

УДК 541.64+678.74

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *

A. M. Хомутов

Известна высокая активность простых виниловых эфиров в реакциях, протекающих по ионному механизму [1]. Радикальные реакции простых виниловых эфиров изучены мало, и представления о них были противоречивы. Между тем вопрос о реакционной способности простых виниловых эфиров при полимеризации и, особенно сополимеризации по радикальному механизму, представляет значительный теоретический и практический интерес. Долгое время считалось, что простые виниловые эфиры не полимеризуются по радикальному механизму. В последние годы Шостаковский и Гладышевская [2] получили полимеры винилалкиловых эфиров в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Майо с сотр. [3] при полимеризации винилэтилового эфира в присутствии винилацетата выделили поливинилацетат с выходом около 3% и пришли к выводу, что винилалкиловые эфиры не сополимеризуются по радикальному механизму и тормозят реакцию. Шильдкнхт [4] приводит примеры сополимеризации винилалкиловых эфиров с винилхлоридом, метилакрилатом, акрилонитрилом и винилацетатом в присутствии перекиси бензила. По нашим данным [5], простые виниловые эфиры сополимеризуются с метилметакрилатом, метилакрилатом, винилацетатом и количество звеньев простых виниловых эфиров в сополимере не превышает 50 мол.%. Таким образом, простые виниловые эфиры полимеризуются по радикальному механизму, однако при сополимеризации они к «своему» радикалу не присоединяются. Поэтому интересно было провести сополимеризацию в условиях, наиболее благоприятных для проявления способности простых виниловых эфиров присоединяться к своему радикалу, например, при избытке простых виниловых эфиров и периодическом добавлении инициатора в реакционную среду. В этом случае по мере израсходования наиболее активного мономера в реакционной среде будет повышаться концентрация малоактивного мономера (винилбутилового эфира) и будут присутствовать малоактивные радикалы сомономера. Реакция сополимеризации замедлится или даже прекратится. Добавление новой порции инициатора (при температуре реакции) позволит получить новые радикалы, которые будут реагировать с остатками мономеров, особенно с винилбутиловым эфиром, концентрация которого во много раз превосходит концентрацию активного мономера. Была проведена сополимеризация винилбутилового эфира (75 мол.%) и метилметакрилата (25 мол.%). В табл. 1 приведены результаты опытов.

Интересно отметить, что во всех случаях количество звеньев винилалкилового эфира в сополимере не превышает 35 мол.%. В результате проведенных опытов не удалось получить сополимеры с количеством звеньев

* Доложено на совещании по проблеме: «Теория химического строения, кинетики и реакционной способности», Рига, май, 1961.

винилалкилового эфира > 50 мол %. Для суждения о реакционной способности винилбутилового эфира при сополимеризации с метилметакрилатом были рассчитаны относительные активности их радикалов (r_1 и r_2). При расчетах использованы ранее полученные данные [6]. Определены следующие константы сополимеризации: для метилметакрилата $r_{\text{MMA}} = 1,6 \pm 0,2$ и винилбутилового эфира $r_2 = -0,2 \pm 0,1$. Константа r_2 имеет отрицательное значение и поэтому лишена физического

Таблица 1

Выходы и состав сополимеров метилметакрилата (ММА) и винилбутилового эфира (ВБЭ), полученных при периодическом введении инициаторов

Продолжи- тельность реакции, часы	Количество, инициатора, %	Перекись бензоила			Дипитрил азоизомасляной кислоты *		
		выход, %	состав сополимеров, мол. %		выход, %	состав сополимеров, мол. %	
			ММА	ВБЭ		ММА	ВБЭ
24	0,2	22,0	84,8	15,2	27,2	82,3	17,6
48	0,2	26,2	80,0	20,0	31,8	76,6	23,4
72	0,2	28,6	77,7	22,3	33,0	70,0	30,0
48	0,2+0,2 **	30,8	75,0	25,0	33,3	75,0	25,0
72	0,2+0,2 +0,2 ***	30,8	75,0	25,0	33,4	68,7	31,3

* Экспериментальная работа выполнена студенткой Рижского политехнического института Л. Доновой. ** Инициатор добавлен через 24 часа, *** Инициатор добавлен через 48 час.

смысла; обычно в этих случаях r_2 приравнивают к нулю. Иной вывод сделала Трухманова [7], получив отрицательное значение относительной активности радикала винилформиата при сополимеризации его с хлорпреном. Она отмечает, что дифференциальное и интегральное уравнения состава не могут быть использованы для расчета констант сополимеризации, когда получается малая разница между начальной и конечной концентрациями мономеров. Мы придерживаемся такого же взгляда, однако решили проанализировать возможность использования константы r_1 активных мономеров (например метилметакрилата и метилакрилата) и сравнить их реакционную способность при сополимеризации с винилалкиловым эфиром (например винилбутиловым эфиром), для которого константа r_2 при сополимеризации с метилметакрилатом имеет отрицательное значение, а при сополимеризации с метилакрилатом, действительно, близка к нулю [8]; количество звеньев простого эфира в последнем сополимере равно 50 мол %. В литературе приводится значение r_{MMA} для метилакрилата, равное 3,0.

Из значений r_{MMA} и r_{MMA} следует, что скорость присоединения мономерного метилметакрилата к своему радикалу выше, чем в случае метилакрилата. Большая скорость взаимодействия мономерного винилалкилового эфира с радикалом метилметакрилата, чем с радикалом метилакрилата, противоречит представлению о том, что у более активного мономера должен быть менее активный радикал [9]. По-видимому, это противоречие является следствием того, что нет возможности оценить, хотя бы относительно, скорости присоединения мономеров этих акрилатов к радикалу винилалкилового эфира, так как константы относительной активности радикала винилалкилового эфира в обоих случаях равны нулю ($r_2 = 0$). Таким образом, знание констант относительных активностей радикалов r_1 и r_2 , если одна из них равна нулю, не дает представления о реакционной способности простых виниловых эфиров. Большой интерес может представить такой метод, который позволял бы оценить реакционную способность простых виниловых эфиров при сополимери-

зации. Изучая реакцию сополимеризации простых виниловых эфиров с метилметакрилатом, метилакрилатом, винилацетатом и другими виниловыми соединениями, мы установили следующую зависимость — с увеличением концентрации простых виниловых эфиров в реакционной среде выходы сополимеров понижаются, а содержание звеньев простых виниловых эфиров в них повышается [5]. На основании экспериментальных данных о сополимеризации простых виниловых эфиров нами было найдено, что между содержанием простых виниловых эфиров в реакционной среде и содержанием звеньев простых виниловых эфиров в сополимере существует зависимость, которая выражается уравнением прямой:

$$m_2 = K[M_2], \quad (1)$$

где m_2 — количество звеньев простых виниловых эфиров в сополимере, мол.%; $[M_2]$ — начальная концентрация простых виниловых эфиров в реакционной среде, мол.%; K — коэффициент пропорциональности, соответствующий тангенсу угла наклона прямой.

Экспериментально могут быть определены $[M_2]$, m_2 и K .

Следует оговорить, что уравнение (1) применимо только в тех случаях, когда $K[M_2]$ не превышает 50, K — определяют из двух и более опытов сополимеризации простых виниловых эфиров и ММА или МА, проведенных при их различном молярном соотношении и глубоком превращении. Количественную зависимость между концентрацией простых виниловых эфиров в реакционной среде и содержанием их звеньев в сополимере мы определяли по результатам трех опытов сополимеризации при различных соотношениях исходных мономеров. Значение K для некоторых простых виниловых эфиров приведено в табл. 2.

Таблица 2
Значение K для некоторых сополимеров простых виниловых эфиров и ММА или МА

M_1	M_2	К при молярном соотношении $M_1 : M_2$			
		75 : 25	50 : 50	25 : 75	среднее значение
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_2\text{H}_5$	0,26	0,29	0,29	0,28
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	0,23	0,29	0,31	0,26
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_6\text{H}_5$	0,46	0,4	0,46	0,44
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_2\text{H}_5$	0,51	0,56	0,58	0,55
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_4\text{H}_9$	0,6	0,65	0,55	0,6
$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHOC}_6\text{H}_5$	0,59	0,55	0,56	0,57

Константа K характеризует активность простых виниловых эфиров при сополимеризации их с ММА и МА, и чем больше K , тем выше активность простого винилового эфира при сополимеризации. Константа K и уравнение (1) позволяют рассчитать состав сополимеров и определить начальную концентрацию простых виниловых эфиров, при которой количество их звеньев в сополимере может достичь 50 мол.%. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что ММА и простые виниловые эфиры при любом молярном соотношении не образуют сополимеров, в которых содержание звеньев простых виниловых эфиров было бы равно 50 мол.%; это подтверждено экспериментально. Для МА и простых виниловых эфиров можно определить исходную концентрацию мономеров для получения сополимеров с равным числом звеньев обоих мономеров.

Поскольку относительная активность одного из мономеров равна нулю, то в этом случае сополимер будет, по-видимому, состоять из регулярно чередующихся звеньев исходных мономеров.

Из данных табл. 2 и уравнения (1) можно рассчитать концентрацию исходных мономеров, при которой образуются сополимеры с равным

числом звеньев исходных мономеров. При такой концентрации исходных мономеров регулярное чередование звеньев разных мономеров возможно только при отсутствии присоединения этих мономеров к «своему» радикалу. В этом случае реакция может быть представлена следующей схемой:



где m_1 — радикал сложного винилового эфира, $\dot{m_2}$ — радикал простого винилового эфира, M_1 — мономерный сложный виниловый эфир, M_2 — мономерный простой виниловый эфир.

Если допустить, что в реакциях (2) и (3) концентрации радикалов не изменяются, то можно их считать реакциями первого порядка. В этом случае скорость исчезновения мономеров M_2 и M_1 может быть выражена следующими уравнениями:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}[M_1] \text{ и } -\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_2].$$

При делении этих уравнений получается:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{21}}{k_{12}} \frac{[M_1]}{[M_2]} = r_3 \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad (4)$$

где $r_3 = k_{21}/k_{12}$.

Так как при образовании сополимера, содержащего равное число элементарных звеньев обоих мономеров, скорости расходования мономеров M_1 и M_2 равны, то $r_3[M_1]/[M_2] = 1$, откуда $r_3 = [M_2]/[M_1]$.

Для получения сополимера винилэтилового эфира с МА, содержащего 50 мол. % остатков МА, необходимо, в соответствии с уравнением (1), исходить из смеси, содержащей 90,9 мол. % винилэтилового эфира и 9,1 мол. % МА. Подставляя эти концентрации в уравнение (5), получим $r_3 = [M_2]/[M_1] = 90,9/9,1 \sim 10$, т. е. скорость присоединения мономерного МА к радикалу простого винилового эфира в 10 раз больше, чем скорость присоединения мономерного простого винилового эфира к радикалу МА. Зная r_3 , можно подсчитать константы k_{12} и k_{21} . Если принять для МА при сополимеризации с винилэтиловым эфиrom значение константы $r_{MA} = 3$ [8], то при величине $k_{11} = 1,26 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ [11] значение для k_{12} будет равно $0,42 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $k_{21} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Сравнивая константы K , приведенные в табл. 2, можно видеть, что активность простых виниловых эфиров больше при сополимеризации с МА, чем с ММА. Отсюда можно было сделать следующее предположение — чем меньше активность второго компонента при сополимеризации, тем выше она будет у простых виниловых эфиров. Однако при сополимеризации винилалкиловых эфиров с винилацетатом в присутствии перекисных инициаторов это не подтвердилось [3]. Нами установлено, что простые виниловые эфиры при сополимеризации с винилацетатом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты дают лучшие результаты (при эквимолекулярном соотношении мономеров) [12]. Поэтому была проведена сополимеризация при избытке винилалкилового эфира (молярное соотношение винилалкиловый эфир : винилацетат = 3 : 1). Содержание динитрила азоизомасляной кислоты менялось от 2 до 0,2% от суммарного веса мономеров. Для сравнения были проведены аналогичные опыты в присутствии перекиси бензоила. В присутствии перекиси бензоила не удалось достичь выхода сополимера, превышающего $\sim 16\%$. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что в присутствии перекиси бензоила содержание звеньев ВБЭ в сополимере не превышает 50 мол.%; в присутствии ДАК содержание звеньев винилбутилового эфира в сополимере достигает 74 мол.%, т. е. показана возможность присоединения мономера простого винилового эфира к своему радикалу. Это подтверждает высказанное

Таблица 3

Сополимеризация винилацетата (ВА) и винилбутилового эфира (ВБЭ) в присутствии различных количеств перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК)
(Молярное соотношение ВБЭ : ВА = 3 : 1)

Концентрация инициатора, вес. %		Выход сополимера, %	Количество звеньев ВА в сополимере, вес. %	Состав сополимеров, мол. %	
ПБ	ДАК			ВА	ВБЭ
2	—	15,6	56	59,6	40,4
1	—	12,1	55,25	59,0	41,0
0,5	—	15,0	51,71	55,45	44,55
0,2	—	10,0	50,77	54,53	45,47
—	2	49,8	26,76	29,8	70,2
—	1	49,4	27,85	30,9	69,1
—	0,5	51,7	24,53	27,4	72,6
—	0,2	50,31	29,44	32,67	67,33

выше предположение о влиянии активности второго компонента на активность простых виниловых эфиров при сополимеризации. Были определены константы сополимеризации для винилацетата (r_1) и ВБЭ (r_2). Сополимеризацию указанных мономеров проводили в присутствии ДАК и получили следующие константы: $r_1 = 0,71 \pm 0,1$ и $r_2 = 0,2 \pm 0,05$. Таким образом, показано, что при некоторых условиях простые виниловые эфиры могут сополимеризоваться по радикальному механизму так же, как и другие винильные мономеры.

Интересно было рассмотреть влияние полярного эффекта при сополимеризации простых виниловых эфиров по радикальному механизму. Наглядность этого эффекта в значительной мере зависела от химического строения второго компонента сополимеризации. Нами был выбран винилхлорацетат. Винилхлорацетат был удобен тем, что полученные данные можно было сравнить с имеющимися для винилацетата. Наличие хлора в молекуле должно было повысить «положительный» характер двойной связи по сравнению с винилацетатом и способствовать эффекту чередования при сополимеризации с винилалкиловыми эфирами, у которых алcoxильная группа является донором электронов. Сополимеризацию винилхлорацетата проводили в ВБЭ в присутствии ПБ и ДАК. В обоих случаях получены сополимеры, содержащие больше 50 мол. % звеньев ВБЭ. Определены относительные активности радикалов для винилхлорацетата (r_1) и ВБЭ (r_2): $r_1 = 1,0 \pm 0,02$ и $r_2 = 0,5 \pm 0,02$. Если сравним их с константами сополимеризации r_1 и r_2 для винилацетата (r_1) и ВБЭ (r_2) ($r_1 = 0,71 \pm 0,1$ и $r_2 = 0,2 \pm 0,05$), то получим убедительное доказательство влияния полярного эффекта на сополимеризацию.

Изложенные данные о реакционной способности простых виниловых эфиров в зависимости от химического строения второго компонента, концентрации исходных мономеров, химической природы инициатора и полярного эффекта не исчерпывают всего разнообразия реакционной способности простых виниловых эфиров при сополимеризации по радикальному механизму. Ее многообразие увеличивается, если в функциональных группах простых виниловых эфиров имеется подвижный атом водорода или же второй компонент содержит функциональные группы с таким же атомом водорода. В этом случае сополимеризация усложняется и в реакции участвуют не только двойные связи, но и функциональные группы

с подвижным атомом водорода. Одновременно с реакциями сополимеризации протекают реакции с образованием мономолекулярных соединений [13]. В этом случае сополимеризация сопровождается конкурирующими реакциями.

Выводы

Изучена сополимеризация простых виниловых эфиров с винильными мономерами. Зависимость между исходной концентрацией простых виниловых эфиров в исходной смеси мономеров и содержанием их звеньев в сополимере выражается уравнением прямой. Подтверждено предположение, что активность простых виниловых эфиров при сополимеризации тем выше, чем меньше активность второго компонента.

Институт органической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
27 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 212.
2. В. А. Гладышевская, Диссертация, М., 1952.
3. F. R. Mayo et al., J. Amer Chem. Soc., 70, 1523, 1529, 1948.
4. К. Шильдкнехт, Мономеры, Изд. ин. лит., 1953, стр. 426.
5. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 133; А. М. Хомутов, М. А. Мамедов, там же, 1959, 327; А. М. Хомутов, М. А. Мамедов, М. Ф. Шостаковский, там же, 1959, 1835.
6. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 1048.
7. Л. Б. Трухманова, Диссертация, Л., 1954.
8. F. R. Mayo, C. Walling, Chem. Revs., 46, 191, 1950.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 197.
10. Х. С. Багдасарьян, там же, стр. 196.
11. А. М. Хомутов, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 207.
12. А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 522.

REACTIVITY OF VINYL ETHERS IN COPOLYMERIZATION

A. M. Khomutov

Summary

The copolymerization of vinyl ethers and vinyl monomers has been investigated. There is a linear dependence between the initial ether concentration in the monomer mixture and the ether unit content in the copolymers. The assumption that the activity of the ethers is the greater, the lower the activity of the second component has been confirmed.