

УДК 541.64:678.045.3

*С. М. Батиґ, В. И. Мельниченко***КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ**

Изучена инициированная радикальная сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой в среде растворителей различной полярности: ацетона, толуола и метанола. Установлено влияние полярности среды на скорость реакций сополимеризации и величину энергии активации, а также состав сополимеров. Полученные зависимости позволяют предполагать механизм образования ассоциатов как между мономерами, так и с молекулами растворителей.

Ключевые слова: метилметакрилат, метакриловая кислота, сополимеризация, полярность растворителей.

Введение. В последнее время приобретает все большее распространение идея о роли межмолекулярных взаимодействий в процессах образования полимеров [1–6]. Наличие межмолекулярных взаимодействий в реакционной среде приводит к определенной молекулярной организации системы, определяемой ее составом и температурой. Под молекулярной организацией здесь подразумеваются структуры гомо- и гетероассоциатов, образованные компонентами системы. Реакционная способность реагирующих компонентов зависит от характера ассоциата и его размера (степени ассоциации). Концентрации указанных структур определяются составом исходной системы, механизмом реакции и температурой. Такой подход позволяет не только глубже понять механизм протекающих реакций, влияние химической структуры реагентов и природы растворителей на скорость реакции, но и адекватно описать процессы автоускорения и другие сложные кинетические особенности реакции.

К настоящему времени накоплены экспериментальные факты, свидетельствующие о влиянии структуры жидкого состояния мономеров (олигомеров) на кинетику полимеризации [2, 7–15], которые интерпретируют в рамках модели об ассоциатах-«заготовках». Согласно этой модели ассоциаты-«заготовки» – это достаточно долгоживущие регулярные ассоциаты, в которых взаимное положение молекул благоприятно для протекания реакции роста полимерной цепи. Условием влияния этих ассоциатов на кинетику сополимеризации является соотношение $\tau_{\phi} > \tau_x$, где τ_{ϕ} – среднее время жизни ассоциативных связей, а τ_x – средняя продолжительность элементарного акта роста полимерных цепей. Впервые реальность существования кинетически активных ассоциатов в полимеризационных системах обоснована в работе Н.Н. Семенова [11]. Причиной кинетической активности является образование ассоциата с особым типом регулярной структуры, при которой наблюдается взаимоориентация двойных связей мономерных молекул, которая более благоприятна для реакции роста цепи. Ассоциат с благоприятной ориентацией способен ускорять полимеризационный процесс вследствие уменьшения стерических ограничений. Так при полимеризации некоторых виниловых мономеров вблизи температуры плавления [12], где и регулярность взаиморасположения молекул в ассоциатах и высокие значения τ_{ϕ} обеспечиваются состоянием предкристаллизации, наблюдается резкое возрастание скорости процесса.

Известно предположение, согласно которому некоторые эффекты растворителя в радикальной сополимеризации могут быть интерпретированы исходя из "bootstrap" модели сополимеризации [16]. Под последней понимают модель, предусматривающей влияние избирательной сольватации макромолекул мономерами на эффективные относительные концентрации мономеров в зоне реакции макрорадикалов, т. е. в "клетке" конечного активного звена макрорадикала. Показано, что при сополимеризации стирола с метакриловой кислотой ярко проявляется влияние растворителей, образующих водородные связи, на состав сополимера [17], что является общим явлением для сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот [18], и объясняется разрушением димеров кислот растворителями. Известно также, что при их сополимеризации в массе состав сополимера стирол–метакриловая кислота зависит от молекулярной массы, что связано с зависимостью коэффициента избирательной сольватации макромолекул от их длины [19].

На основании вышеизложенного, учитывая многогранное влияние состава реакционной смеси на процесс сополимеризации, предсказать кинетическое поведение таких систем не представляется возможным. В связи с этим целью данной работы было изучение влияния состава смеси и природы растворителей на кинетические параметры инициированной сополимеризации метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК).

Экспериментальная часть. ММА и МАК очищали путем перегонки в вакууме в атмосфере инертного газа [20]. Полимеризация происходила в запаянных ампулах или дилатометрах в атмосфере

инертного газа в температурном интервале 323–343 К в присутствии 0,05 % мольных лаурилпероксида в качестве инициатора. В составе исходной мономерной смеси варьировалось содержание МАК (от 5 до 30 % моль). В качестве растворителей использовали высушенные и перегнанные толуол, ацетон, метанол. Содержание растворителя в реакционной смеси составляло 30 % масс. Диэлектрическую проницаемость среды рассчитывали по формуле:

$$\lg \varepsilon_{\Sigma} = \sum_i y_i \lg \varepsilon_i,$$

где y_i – объемные концентрации мономеров и растворителей.

Сополимеризацию проводили до глубины превращения мономеров не более 10 %, пересаждали и высушивали. Состав сополимера определяли титрованием кислотных групп спиртовым раствором щелочи в присутствии индикатора тимолфталейна.

Анализ результатов эксперимента. На рис. 1 представлена кинетика сополимеризации MMA с МАК в соотношении 90:10 % моль при $T=333$ К без растворителя – 1; в присутствии 30 % масс. растворителей: 2 – ацетона; 3 – толуола; 4 – метанола. Аналогичные данные были получены при варьировании температуры и состава исходной мономерной смеси. Условия проведения сополимеризации и полученные кинетические параметры представлены в табл. 1. Как видно из данных рис. 1 и табл. 1 скорость процесса в присутствии растворителя заметно снижается. Это связано, прежде всего, со снижением общей концентрации пероксида в системе, так как при расчете его концентрации учитывалось только соотношение мономеров и пероксида. Таким образом, в системе сохранялось постоянным соотношение количества двойных связей и инициатора. Введение растворителя пропорционально уменьшало как концентрацию мономеров, так и инициатора. Общее увеличение количества МАК в системе, как это видно из данных, приведенных на рис. 2 (зависимость скорости сополимеризации от количества % моль МАК в мономерной смеси при $T=333$ К без растворителя – 1; в присутствии 30 % масс. растворителей: 2 – ацетона; 3 – толуола; 4 – метанола), способствует увеличению скорости сополимеризации независимо от наличия растворителя. Как следствие всего вышесказанного, теоретическое предсказание кинетических параметров процесса сополимеризации MMA с МАК, особенно в присутствии растворителя, довольно сложно.

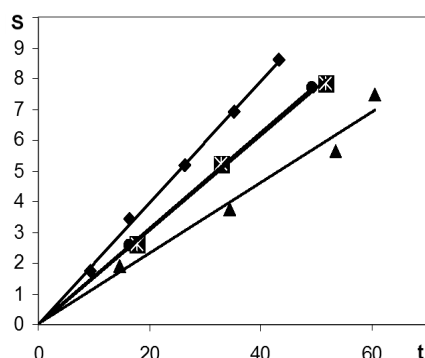


Рис. 1

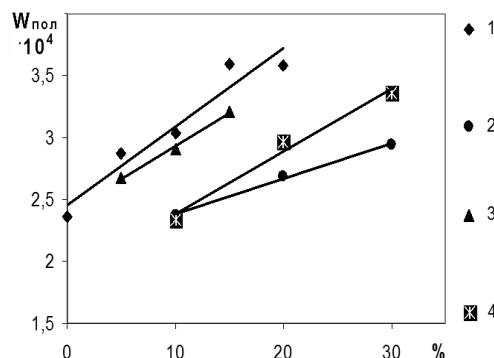


Рис. 2

Таблица 1

Кинетические параметры реакций сополимеризации MMA с МАК в присутствии растворителей

Растворитель	Состав мономерной смеси, % мольный	$W_{пол} \cdot 10^4$, моль/л·с при 333 К	E_a , кДж/моль	ε
–	MMA:МАК=95:5	2,87	$22,4 \pm 1,1$	6,31
	MMA:МАК=90:10	3,03	$18,2 \pm 0,9$	6,65
	MMA:МАК=85:15	3,59	$15,5 \pm 0,7$	6,99
	MMA:МАК=80:20	3,58	$12,9 \pm 0,5$	7,35
Ацетон (30% масс.)	MMA:МАК=90:10	2,37	$29,6 \pm 1,3$	9,71
	MMA:МАК=80:20	2,69	$27,6 \pm 1,2$	10,46
	MMA:МАК=70:30	2,94	$25,4 \pm 1,1$	11,27
Толуол (30% масс.)	MMA:МАК=95:5	2,68	$13,3 \pm 0,6$	4,89
	MMA:МАК=90:10	2,91	$9,6 \pm 0,3$	4,74
	MMA:МАК=85:15	3,21	$7,8 \pm 0,1$	5,27
Метанол (30% масс.)	MMA:МАК=90:10	2,34	$46,7 \pm 2,4$	11,99
	MMA:МАК=80:20	2,97	$44,1 \pm 2,1$	12,92
	MMA:МАК=70:30	3,36	$42,6 \pm 2,2$	13,75

Если сделать допущение, что скорость распада лаурилпероксида остается неизменной, а эффективность иницирования составляет 0,8, можно рассчитать скорость иницирования при данных температурах. Используя значения скоростей (со)полимеризации и иницирования, по уравнению:

$$W = k_p [M] W_{ин.}^{1/2} / W_t^{1/2},$$

были определены соотношения констант скоростей роста и обрыва цепи (k_t/k_p^2) и их зависимости от температуры для систем, содержащих от 5 до 30 % моль МАК в присутствии растворителей с различной полярностью. С ростом концентрации МАК на каждые 10 % соотношение этих констант возрастает примерно в 1,2–1,3 раза. Наблюдаемое увеличение соотношения констант скоростей роста и обрыва цепи обусловлено, прежде всего, возрастанием константы скорости роста. Для этих соотношений констант скоростей роста и обрыва цепи были определены значения эффективной энергии активации при сополимеризации MMA с МАК (рис. 3, 4).

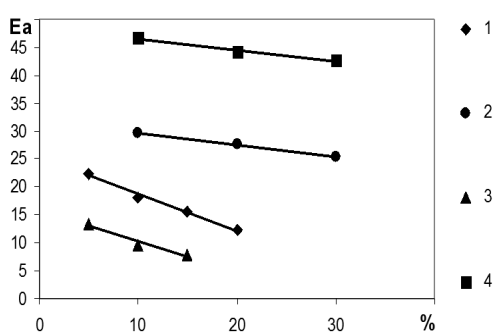


Рис. 3. Зависимость энергии активации от количества % моль МАК в мономерной смеси без растворителя – 1; в присутствии 30% масс. растворителей: 2 – ацетона; 3 – толуола; 4 – метанола

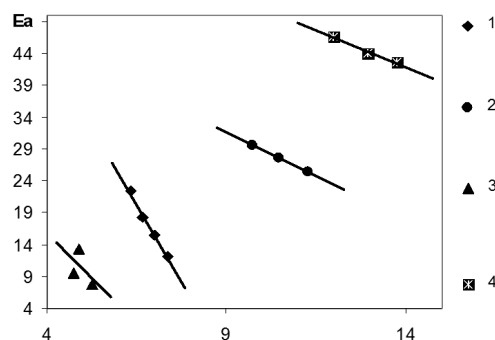


Рис. 4. Зависимость энергии активации от диэлектрической проницаемости реакционной смеси без растворителя – 1; в присутствии 30% масс. растворителей: 2 – ацетона; 3 – толуола; 4 – метанола

Установлено, что в присутствии ацетона наблюдается увеличение энергии активации для обоих составов, по сравнению с сополимеризацией в отсутствие растворителя. Наличие метанола в реакционной среде также увеличивает энергию активации реакции, тогда как в присутствии толуола для системы, содержащей 10 % моль МАК, наблюдается существенное снижение энергии активации. При более высоком содержании МАК кинетические параметры не были определены, так как полученный сополимер выделяется в отдельную фазу. Расслоение системы способствует резкому возрастанию скорости процесса, которую не удалось зафиксировать. Обобщая полученные результаты отметим, что увеличение полярности растворителя способствует возрастанию энергии активации, а увеличение доли МАК в системе способствует ее снижению независимо от количества и природы растворителя. Причиной такого различия в скоростях сополимеризации является склонность МАК к образованию ассоциатов за счет водородных связей. В апротонных средах такие связи образуются между молекулами МАК. При благоприятном строении ассоциата он включается как единое целое в полимерную молекулу, что приводит к снижению энергии активации.

Таблица 2

Содержание элементарных звеньев метакриловой кислоты в сополимерах, полученных на начальных стадиях сополимеризации в присутствии различных растворителей

Содержание МАК в мономерной смеси, % моль	Растворитель			
	Без растворителя	Ацетон	Толуол	Метанол
10	11,0	10,9	15,1	8,9
20	22,6	21,1	24,1	17,2
30	–	28,4	34,3	26,8

Одновременно, сополимер, образующийся на начальных стадиях, должен быть обогащен МАК. Как видно из данных табл. 2, сополимеры, полученные в среде толуола, содержат наибольшее количество МАК, а в метаноле наименьшее, так как в протонных растворителях склонность к самоассоциации подавляется тем сильнее, чем выше диэлектрическая постоянная раствора.

Выводы. Изучена иницированная лаурилпероксидом радикальная сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии 30% масс. растворителей различной полярности: ацетона, толуола и метанола. Определены кинетические параметры реакций сополимеризации. Установлено, что в присутствии ацетона и метанола энергия активации возрастает, а в присутствии толуола снижается. Это обусловлено склонностью метакриловой кислоты к образованию ассоциатов. С увеличением полярности растворителей склонность к ассоциации подавляется и сополимеры будут более однородными по составу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Влияние мономерно-полимерной ассоциации производных (мет)акриловой кислоты на их радикальную сополимеризацию в водных растворах / К. В. Ширшин, А. П. Сивохин, Т. А. Хохлова и др. // Тр. Новосибирского государственного технического университета. – 2004. – Т. 45. – С. 26–28.
2. Кинетические проявления регулярных ассоциативных структур в радикальной полимеризации высших n-алкил(мет)акрилатов на малых глубинах превращения / Г. В. Королев, А. А. Ильин, М. М. Могилевич и др. // Изв. вузов: Химия и хим. техн. – 2002. – Т. 45, вып. 2. – С. 33–38.
3. Роль молекулярной организации олигомеров в реакциях образования линейных полиуретанов / Е. В. Стовбун, Э. Р. Бадамшина, В. А. Григорьева и др. // Высокомолекул. соед. – 1998. – Т. 40 А, № 8. – С. 1286–1293.
4. Королев Г. В. Влияние межмолекулярных взаимодействий на кинетику радикальной полимеризации нонилакрилата / Г. В. Королев, Е. О. Перепелицина // Высокомолекул. соед. – 1997. – Т. 39 Б, № 2. – С. 338–341.
5. Роль межмолекулярной ассоциации при радикальном иницировании в растворах / В. В. Рябинин, П. О. Яблонский, В. Д. Сухов и др. // Высокомолекул. соед. – 1997. – Т. 39 Б, № 11. – С. 1869–1872.
6. Королев Г. В. Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации. Механизмы ассоциативных процессов и методика исследования их с помощью спинзонда / Г. В. Королев, М. П. Березин. – Черноголовка, 1994. – 56 с. (препр. / ОИХФРАН).
7. Аномальное влияние малых добавок сомономеров на глубокие стадии полимеризации высших алкил(мет)акрилатов / Г. В. Королев, А. А. Ильин, М. М. Могилевич и др. // Высокомолекул. соед. – 2003. – Т. 45 А, № 6. – С. 883–890.
8. Дуфлот В. Р. Влияние структурной упорядоченности жидких олигомеров на кинетику радиационной полимеризации / В. Р. Дуфлот, Н. Х. Файзи, Ю. А. Чикин // Высокомолекул. соед. – 1982. – Т. 24 А, № 11. – С. 2363–2366.
9. Влияние растворителей на ассоциацию метилметакрилата и олигомера диметакрилат-(бис-триэтиленгликоль)фталата и эффективность иницирования в этих средах / Б. Р. Смирнов, И. В. Голиков, Г. В. Королев и др. // Высокомолекул. соед. – 1977. – Т. 19 А, № 4. – С. 735–740.
10. Могилевич М. М. Кинетические особенности процесса окислительной полимеризации олигоэфиракрилатов / М. М. Могилевич, Г. А. Суханов, Г. В. Королев // Высокомолекул. соед. – 1975. – Т. 17 А, № 11. – С. 2487–2492.
11. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семенов. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 346 с.
12. Семенов Н. Н. К вопросу о полимеризации при низких температурах / Н. Н. Семенов, Н. С. Ениколопан, В. И. Гольданский // Rev. chim. Acad. RPR. – 1962. – Vol. 7, No 1. – P. 501–511.
13. Берлин А. А. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин, Г. В. Королев, Т. Я. Кефели. – М.: Химия, 1983. – 232 с.
14. Королев Г. В. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации высших алкилакрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-«заготовок» / Г. В. Королев, Е. О. Перепелицина // Докл. РАН. – 2000. – Т. 371, № 4. – С. 488–492.
15. Королев Г. В. Кинетические аномалии в радикальной полимеризации высших алкил(мет)акрилатов и их количественная интерпретация в рамках модели ассоциатов-«заготовок» / Г. В. Королев, Е. О. Перепелицина // Высокомолекул. соед. – 2001. – Т. 43 А, № 5. – С. 774–783.
16. «Bootstrap» модель сополимеризации и эффект растворителя в системе стирол-метакриловая кислота / С. Д. Зайцев, Т. Е. Князева, И. Б. Мясникова и др. // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 1998. – Т. 40, № 8. – С. 1271–1277.
17. Рябов А. В. Роль среды при гомогенной радикальной сополимеризации ненасыщенных карбоновых кислот с винильными мономерами / А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славническая // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 1970. – Т. 12, № 3. – С. 553–560.
18. Кабанов В. А. Комплексно-радикальная полимеризация / В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Ю. Д. Семчиков. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
19. Семчиков Ю. Д. Кинетика радикальной сополимеризации в условиях избирательной сорбции мономеров / Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, С. Д. Зайцев // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 1995. – Т. 37, № 5. – С. 741–745.
20. Лачинов М. Б. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных веществ / М. Б. Лачинов, Е. В. Черникова, А. В. Оленин // Под ред. проф. д. х. н. В. П. Шиббаева. – М.: МГУ, 2002. – 58 с.
21. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации / Х. С. Багдасарьян. – М.: Наука, 1966. – 300 с.

Поступила в редакцию 17.12.2013 г.

РЕЗЮМЕ

Вивчено ініційовану радикальну (ко)полімеризацію метилметакрилату з метакриловою кислотою в середовищі розчинників різної полярності: ацетону, толуолу і метанолу. Встановлено вплив полярності середовища на швидкість реакцій (ко)полімеризації і величину енергії активації, а також склад (ко)полімерів. Отримані залежності дозволяють висувати припущення щодо механізму утворення асоціатів як між мономерами, так і з молекулами розчинників.

Ключові слова: метилметакрилат, метакриловова кислота, (ко)полімеризація, полярність розчинників.

SUMMARY

The radical initiated copolymerization of methyl methacrylate with methacrylic acid was studied in solvents of different polarity: acetone, toluene, methanol. The influence of polarity of the medium upon copolymerization reaction rates, values of the activation energy and composition of the copolymers was determined. Received dependences allowed to assume the mechanism of formation of associates both between monomers and with molecules of solvents.

Keywords: methyl methacrylate, methacrylic acid, copolymerization, polarity of the solvents.