

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ
АКТИВНОСТЕЙ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛЭТИЛСУЛЬФИДА СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева

Определение коэффициентов относительных активностей r_1 и r_2 для пары мономеров при совместной полимеризации позволяет оценить соотношение реакционных способностей в данной системе.

Ранее предпринятое авторами [1] систематическое исследование сополимеризации тиовиниловых эфиров с другими мономерами помогло выработать методы их получения и выделения, а также изучить некоторые свойства этих сополимеров. Количественная характеристика сополимеризации некоторых винилсульфидов дана в работах Прайса с сотр. [2, 3]. Так, для винилметил-(ВМС) и винилфенилсульфидов (ВФС) (в комбинациях со стиролом и метилакрилатом (МА) в присутствии перекиси бензоила) указанные авторы пользовались результатами элементарного анализа на содержание серы для определения состава сополимера при расчете r_1 и r_2 . Сведений о применении в качестве инициатора сополимеризации тиовиниловых эфиров динитрила азоизомасляной кислоты, а также об относительных активностях интересующих нас мономеров в литературе нет, поэтому и было предпринятое настоящее исследование. Были изучены пары: винилэтилсульфид — стирол (ВЭС — стирол) и винилэтилсульфид — метилметакрилат (ВЭС — ММА). Для определения состава сополимера был применен значительно более быстрый и не менее точный метод раздельного определения не вошедших в сополимеризацию мономеров, чем исключается трудоемкая операция выделения сополимеров. Была предпринята разработка ускоренного количественного ацидиметрического определения тиовиниловых эфиров в присутствии ММА и стирола, заключающегося в 5-часовом нагревании до 60° анализируемой смеси в присутствии избытка 20%-ного спиртового раствора суплемы [4] и дающего на искусственно составленных смесях вполне удовлетворительные результаты (табл. 1).

Таблица 1

Количественное определение ВЭС в присутствии стирола и ММА

Опыт, №		Соотношение ВЭС : 2-й компонент	Навеска ВЭС, г	Количество 0,1 н. NaOH, мл		Найденное количест- во ВЭС, % исходного	
со стиролом	с ММА			со стиро- лом	с ММА	со стиро- лом	с ММА
41	47	1 : 1	0,0442	4,94	4,96	98,5	98,6
42	48	1 : 1	0,0442	4,94	4,91		
43	49	1 : 2	0,0442	4,96	4,99	99,06	99,4
44	50	1 : 2	0,0442	4,96	4,99		
45	51	2 : 1	0,0884	9,93	9,83	99,16	97,6
46	52	2 : 1	0,0884	9,93	9,83		

Второй мономер определяли полярографически* на фоне 0,05 M йодистого тетраметиламмония в растворе, содержащем 5% бензола, 70% метанола, 25% воды. Катодом служил капилляр с лопаточкой для принудительного обрыва капель ($t = 0,25$ сек, $m = 2,75$ мг/сек). В качестве анода использовали серебряную проволоку в таком же растворе, отделенном от анализируемого пробкой из фильтровальной бумаги.

Опыты по сополимеризации в массе проводили в термостате при 60° с обрывом процесса при достижении степени превращения, равной 15—20%, о чём можно было судить по вязкости смеси. Содержимое ампулы растворяли в бензоле и количественно переносили в мерную колбу емкостью 250 мл, после чего объем доводили до метки; 5 мл этого раствора употребляли для определения не вошедшего в сополимеризацию тиовинилового эфира указанным выше методом и 5 мл — для полярографического определения второго компонента.

Таблица 2

Сравнение точности двух методов определения глубины сополимеризации

Содержание M_1 в исходной смеси, %	Степень превращения (%), найденная по	
	сумме мономеров	весу сополимера
62,5	14,6	13,6
50,0	17,2	16,8
37,5	21,2	17,8
25,0	17,4	18,4
12,5	11,2	10,0

в сополимеризацию, были проведены две параллельные серии опытов по сополимеризации ВЭС (M_1) с ММА с обрывом сополимеризации одновременно в двух ампулах, из которых одну обрабатывали, как указано выше, а содержимое второй осаждали метанолом, затем переосаждали и высушивали до постоянного веса (табл. 2).

Полученные данные по сополимеризации ВЭС со стиролом (табл. 3) и MMA были обработаны по уравнению состава сополимера, данного Майо и Алfreem [5] (в его интегральной форме). Константы r_1 и r_2 , определенные графически, сопоставлены в табл. 4 с литературными данными.

Полимерный радикал, оканчивающийся звеном тиовинилового эфира, значительно быстрее реагирует с мономером, не содержащим серы (стиролом, метилметакрилатом), чем со своим мономером, в то время как полимерный радикал, оканчивающийся звеном несернистого компонента, предпочтительнее реагирует со своим мономером, чем с мономером тиови-

Таблица 3

Сополимеризация ВЭС (M_1) со стиролом
(общая масса мономеров 5 г, 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты)

M_1 (мол. %)	t , часы	Мономер, не вошедший в сополимеризацию		Степень превращения, %	M_1 (%) в сополимере по данным «сулемового» определения
		ВЭС, г	стирол, г		
75,0	7,5	3,386	0,990	12,6	37,14
62,5	7,5	2,920	1,665	12,2	22,44
50,0	7,0	2,193	2,390	8,2	28,9
37,5	4,0	1,602	2,235	23,2	8,05
25,0	3,33	1,080	3,070	17,0	2,76
19,5	2,0	0,550	3,015	28,6	4,10

* Работа выполнена И. Ф. Дубининой, которой авторы выражают глубокую благодарность.

нилового эфира. Тем не менее заметная величина r_1 для винилсульфидов указывает на значительно большее сродство этих мономеров к одноименным радикалам, чем это имеет место для простых виниловых эфиров кислородного ряда.

Полуколичественная схема Q , e дает возможность характеризовать поведение данного мономера при сополимеризации. Из экспериментально определенных значений r_1 и r_2 по уравнению Алфрея были вычислены значения Q и e для ВЭС (табл. 4) с использованием следующих значений [7] для стирола: $Q = 1,0$; $e = -0,8$; для метилметакрилата: $Q = 0,74$; $e = 0,4$.

Таблица 4

Коэффициенты относительной активности при сополимеризации и факторы мономерной реакционной способности для некоторых винилсульфидов

M_1	M_2	r_1	r_2	e_1	Q_1	Ссылка на литературу
ВЭС	стирол	$0,25 \pm 0,1$	$6,0 \pm 1,5$	$-1,3$	0,3	[3]
	ММА	$0,3 \pm 0,1$	$2,7 \pm 1,5$	$-1,27$	0,08	
ВМС	стирол	$0,12 \pm 0,06$	$5,1 \pm 1,0$	$-1,4$	0,34	[3]
	МА	$0,05 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,05$	$-1,5$	0,35	
ВФС	стирол	$0,15 \pm 0,05$	$4,5 \pm 1,0$	$-1,4$	0,35	[2]
	МА	$0,5 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,3$	$-1,4$	0,29	

Электронодонорный характер сульфидной группы подтверждается установленным ранее [2, 3] и высчитанным нами отрицательным значением e . Большое значение Q свидетельствует о достаточной легкости взаимодействия $C = C$ -связи со свободными радикалами.

Выводы

- Определены константы сополимеризации (r_1 , r_2) винилэтилсульфида со стиролом и метилметакрилатом.
- Найдены значения Q и e для винилэтилсульфида.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию
8 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

- В. М. Караваева, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 650.
- C. C. Price, H. Morita, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4747, 1953.
- C. C. Price, J. Zomppfleger, J. Amer. Chem. Soc., 72, 14, 1950.
- T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 205, 1944.
- Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 517.
- T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer. Sci., 2, 101, 1947.
- C. C. Price, J. Polymer. Sci., 3, 772, 1948.

DETERMINATION OF THE RELATIVE ACTIVITY COEFFICIENTS IN THE COPOLYMERIZATION OF VINYLETHYLSULFIDE WITH STYRENE AND METHYL METHACRYLATE

M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva, V. M. Karavaeva

S u m m a r y

Determinations have been made of the relative activity coefficients of vinylethylsulfide on copolymerization with styrene and methylmethacrylate and the monomer reactivity factors (Q and e) for this substance have been calculated.

The values of r_1 and r_2 obtained show that vinylethylsulfide has greater affinity for its radical than is observed in the case of vinyl ethers of the oxygen series. The negative value of e confirms the electron-donor nature of the sulfide group.