

УДК 541(64+515+127):547.39

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОНИЛАКРИЛАТА

© 1997 г. Г. В. Королев, Е. О. Перепелицина

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Московской обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 20.06.96 г.

Принята в печать 05.07.96 г.

На примере полимеризации нонилакрилата в различных растворителях (гептан, уксусная кислота, этиловый спирт) обнаружена несвойственная радикальной полимеризации очень высокая чувствительность скорости превращения к разбавлению реакционной среды в условиях, когда обрыв цепей не контролируется диффузией. Исследована роль растворителя в условиях диффузионного контроля обрыва цепей, достигаемого сополимеризацией нонилакрилата с акриламидом или акриловой кислотой, приводящей к усилению межцепного взаимодействия за счет образования водородных амид-амидных или карбоксил-карбоксильных связей. Предполагается, что влияние растворителей связано с уменьшением скорости роста цепей из-за разрушения ассоциатов с кинетически выгодным расположением мономерных молекул и с увеличением скорости обрыва цепей из-за диссоциации (при разбавлении) узлов физической сетки, стабилизирующей растущие полимерные цепочки.

Межмолекулярные взаимодействия (ММВ) существенно влияют на стадию диффузионно-контролируемого обрыва цепи в радикальной полимеризации [1]. Чем выше интенсивность ММВ в реакционной среде, тем больше степень торможения процесса квадратичного обрыва и соответственно тем сильнее выражено автоускорение полимеризации.

Влияние ММВ на стадию роста цепи в слабовязких средах, исключающих диффузионный контроль, наблюдается чрезвычайно редко [2, 3]. Например, в случае "классического" мономера (MMA) даже двукратное разбавление реакционной среды инертными растворителями не вызывает изменения приведенной скорости полимеризации  $w/[M]$  на начальных стадиях процесса, до начала диффузионно-контролируемых стадий автоускорения и затем автоторможения ( $w$  и  $[M]$  – текущая скорость превращения и текущая концентрация мономера соответственно). Лишь в случае одного из растворителей (уксусной кислоты) наблюдалось изменение  $w/[M]$  в сторону увеличения, предположительно связанное с увеличением реакционной способности растущих полимерных цепей за счет комплексообразования [2, 3].

В настоящем сообщении описан случай полимеризационного процесса (радикальная полимеризация и сополимеризация нонилакрилата), чрезвычайно чувствительного к действию "инертных" разбавителей (гептана, этанола, уксусной кислоты и их смесей). В качестве сомономеров применялись акрилаты, в молекулах которых имеются центры сильных ММВ – карбоксильные и амидные группы (акриловая кислота и акриламид).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нонилакрилат, синтезированный переэтерификацией промышленного бутилакрилата нониловым спиртом, промывали 5%-ным раствором NaOH, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлоридом кальция. Затем перегоняли под вакуумом. Акриловую кислоту (АК) очищали двукратной перегонкой под вакуумом, акриламид – перекристаллизацией из этанола. Растворители (гептан, уксусная кислота) очищали по известным методикам [4]. В качестве инициатора использовали ДАК, который перекристаллизовывали из раствора этанола.

Полимеризацию нонилакрилата и его сополимеризацию с акриламидом и АК проводили при 50 и 60°C при варьировании скорости инициирования от  $5.3 \times 10^{-3}$  до  $2.6 \times 10^{-3}$  моль/л с.

Реакционную смесь заливали в стеклянные ампулы, вакуумировали до  $\sim 10^{-1}$  Па. Затем ампулы отпаивали, помещали в ячейку прецизионного изотермического калориметра ДАК-1-1 (типа Кальве) и регистрировали кинетику тепловыделения в непрерывном режиме. При пересчете полученных калориметрических кривых в кинетические использовали значения мольных теплот полимеризации  $Q$ , равные 78.2 кДж/моль для нонилакрилата, 66.9 и 77.3 кДж/моль для полимеризации АК в массе и в растворе соответственно, а также 81.5 кДж/моль для акриламида. Для сополимеров значения  $Q$  рассчитывали по аддитивности.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в координатах приведенная скорость  $w/[M]$  – глубина превращения  $\Gamma$  представлены кинетические результаты по гомополимеризации

нонилакрилата в массе и в растворах. Скорость в приведенном виде  $w/[M]$  представляет собой константу скорости (соблюдается следующий из теории [5] первый порядок по мономеру), поэтому она удобна для установления и обсуждения нетривиальных кинетических факторов. Из этого же рисунка следует, что полимеризация нонилакрилата в массе протекает с  $w/[M] = \text{const}$  в широком интервале Г. Данный факт свидетельствует об отсутствии диффузионного контроля стадии обрыва цепи, так как иначе наблюдалось бы увеличение  $w/[M]$  с ростом вязкости реакционной системы по мере накопления полимера (типа широко известного гель-эффекта). Очевидно, что при отсутствии диффузионно-контролируемого обрыва цепи разбавление реакционной системы инертным растворителем не должно влиять на величину  $w/[M]$ . Однако из рис. 1 следует, что такое влияние действительно наблюдается, и при этом оно очень сильное. Даже неполярный растворитель гептан при четырехкратном разбавлении снижает величину  $w/[M]$  в ~3 раза. Полярный растворитель этанол еще более активен. Лишь в присутствии уксусной кислоты не происходит снижения величины  $w/[M]$ , что, возможно, связано с эффектом комплексообразования и его влиянием на реакционную способность по механизму, рассмотренному в работе [3].

В отсутствие диффузионно-контролируемого обрыва разумно полагать, что разбавление влияет не на величину  $k_t$  в сторону увеличения, а на величину  $k_p$  в сторону уменьшения ( $k_t$  и  $k_p$  – константы скорости обрыва и роста цепи в известном [5] выражении  $w/[M] = k_p \sqrt{w_i/k_t}$ ). Один из возможных вариантов такого влияния – разрушение ассоциативной структуры реакционной среды, благоприятствующей реакции роста цепи. Более детально это может выглядеть следующим образом. Молекулы нонилакрилата в реакционной системе упакованы в регулярно построенные ассоциаты с таким благоприятным взаиморасположением двойных связей, что рост цепи в пределах ассоциата протекает с константой скорости  $k_{pa} > k_p$ , где  $k_p$  относится к реакции роста цепи в неассоциированной реакционной среде. Очевидно, что чем больше среднее число  $n$  молекул нонилакрилата в ассоциате и чем выше концентрация  $v$  самих ассоциатов, тем большее величина отношения  $k_{pa}/k_p = \alpha$ . Разбавление разрушает ассоциаты (уменьшает  $n$  и  $v$ ) и соответственно понижает  $w/[M]$  в пределе в  $\alpha$  раз, если удается разбавлением достигнуть полного разрушения ассоциатов ( $n \rightarrow 1, v \rightarrow 0$ ). Если полагать, что ассоциативные связи осуществляются за счет диполь-дипольных взаимодействий сложноэфирных групп, то полярные растворители окажутся более эффективными агентами диссоциации ассоциативных структур. Это согласуется с большей величиной экспериментально наблю-

даемой депрессии  $w/[M]$  в присутствии спирта по сравнению с гептаном.

Была сделана попытка разрушения гипотетической ассоциативной структуры путем повышения температуры при фиксированном значении скорости инициирования  $w_i = 2.6 \times 10^{-8}$  моль/л с (рис. 1б). Сопоставление рис. 1а и 1б показывает, что увеличение температуры от 50 до 60°C при  $w_i = \text{const}$  не уменьшает величины  $w/[M]$ . Это означает, что если ассоциаты реально существуют, то термическая стабильность их в области умеренных температур (50–60°C) достаточно высока.

Гипотеза о существовании ассоциатов с благоприятным и, наоборот, с неблагоприятным расположением молекул в них ранее уже использовалась в ряде работ [6] для интерпретации экспериментально наблюдавшихся кинетических аномалий.

Данные по кинетике сополимеризации нонилакрилата с мономерами – носителями сильных центров ММВ – представлены на рис. 2. Состав сополимеров – статистический, поскольку величины констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  выбранных мономерных пар близки к единице. Макромолекулы сополимеров образуют мощную систему связей ММВ (физическую сетку) за счет сильных водородных связей (карбоксил-карбоксильных с энергией ~42 кДж/моль [7] и амид-амидных с энергией 50.4–58.8 кДж/моль [8]). Среднее время жизни узлов таких сеток настолько велико ( $\tau \gg 1$  с), что физические сетки в этих сополимерах удается обнаруживать физико-механическими методами [9]. Из рис. 2 видно, что сополимеризация имеет четко выраженный автокаталитический характер. Естественно предположить, что природа автокатализа – это стабилизация растущих полимерных цепей физической сеткой, приводящая к уменьшению  $k_t$  и соответствующему росту  $w/[M]$  в ходе превращения как и в случае гель-эффекта. Связывание растущих полимерных цепей в химическую сетку ( $\tau \rightarrow \infty$ ) – сшивание путем сополимеризации с тетрафункциональным мономером (диметакрилатом ОКМ-2) также приводит к появлению автокатализа (рис. 2б, кривая 10). Это может служить косвенным подтверждением выдвинутого предположения о природе автокатализа.

Влияние добавок растворителей в случае сополимеров вполне согласуется с гипотезой о роли физической сетки: растворители сдвигают равновесие диссоциация  $\rightleftharpoons$  ассоциация узлов сетки в сторону диссоциации. При этом такой растворитель как уксусная кислота, селективно взаимодействующий с карбоксильными и амидными группами, естественно обладает значительно большей разрушающей способностью по отношению к карбоксил-карбоксильным и амид-амидным узлам физической сетки, чем гептан. Это проявляется в значительно более сильном снижении  $w/[M]$  под действием уксусной кислоты по сравнению с гептаном.

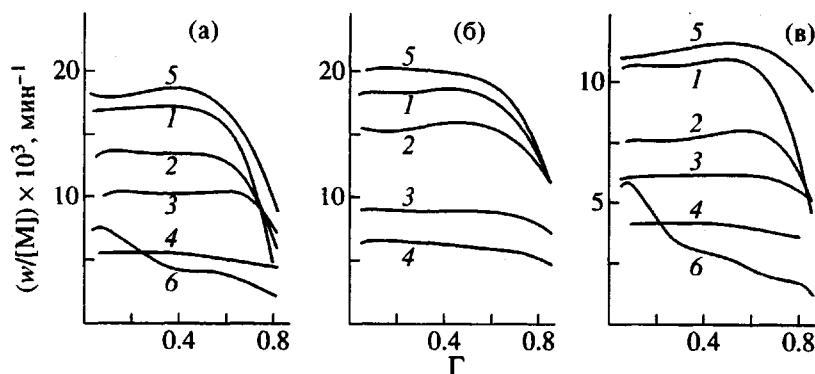


Рис. 1. Влияние растворителей на кинетику полимеризации нонилакрилата в массе (1) и в растворе (2–6). 2–4 – гептан (20, 50 и 75 мас. % соответственно), 5 – уксусная кислота (20 мас. %), 6 – этиловый спирт (50 мас. %). а:  $T = 323$  К,  $[ДАК] = 1.4 \times 10^{-2}$  моль/л; б:  $T = 333$  К,  $[ДАК] = 2.8 \times 10^{-3}$  моль/л; в:  $T = 323$  К,  $[ДАК] = 5.5 \times 10^{-3}$  моль/л.

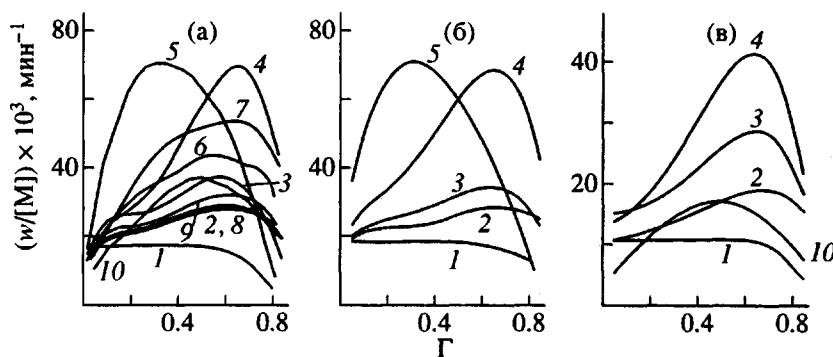


Рис. 2. Кинетика полимеризации (1) и сополимеризации нонилакрилата с АК (2–4, 6–9), акриламидом (5) и диметакрилатом ОКМ-2 (10). 2–4 – нонилакрилат: АК = 95 : 5 (2), 90 : 10 (3) и 80 : 20 мас. % (4); 5 – нонилакрилат : акриламид : уксусная кислота = 60 : 20 : 20 мас. %; б, 8 – нонилакрилат : АК : уксусная кислота = 60 : 20 : 20 (6) и 80 : 10 : 10 мас. % (8); 7, 9 – нонилакрилат : АК : гептан = 60 : 20 : 20 (7) и 80 : 10 : 10 мас. % (9); 10 – нонилакрилат : ОКМ-2 = 90 : 10 мас. % (10). а:  $T = 323$  К,  $[ДАК] = 1.4 \times 10^{-2}$  моль/л; б:  $T = 333$  К,  $[ДАК] = 2.8 \times 10^{-3}$  моль/л; в:  $T = 323$  К,  $[ДАК] = 5.5 \times 10^{-3}$  моль/л.

В полном согласии с гипотезой о роли физической сетки находится значительно более интенсивный автокаталит в случае сополимеров акриламида по сравнению с АК-сополимерами. Очевидно, что из-за большей энергии амид-амидных связей по сравнению с карбоксил-карбоксильными равновесие диссоциации узлов сетки с большей энергией связи сильнее сдвинуто в сторону ассоциации, т.е. в сторону более густых сеток, обладающих повышенной способностью стабилизировать (“улавливать”) растущие полимерные цепи. Сравнение кривых 5 и 6 на рис. 2а показывает, что физические сетки с амид-амидными узлами несомненно более эффективны в части автоускорения, чем карбоксил-карбоксильные, при одинаковом разбавлении уксусной кислотой; максимальное значение  $w/[M]$  выше почти в 2 раза, и начало стадии автоускорения сильно сдвинуто в сторону меньших глубин превращения. При этом следует иметь в виду, что селективность взаимодействия молекул уксусной кислоты с амидной группой, определяющая эффективность разруше-

ния узла физической сетки при разбавлении, выше из-за основного характера амидов.

Чрезвычайно парадоксальным, на первый взгляд, представляется факт меньшей кинетической эффективности химической сетки по сравнению с обоими типами сильных физических сеток (рис. 2а, кривые 3–6, 10). Такая же ситуация наблюдалась при исследовании действия сшивящих агентов на кинетику полимеризации ММА [1, 10]; с увеличением степени сшивания (плотности химической сетки) автоускорение начиналось раньше, при меньших глубинах полимеризации, однако степень развития автоускорения (характеризуемая отношением максимальной скорости полимеризации к начальной) при этом существенно падала. Этот парадокс становится понятным, если учесть роль среднего времени жизни узла сетки ( $\tau_\phi$  для физической сетки и  $\tau_x$  для химической, при этом  $\tau_\phi \ll \tau_x \rightarrow \infty$ ). Действительно, чтобы физическая сетка проявила себя кинетически как фактор ускорения полимеризации за счет снижения величины  $k_t$ , необходимо, чтобы растущая поли-

мерная цепь оказалась зафиксированной лабильным физическим узлом на время  $\tau_\phi$ , соизмеримое (как минимум) со средним временем жизни полимерного радикала  $\tau_R$ , т.е. для возникновения автоускорения достаточно условия  $\tau_\phi \approx \tau_R$ . При больших  $\tau_\phi$  (в пределе  $\tau_\phi \rightarrow \tau_x \rightarrow \infty$ ) условие автоускорения тем более выполняется, однако стабильность полимерной сетки в этом случае становится столь высокой, что в ней развиваются специфические процессы (агрегация, формирование дискретных микрореакторов, микросинерезис), приводящие к изменению механизма полимеризации на так называемый микрогетерогенный, характеризуемый иными кинетическими закономерностями [9]. В числе последних – резкое уменьшение константы скорости роста цепи  $k_p$  в ходе полимеризационного процесса, начиная с самых малых глубин превращения  $\Gamma \leq 0.01$ . Низкие значения  $k_p$ , очевидно, и служат причиной понижения кинетической эффективности при переходе от физических сеток к химическим путем введения сшивящих агентов.

Рост эффективности автокатализа, наблюдающийся при переходе от менее сильных центров ММВ к более сильным – сложноэфирная атомная группа (гомополимер нонилакрилата) → карбоксильная (сополимеры нонилакрилата с АК) → → амидная (сополимеры нонилакрилат с акриламидом), – свидетельствует о том, что даже в случае наиболее стабильных физических сеток с амидами-амидными узлами их стабильность недостаточна для возникновения микрогетерогенного механизма, признаком которого в данном случае могло бы служить уменьшение величины максимума  $w/[M]$ .

На рис. 2б представлены данные, позволяющие судить о термической стабильности физических сеток при изменении температуры от 50 до 60°C при  $w_i = \text{const}$ .

Следует отметить, что обнаружены полимеризационные и сополимеризационные системы, проявляющие в условиях радикальной полимеризации

очень сильную чувствительность к добавкам растворителей, уменьшающих скорость превращения.

Предположительно влияние растворителей в случае отсутствия диффузионного контроля реакции обрыва цепи связано с уменьшением скорости реакции роста цепи из-за разрушения ассоциатов с кинетически выгодным расположением полимерных молекул; в случае диффузионно-контролируемого обрыва цепей в присутствии растворителей предполагается увеличение  $k_t$  из-за диссоциации (при разбавлении) узлов физической сетки, стабилизирующей растущие полимерные цепочки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Эдельштейн О.А., Смирнов Б.Р., Грачев В.П., Королев Г.В. // Химия ароматических и непредельных соединений. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1971. С. 347.
- Карапетян З.А., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2102.
- Henrici-Olive G., Olive S. // Z. Phys. Chem. 1965. B. 47. № 5/6. S. 286.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
- Королев Г.В., Березин М.П. Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Механизмы ассоциативных процессов и методика исследования их с помощью спин-зонда. Черноголовка, 1994. С. 5.
- Абрамzon A.A. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
- Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
- Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков В.В. Сетчатые поликарилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
- Hayden P., Melville H. // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. № 141. P. 201.

## Effect of Intermolecular Interactions on the Kinetics of Nonyl Acrylate Radical Polymerization

G. V. Korolev and E. O. Perepelitsina

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—Very high sensitivity of the rate of conversion to dilution of the reaction medium, which is not characteristic of radical polymerization, was found in polymerization of nonyl acrylate in various solvents (heptane, acetic acid, ethyl alcohol), when chain termination is not diffusion controlled. The role of the solvent was studied under the conditions of diffusion-controlled chain termination, which is achieved in copolymerization of nonyl acrylate with acrylamide or acrylic acid, when interchain interaction becomes stronger due to formation of hydrogen amide–amide or carboxyl–carboxyl bonds. It is suggested that the effect of the solvents is related to the decrease in the rate of chain propagation due to the destruction of associates with a kinetically favorable arrangement of monomer molecules, and the increase in the rate of chain termination due to the dissociation (upon dilution) of the junctions of the physical network stabilizing the growing polymer chains.