микротактичности ПМК при матричной полимеризации на ПЭГ в воде.

Для дальнейшего выяснения вопроса о механизме полимеризации МК в бензоле в присутствии ПЭГ в настоящей работе изучалась кинетика этой полимеризации.

МК очищали двукратной перегонкой в вакууме 12 мм рт. ст. Использовали фракцию, кипящую при 60—61°.

ПЭГ с $M=300, 600, 3000, 12\,000, 20\,000$ и $40\,000$ фирмы «Лоба Хеми» (ФРГ) дополнительной очистке не подвергали.

Перекись бензоила (ПБ) осаждали в метаноле из концентрированного раствора в хлороформе. Выпавшие кристаллы сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Диэтиленгликоль (ДЭГ) и диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДМДЭГ) перегоняли в вакууме.

Полимеризацию МК проводили в стеклянном реакторе с терmostатирующей рукояткой, мешалкой, термометром и обратным холодильником в атмосфере аргона, который дополнительно очищали от кислорода щелочным раствором пирогаллола. Пробы реакционной смеси отбирали шприцем. Количество непрореагировавшей МК

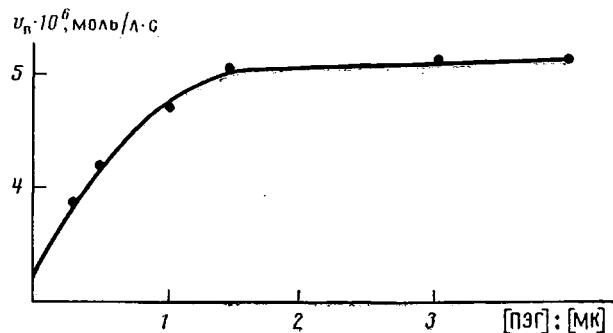


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации v_n МК от концентрации ПЭГ. Условия полимеризации: $[МК] = 0,2$ моль/л; $[ПБ] = 3,72 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $ПЭГ = 40\,000$; 60°

определяли бромид-броматным методом в среде метанола [5]. Значения начальной скорости полимеризации относятся к степени конверсии МК 10–20%.

Вискозиметрические измерения по определению $[\eta]$ для ПЭГ-40 000 в бензole осуществляли в вискозиметре Уббелоде при 50° .

На рис. 1 представлена зависимость начальной скорости полимеризации МК v_n от осново-мольного отношения $[ПЭГ] : [МК]$ в полимеризационном растворе. Значение $v_n = 3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с относится к полимеризации МК без ПЭГ. Как видно из рисунка, в присутствии ПЭГ v_n возрастает, достигая предельного значения $5,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с при $[ПЭГ] : [МК] = 1,5–2,0$, т. е. в присутствии ПЭГ наблюдается увеличение v_n в 1,6 раза. Такое возрастание v_n логично связано с изменением условий полимеризации МК, обусловленным комплексообразованием растущей цепочки ПМК с макромолекулой ПЭГ-матрицей.

При матричной полимеризации МК в воде наблюдался нулевой порядок по концентрации ПЭГ [2]. Это объяснялось тем, что все макрорадикалы ПМК, достигнувши критической длины цепи, связываются в поликомплекс с ПЭГ матрицей, которая контролирует рост практически всей материальной цепи ПМК. При полимеризации МК в бензole ситуация должна выглядеть иначе. ПМК нерастворима в бензole. Это означает, что образующийся при инициировании радикал, присоединяя звенья МК, при некоторой степени полимеризации теряет растворимость. Агрегируя друг с другом, такие макрорадикалы выделяются в новую фазу, и дальнейший рост цепей ПМК осуществляется в гетерогенных условиях. Если критическая длина макрорадикала ПМК, необходимая для образования поликомплекса с ПЭГ, меньше, чем его степень полимеризации, при которой он теряет растворимость, то для части растущих цепей ПМК появляется возможность ассоциации с ПЭГ, и дальнейший их рост будет контролироваться матрицей. С увеличением концентрации ПЭГ-матрицы доля ассоциированных с ПЭГ макрорадикалов будет возрастать, а доля макрорадикалов, выделяющихся в новую фазу и растущих без контроля матрицы, уменьшается. Соответственно этому скорость полимеризации увеличивается.

Наличие предельной v_n , согласно концепции, изложенной в работе [6], объясняется следующим. По мере увеличения концентрации матрицы в

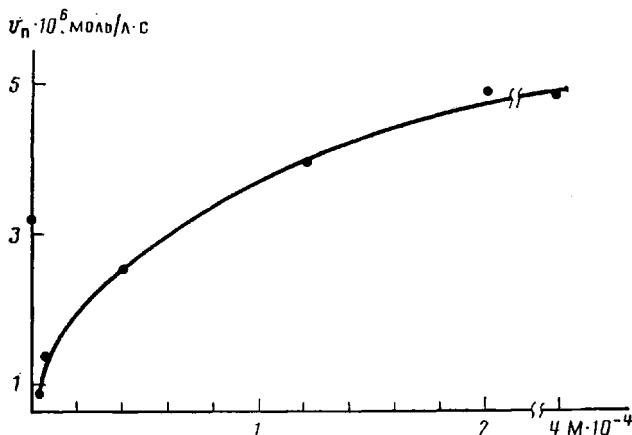


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации v МК от молекулярной массы ПЭГ. Точка на оси ординат соответствует МК без ПЭГ. Условия полимеризации: $[МК] = [ПЭГ] = 0,2$ моль/л; $[ПБ] = 3,72 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 60°

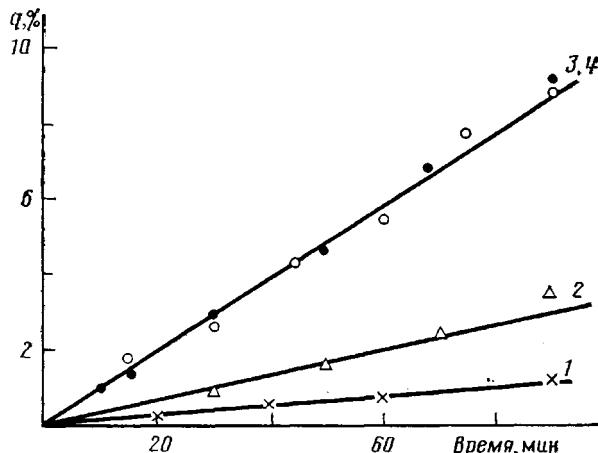


Рис. 3. Зависимость конверсии МК от времени при полимеризации в присутствии ДЭГ (1), ПЭГ-300 (2), ДМДЭГ (3), без добавок (4). Условия полимеризации: $[МК] = [ДЭГ] = [ПЭГ] = 0,2$ моль/л; $[ДМДЭГ] = 0,07$ моль/л; $[ПБ] = 3,72 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 60°

полимеризационном растворе достигается весовая концентрация c^* , при которой макромолекулярные клубки начинают перекрываться. При этом растущий макрорадикал оказывается в концентрационно однородном окружении макромолекул-матриц, что по существу уже обеспечивает макрорадикалу возможность роста при непрерывном контакте с матрицей, и дальнейшее увеличение концентрации матрицы выше c^* не приводит к заметному возрастанию v_n .

Концентрацию c^* можно оценить по соотношению $c^* = 1/[\eta]$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера-матрицы в полимеризационном растворе.

Для ПЭГ=40 000 величина $[\eta]$, определенная в бензole, приближается к 0,5. Это означает, что $c^* \approx 2$ г/дл. На рис. 1 c^* соответствует отношению $[ПЭГ] : [МК] = 2,3$, что близко к значению $[ПЭГ] : [МК] = 1,5 - 2,0$, при котором достигается предельная величина v_n .

Относительно критической длины цепочки ПМК, способной в бензole образовывать поликомплекс с ПЭГ, можно утверждать следующее: она должна быть меньше, чем при комплексообразовании ПМК с ПЭГ в воде.

Это следует из факта образования в бензоле устойчивого поликомплекса ПМК·ПЭГ с ПЭГ-300 [4], в то время как в воде поликомплекс получается лишь с ПЭГ-2000—3000 [7]. А если в бензоле уменьшается критическая длина цепочки ПЭГ, то, естественно, уменьшается и критическая длина цепочки ПМК. В работе [3] показано, что при полимеризации МК в воде в присутствии ПЭГ в условиях, сопоставимых с условиями полимеризации МК в бензоле в присутствии ПЭГ, критическая длина макрорадикала равна восьми-девяти звеньям. Из этого следует, что аналогичный параметр при полимеризации МК в бензоле составляет величину менее восьми звеньев. Вполне возможно, что макрорадикал достигает такой критической длины, еще сохранив растворимость.

При рассмотрении механизма полимеризации МК в бензоле в присутствии ПЭГ нельзя полностью исключить предварительную адсорбцию мономера на ПЭГ, однако, судя по виду кривой на рис. 1, ее величина незначительна. В противном случае зависимость v_n имела бы экстремальный характер с максимумом при значении $[ПЭГ] : [МК] \approx 1$.

На рис. 2 представлена зависимость v_n от молекулярной массы ПЭГ при эквимольном соотношении $[ПЭГ] : [МК]$. Точка на оси ординат соответствует v_n МК в отсутствие ПЭГ. Видно, что с уменьшением молекулярной массы ПЭГ v_n снижается и для ПЭГ-3000—4000 становится меньше v_n МК без ПЭГ. По-видимому, уменьшение v_n для низкомолекулярных ПЭГ связано с влиянием концевых OH-групп, доля которых увеличивается с уменьшением молекулярной массы ПЭГ. Это предположение находится в соответствии с данными рис. 3, на котором приведены конверсионные зависимости для полимеризации МК в присутствии ДЭГ, ДМДЭГ, ПЭГ-300 и без добавок. В присутствии ДЭГ v_n оказывается еще ниже, чем с ПЭГ-300. При замене концевых OH-групп в ДЭГ на OSН₃-группы в ДМДЭГ не наблюдается изменения v_n по сравнению с v_n МК без добавок.

Из температурной зависимости v_n была определена суммарная энергия активации E_a для полимеризации МК без ПЭГ и МК в присутствии ПЭГ-40000. Величины E_a составили $143,0 \pm 18,4$ и $148,5 \pm 14,6$ кДж/моль соответственно, т. е. практически одинаковы.

Порядок по мономеру изменяется от 1,2 без ПЭГ до 0,9 в его присутствии, а порядок по инициатору остается практически постоянным и равным $\sim 0,7$.

Учитывая величину ошибки в определении E_a и незначительную разницу в v_n в двух случаях, не представляется возможным достоверно судить о причинах кинетического эффекта ПЭГ-матрицы.

Таким образом, на основании зависимости начальной скорости полимеризации МК в бензоле от концентрации и молекулярной массы ПЭГ предложен механизм полимеризации МК в присутствии ПЭГ-матрицы, учитывающий гетерофазный характер полимеризации МК в бензоле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Осада Е., Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 3. С. 339.
2. Паписов И. М., Кабанов В. А., Осада Е., Лескано Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
3. Недялкова Ц. И., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 174.
4. Котлярский И. В., Барановский В. Ю., Эглис В. С., Кабанов В. А. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Состояние исследований и перспективы развития технологии получения и переработки (мет)акрилатов». Дзержинск, 1987. С. 31.
5. Сигеца С., Ханна Д. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983. С. 300.
6. Challa G., Tan Y. Y. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. № 5. P. 627.
7. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. С. 941.

Поступила в редакцию
10.XI.1987