

УДК 541(64+515):536.7

Р. Ю. Макушка, А. Ю. Усайтис, Г. И. Баёрас, М. Сено

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БИФАЗНЫХ СРЕДАХ,
ИНИЦИИРУЕМАЯ МЕЖФАЗНЫМ ПЕРЕНОСОМ**

Изучена гетерофазная радикальная сополимеризация акрилонитрила и метакриловой кислоты, инициируемая $K_2S_2O_8$ в присутствии $(C_4H_9)_4NBr$. По композиционной микроструктуре сополимеров определены кажущиеся относительные активности мономеров при гетерофазной сополимеризации в различных условиях, в том числе в зависимости от специфики инициирования. Проведен пофазный анализ реакционных систем, позволивший получить дополнительную информацию о межфазных контактах при сополимеризации. Изучено влияние pH, ионной силы водной фазы и площади межфазной поверхности на параметры процесса. Показано, что акты инициирования и роста полимерных цепей при инициируемой межфазным переносом сополимеризации осуществляются в межфазном слое.

Катализируемые межфазным переносом реакции уже ряд лет с успехом используют как в органической химии, так и в некоторых процессах поликонденсации [1, 2]. Метод межфазного катализа сравнительно недавно был применен и в свободнорадикальной полимеризации [3, 4]. В последнем случае межфазный перенос инициатора значительно увеличивает скорость реакции, превышая даже скорость соответствующей гомофазной полимеризации, инициируемой липофильными инициаторами [3–6]. Однако исследования по межфазному переносу инициируемой (МПИ) полимеризации немногочисленны, механизм реакций инициирования и топология процесса изучены недостаточно, а в случае сополимеризации информация о таких системах вообще отсутствует. С целью более глубокого анализа механизма МПИ сополимеризации в настоящей работе изучена гетерофазная сополимеризация акрилонитрила (АН) и метакриловой кислоты (МАК) в водно-органических растворах с использованием в качестве инициирующей системы $K_2S_2O_8 + (C_4H_9)_4NBr$ (агент межфазного переноса).

Мономеры (АН и МАК), растворитель (ДМСО) и инициатор (ДАК) очищали согласно методике [7]. Персульфат калия (ПС) перекристаллизовывали из дистиллированной воды, тетрабутиламмоний бромистый (ТБАБ) дополнительно не очищали. Растворители – этилацетат (ЭА), гексанол (ГОН), октан и *o*-дихлорбензол (ДХБ) перед использованием фракционно перегоняли.

Сополимеризацию осуществляли в атмосфере азота в запаянных ампулах при температуре $333 \pm 0,5$ К, концентрации мономеров 3,75 моль/л и инициатора ПС (или ДАК) $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для оценки влияния перемешивания среды на скорость реакции сополимеризацию проводили в терmostатируемых реакторах с постоянным барботированием азота. pH водной фазы реакционной среды регулировали добавлением необходимого количества водных растворов 1,0 н. KOH или 0,5 н. HCl. Ионную силу раствора меняли добавлением водного раствора KBr. После определенного времени синтеза фазы горячей реакционной системы количественно отделяли с помощью шприца. Сополимеры высаждали и переосаждали из ацетона подкисленной водой (3% HCl), многократно промывали дистиллированной водой и высушивали в вакууме. Глубину конверсии мономеров q и начальную скорость сополимеризации v_0 оценивали гравиметрически; состав сополимеров определяли по содержанию азота (метод К'ельдаля).

Спектры ЯМР 1H 4–5%-ных растворов сополимеров в $DMSO-d_6$ снимали на спектрометре «JEOL JNM-GX 270FT» при частоте 270 МГц и 373 К. В качестве внутреннего стандарта использовали хим. сдвиг $DMSO$ относительно TMS (2,49 м.д.).

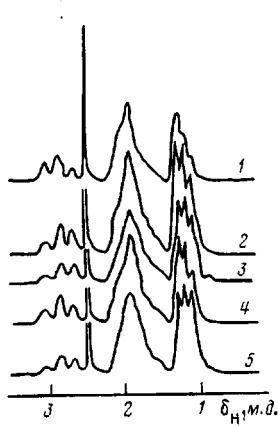


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР ¹Н сополимеров, синтезированных из смеси мономеров АН : МАК = 80 : 20 мол. % в ДМСО (1), H₂O (2–4) и в массе (5). Инициатор – ДАК (1, 2, 5), ПС (3) и ПС+ТВАБ (4)

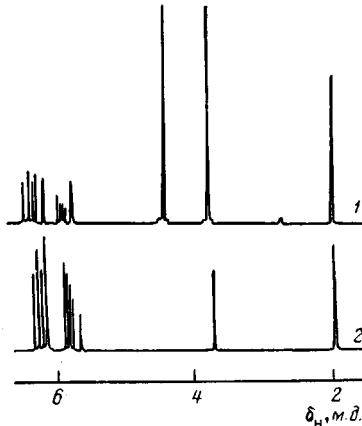


Рис. 2

Рис. 2. Спектры ЯМР ¹Н мономерной смеси АН : МАК = 80 : 20 мол. % в смеси ДМСО : H₂O = 1 : 3 (по весу): 1 и 2 – нижняя и верхняя фазы соответственно

Спектры ЯМР ¹Н отдельных фаз реакционных смесей (ДМСО-*d*₆ и D₂O) снимали на том же самом приборе при частоте 270 МГц и 333 К. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС, в качестве эталона для расчета концентраций мономеров в обеих фазах – фиксированное количество диоксана.

При сополимеризации гидрофильных и гидрофобных мономеров в водосодержащих растворах фазность системы зависит от соотношения мономеров в смеси. Естественно, инициирование межфазным переносом можно осуществить только для богатых гидрофобным мономером смесей. В настоящей работе МПИ сополимеризация АН и МАК исследована при постоянном соотношении мономеров в смеси АН : МАК = 80 : 20 мол. %. Перераспределение мономеров между фазами дополнительно регулировали подбором смесей растворителей.

Наиболее существенные параметры сополимеризации, характеризующие условия синтеза, – состав образующегося сополимера и тем более относительные активности сомономеров *r*_{ij}. Оценка *r*_{ij} в МПИ сополимеризации гидрофильных и гидрофобных мономеров классическими методами невозможна, так как изменение соотношения мономеров влечет за собой непостоянство условий синтеза (изменения фазности системы, перераспределение мономеров между фазами и т. д.). По этой причине относительные активности АН и МАК в сополимеризации были определены при изучении одного образца сополимера по его микроструктуре согласно методике [8]. Как показано ранее [9], рассчитанная по композиционным триадам относительная активность АН(M₁) *r*₁₁, *r*₂₁ (предконцевая модель сополимеризации) постоянна в широком интервале составов мономерных смесей и хорошо коррелирует с полученными классическими методами значениями *r*₁. Относительная активность МАК *r*₂ в настоящей работе была рассчитана по уравнениям предконцевой модели сополимеризации [10] с использованием найденных значений *r*₁₁, *r*₁₂ и состава сополимера.

Спектры ЯМР ¹Н растворов сополимеров АН – МАК, полученных при разных условиях синтеза, различаются (рис. 1). Так, при сополимеризации в воде (инициатор – ДАК или ПС) площадь сигнала при 3,0–3,2 м.д. в спектре уменьшена, что прямо указывает на снижение доли триад M₁M₁M₁, а тем самым и относительной активности АН в этих растворах. Активность МАК особенно уменьшена при сополимеризации в ДМСО, о чем можно судить по слабому сигналу триад M₂M₂M₂ (1,0–1,15 м.д.).

Количественные данные о сополимеризации АН и МАК в зависимости от условий синтеза приведены в табл. 1. Наименьшую относительную ак-

Таблица 1

Результаты сополимеризации АН и МАК при разных условиях синтеза *
 $([ТВАБ]=3,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Инициатор	Растворитель (весовое соотношение)	q, %	Содержание звеньев АН в сополимере, мол. %	r_{11}	r_{21}	r_2
ДАК	ДМСО	3,1	66,4	0,36	0,32	0,8
	ДМСО : H_2O (1 : 3)	3,3	55,8	0,21	0,17	1,6
	H_2O	2,8	52,5	0,18	0,16	2,1
ПС ДАК	H_2O	6,7	48,0	0,16	0,14	2,9
	В массе	5,6	45,1	0,20	0,16	4,4
ПС+ТВАБ	H_2O	5,6	55,8	0,23	0,20	1,8
	ДМСО : H_2O (1 : 3)	6,4	59,4	0,25	0,21	1,3
	ЭА : H_2O (1 : 1)	3,3	55,0	0,22	0,19	1,9
	ГОН : H_2O (1 : 1)	2,1	55,5	0,23	0,20	1,9
	ОКТ : H_2O (1 : 1)	12,1	57,0	0,24	0,20	1,7
	ДХБ : H_2O (1 : 1)	17,1	55,9	0,27	0,16	1,7

* Относительные активности АН r_{11} и r_{21} определены по микроструктуре сополимеров с точностью $\pm 0,02$ [9]. Относительная активность МАК r_2 рассчитана с ошибкой, не превышающей $\pm 0,3$. Ошибка определения состава сополимера составляет $\pm 1\%$.

тивность МАК r_2 в ДМСО можно объяснить ее комплексованием с растворителем [11]. При сополимеризации в воде значения r_{ij} зависят от системы инициирования. Это в первую очередь следует связать с локальным распределением растущих макроцепей в реакционных средах. При инициировании водорастворимым ПС рост цепи в основном происходит в водной фазе, где мономерная смесь относительно обогащена МАК (перераспределение мономеров между фазами будет изучено ниже). Липофильный ДАК должен начинать цепную реакцию в органической фазе, где, наоборот, мольное соотношение АН : МАК больше. Отсутствие в кинетической схеме различающихся концентраций мономеров в отдельных фазах приводит к разным значениям r_{ij} , которые можно назвать только кажущимися. Более сложно объяснить пониженную активность МАК (и повышенную АН) при сополимеризации, инициируемой системой ПС+ТВАБ. Видимо, в этом случае свой вклад вносит диффузионный фактор. МПИ сополимеризация протекает с высокими скоростями. Акт инициирования, по нашим данным [12], происходит в межфазном слое, и «доставка» туда быстрее расходящейся МАК в некоторой степени лимитирует процесс.

При МПИ сополимеризации в смешанном растворителе ДМСО : H_2O (1 : 3 по весу) относительная активность МАК еще больше уменьшена — свой вклад вносит комплексование с ДМСО [11]. Данные по МПИ сополимеризации в смесях воды с другими органическими растворителями свидетельствуют о том, что величины r_{ij} практически не зависят от типа разбавителя органической фазы (табл. 1). Интересно то, что органическая фаза при этом может быть как верхней, так и нижней (ДХБ).

Дополнительную информацию о характере межфазных контактов при МПИ сополимеризации дает пофазный анализ реакционных систем. С помощью анализа микроструктуры сополимеров, выделенных из различных фаз, были рассчитаны кажущиеся относительные активности сомономеров в этих фазах (табл. 2). Повышение различия в значениях кажущихся величин r_{11} и r_{21} в этом случае в какой-то степени отражают химическую неоднородность образующихся сополимеров, а тем самым и осложненную схему сополимеризации. При сополимеризации в воде из нижней фазы были выделены лишь следы сополимера. В случае синтеза в равновесовой смеси ЭА : H_2O образующийся сополимер в виде гелеобразной массы собирается в межфазном слое, хотя некоторое его количество было получено и из верхней органической фазы.

Концентрация мономеров в состав мономерной смеси в каждой из фаз были рассчитаны на основе данных ЯМР 1H -спектроскопии с использованием диоксана в качестве внутреннего стандарта (рис. 2). Данные анали-

Таблица 2

Результаты пофазного анализа МПИ сополимеризации АН и МАК

Растворитель (весовое соотно- шение)	[ТБАБ] · 10^2 моль/л	Фаза	q , %	Содержа- ние звеньев АН в со- полимере, мол. %	r_{11}	r_{21}	r_2
H ₂ O	0,8	Верхняя	4,7	54,8	0,23	0,17	1,8
	4,8	»	6,4	57,2	0,28	0,17	1,6
ДМСО : H ₂ O (1 : 3)	0,8	Верхняя	4,5	60,0	0,26	0,23	1,2
	0,8	Нижняя	1,5	50,5	0,19	0,16	2,6
	2,4	Верхняя	8,1	61,5	0,28	0,25	1,2
	2,4	Нижняя	1,4	54,0	0,21	0,19	2,1
ЭА : H ₂ O (1 : 1)	0,8	Верхняя	1,6	54,3	0,26	0,19	2,3
	0,8	Нижняя	6,4	55,2	0,26	0,18	2,0
	2,4	Верхняя	1,7	57,2	0,28	0,21	1,9
	2,4	Нижняя	7,8	57,0	0,27	0,20	1,8

Таблица 3

Характеристика бифазных реакционных систем МПИ сополимеризации
(АН : МАК = 80 : 20 мол. %)

Растворитель (весовое соотношение)	Содержание звеньев АН в сополимере, мол. %		$\frac{\sum [M]_B}{\sum [M]_H}$	Объем верхней фазы, об. доли
	нижняя фаза	верхняя фаза		
H ₂ O	67	82	9	1/3
ДМСО : H ₂ O (1 : 3)	70	84	6	1/4
ЭА : H ₂ O (1 : 1)	57	81	14	2/3

за свидетельствуют о том (табл. 3), что концентрация мономеров в органической фазе значительно (в 6–14 раз) выше, кроме того, эта фаза на 14–24 мол. % обогащена нитрилом.

Состав сополимеров и значения r_{ij} во всех изученных случаях зависят от концентрации агента межфазного переноса инициатора: чем концентрация ТБАБ выше, тем большую активность проявляет нитрил. Состав выделенных фракций и близкие по своим значениям относительные активности сомономеров свидетельствуют о том, что МПИ сополимеризация в равновесовых смесях ЭА : H₂O осуществляется только в межфазном слое. При проведении синтеза в растворах ДМСО : H₂O (1 : 3) рост цепи, видимо, происходит и в нижней водной фазе, так как концентрация мономеров в ней уже сравнительно выше. Однако нетрудно убедиться, что не весь сополимер, выделенный из нижней фазы, образовался в ней. Так, если опираться на составы мономерных смесей в обеих фазах, то различия в составах выделенных фракций должны быть больше. Если исходить из составов мономерных смесей в отдельных фазах и подсчитать значения r_{11} и r_{21} , а затем и r_2 , то получается, что нитрил более активен в водной фазе, а кислота — наоборот, что противоречит ранее полученным данным [7, 11]. Видимо, концентрацию сополимера в нижней фазе повышает переход части образующихся в межфазном слое макромолекул. Межфазный массоперенос наблюдался и раньше [13] при исследовании сополимеризации нитрилов и кислот в смесях ДМСО — вода. Таким образом, в растворах ДМСО : H₂O (1 : 3) МПИ сополимеризация АН и МАК тоже в основном осуществляется в межфазном слое.

Если МПИ сополимеризация осуществляется в межфазном слое, то различные параметры водной фазы должны иметь прямое влияние на процесс синтеза. Это подтверждено экспериментально. Как и при гомогенной сополимеризации в воде [14], увеличение pH ведет к обогащению сополимеров звеньями нитрила (рис. 3), что связано с уменьшением активности диссоциирующей кислоты. Зависимость скорости сополимеризации от pH

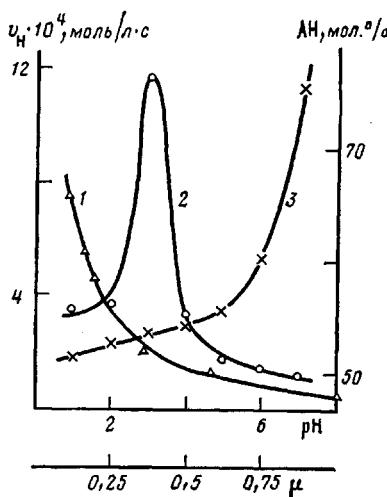


Рис. 3

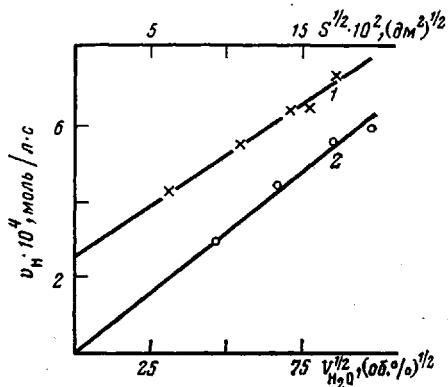


Рис. 4

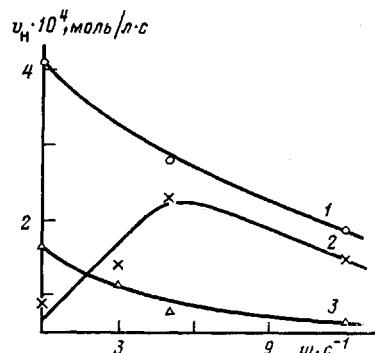


Рис. 5

среды имеет ярко выраженный максимум при pH 3. Аналогичная зависимость v_n от pH водной фазы наблюдается и при МПИ гомополимеризации АН. Видимо, уменьшение активности МАК при повышении pH в этом случае играет второстепенную роль. Изменение скорости сополимеризации в данных условиях в основном зависит от скорости инициирования.

Увеличение ионной силы μ водной фазы реакционной системы введением внешнего электролита практически не меняет состава образующегося в этих условиях сополимера. Однако скорость сополимеризации при этом значительно падает (рис. 3). Влияние ионной силы следует связывать с меняющейся скоростью гомолитического распада $S_2O_8^{2-}$. Так известно [15], что скорость гомолитического распада персульфата аммония уменьшается при введении в водный раствор сульфатов щелочных металлов или $(NH_4)_2SO_4$.

Заметное влияние на скорость сополимеризации оказывают также объем воды в реакционной среде $V_{\text{H}_2\text{O}}$ и площадь межфазной поверхности S (рис. 4). При уменьшении объема воды v_n уменьшается; более того, соблюдается прямолинейная зависимость между v_n и $(V_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}$. Прямая зависимость между этими величинами, экстраполируемая в начало координат, была отмечена и раньше при изучении МПИ полимеризации стирола [16]. При экстраполяции кривой 1 (рис. 4) на ординате отсекается значение v_n^0 , которое, видимо, можно представить как скорость гомофазной сополимеризации, инициируемой ТБАБ+ПС. Надо отметить, что полученное значение v_n^0 по своей величине вполне реальное, так как известно [12], что применение ТБАБ совместно с ПС эффективно инициирует гомофазную полимеризацию.

Рис. 3. Зависимость скорости МПИ сополимеризации АН и МАК (1, 2) и состава образующихся сополимеров (3) от ионной силы (1) и pH водной фазы (2, 3)

Рис. 4. Зависимость скорости МПИ сополимеризации АН и МАК от объема воды в реакционной среде (1) и площади межфазной поверхности (2)

Рис. 5. Зависимость скорости МПИ сополимеризации АН и МАК от интенсивности перемешивания реакционной среды в воде (1), в равновесовой смеси ЭА – вода (2) и в смеси ДМСО : $H_2O = 1 : 3$ (3)

Причины зависимости v_n от V_{H_2O} вполне объясняются влиянием ионной силы раствора на кинетику процесса. При растворении в меньшем объеме воды того же количества ПС и ТБАБ ионная сила повышается. Значения μ в зависимости от V_{H_2O} меняются в несколько раз и соизмеримы с таковыми при введении в систему внешнего электролита (рис. 3). Скорость сополимеризации в таких условиях должна меняться и, если сравнить с зависимостью $v_n - \mu$ (рис. 3), еще больше, чем экспериментально найденная (рис. 4). «Буферное» действие оказывает увеличение концентрации компонентов инициирующей системы в водной фазе при уменьшении ее объема, что, следуя формальной кинетике, должно повышать скорость сополимеризации.

Половинный порядок зависимости v_n от V_{H_2O} (рис. 4) не является случайным. Анализ зависимости скорости сополимеризации от ионной силы (рис. 3) показывает, что она спрямляется в координатах $v_n - \mu^{-1}$. Если это выразить $v_n' = a_1 \mu^{-1}$, а $\mu = a_2 (V_{H_2O})^{-1}$, то получим $v_n' = a_3 V_{H_2O}$. При бимолекулярном обрыве макрорадикалов $v_n'' = a_4 \cdot [PC \cdot TAB]^{1/2}$. Так как $[PC \cdot TAB] = a_5 (V_{H_2O})^{-1}$, то $v_n'' = a_6 (V_{H_2O})^{-1/2}$, где $a_1 \dots a_6$ — коэффициенты пропорциональности. Суммирование составляющих скорости сополимеризации v_n' и v_n'' в логарифмических координатах дает экспериментально найденную зависимость

$$v_n = a_7 (V_{H_2O})^{1/2}$$

Скорость сополимеризации повышается и при увеличении площади межфазной поверхности. Половинный характер этой зависимости (рис. 4) прямо указывает на участие межфазной поверхности в акте инициирования.

При увеличении как V_{H_2O} , так и S состав сополимера несколько меняется — продукт на 3–5 мол.% обогащается звенями нитрила. Видимо, это опять же можно объяснить диффузионным фактором: при повышении скорости сополимеризации скорость диффузии в межфазный слой быстрее расходящейся МАК отстает, и мономерная смесь обедняется кислотой.

Была предпринята попытка повысить площадь межфазной поверхности путем перемешивания реакционной системы. Оказалось, что в большинстве случаев перемешивание уменьшает скорость сополимеризации (рис. 5). Видимо, v_n МПИ-сополимеризации обусловлена не только площадью межфазной поверхности, но и ее натяжением. В растворе H_2O и тем более в ДМСО : H_2O (1 : 3) мономерная смесь частично растворима в водной фазе и, следовательно, межфазное поверхностное натяжение небольшое. Перемешивание в какой-то степени разрушает межфазный слой, и эффективная площадь межфазной поверхности не увеличивается, а уменьшается. При введении в систему липофильного ЭА натяжение межфазной поверхности повышается, поэтому перемешивание реакционной смеси до некоторой степени способствует росту эффективной S , а тем самым и v_n (рис. 5, кривая 2).

Раньше при изучении МПИ полимеризации отмечено [2], что между катионом агента межфазного переноса и анионом персульфата образуется соль, которая переходит в органическую фазу и там, после гомолитического распада, начинает цепную реакцию. Когда в органической фазе было найдено очень небольшое количество этой соли (<2,5% от исходной концентрации $S_2O_8^{2-}$), появилось предположение [16], что осуществляется межфазный перенос ион-радикалов SO_4^- . Данные настоящей работы свидетельствуют о том, что акт инициирования происходит в межфазном слое, где в основном и растет полимерная цепь. Так как энергия активации гомолитического распада солей типа $[(C_4H_9)_4N]_2S_2O_8$ меньше, чем ПС, инициирование полимеризации в водной фазе практически не осуществляется.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хираока М. // Краун-соединения. Свойства и применение. М., 1986. 363 с.
- Горосян Г. О., Назаретян А. Х. // Арм. хим. журн. 1986. Т. 39. № 1. С. 20.
- Rasmussen J. K., Smith H. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 3. P. 730.
- Rasmussen J. K., Smith H. K. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 4. S. 701.

5. Jayakrishnan A., Shah D. O. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 3201.
6. Rasmussen J. K., Smith H. K. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. S. 105.
7. Bajoras G., Makuška R. // Polymer J. 1986. V. 18. № 12. P. 955.
8. Chūjō R., Ubara H., Nishioka A. // Polymer J. 1972. V. 3. № 6. P. 670.
9. Макушка Р. Ю., Баерас Г. И., Сено М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 488.
10. Ito K., Yamashita Y. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 2165.
11. Макушка Р. Ю., Баерас Г. И., Шулкус Ю. К., Болотин А. Б., Роганова З. А., Смолянский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 567.
12. Усайтис А. Ю., Макушка Р. Ю., Баерас Г. И. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1988.
13. Bajoras G. J., Makuška R. J., Mjačenkov V. A. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 2. S. 103.
14. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. // Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. 224 с.
15. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1961. С. 208.
16. Ghosh N. N., Mandal B. M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 1. P. 19.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию
4.01.88

Институт промышленных наук
при Токийском университете, Япония

R. Yu. Makushka, A. Yu. Usaitis, G. I. Baeras, M. Seno

**RADICALCO POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE
WITH METHACRYLIC ACID IN BIPHASE MEDIA INITIATED
BY INTERPHASE TRANSFER**

S u m m a r y

Heterophase radical copolymerization of acrylonitrile and methacrylic acid initiated with $K_2S_2O_8$ in the presence of $(C_4H_9)_4NBr$ has been studied. From the compositional microstructure of copolymers the apparent relative activity of monomers in heterophase copolymerization in various conditions including variation of initiation was determined. The phase analysis of reaction systems was made permitting to obtain the additional information about the interphase contacts in copolymerization. Influence of pH, ionic strength of the aqueous phase and area of the interphase surface on parameters of the process was studied. Chain initiation and propagation for copolymerization initiated by the interphase transfer were shown to proceed in the interphase.