

УДК 66.095.26:678(744+746):678=13

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛМЕТИЛАДИПАТА  
С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И СТИРОЛОМ \***

*Г. Н. Фрейдлин, М. Н. Адамова*

Ранее нами были описаны [1] винилалкиловые эфиры дикарбоновых кислот и приведены некоторые данные [2] о полимеризационной активности этих мономеров.

В этом сообщении приводятся результаты исследований по сополимеризации винилметиладипата (ВМА) с винилацетатом (ВА) и стиролом. В работе исследовалась кинетика сополимеризации, определялись константы сополимеризации и свойства сополимеров.

**Полученные результаты и их обсуждение**

Кинетику сополимеризации ВА с ВМА изучали на начальных стадиях процесса. Сополимеризацию проводили в бензоле в присутствии перекиси бензоила (ПБ). Исследовали зависимость скорости сополимеризации от соотношения мономеров в исходной смеси при 80° и суммарной концентрации мономеров 3,15 моль/л, концентрации ПБ 0,01 моль/л.

Результаты опытов, приведенные на рис. 1, показывают, что скорость сополимеризации ВА с ВМА мало зависит от состава исходной смеси.

На рис. 2, б приведена зависимость выхода сополимера во времени от суммарной концентрации мономеров в бензоле при 80°, концентрации ПБ 0,01 моль/л и содержании ВМА в исходной смеси 10,6 мол.%. Суммарная концентрация мономеров изменялась от 2,3 до 4,7 моль/л.

При переносе полученных данных в систему координат  $\lg w - \lg C_m$  был определен порядок реакции сополимеризации по мономеру, который оказался равным 2,2. Таким образом, добавление ВМА к ВА существенно не изменяет установленный для ВА второй порядок реакции [3, 4]. На основании аналогичной обработки результатов зависимости выхода сополимера во времени от концентрации инициатора был установлен порядок реакции по инициатору, равный 0,48.

По результатам сополимеризации ВА с ВМА при 75, 80 и 85°, при содержании ВМА в исходной смеси 10,6 мол.%, суммарной концентрации мономеров 3,15 моль/л и концентрации инициатора 0,01 моль/л (рис. 3)

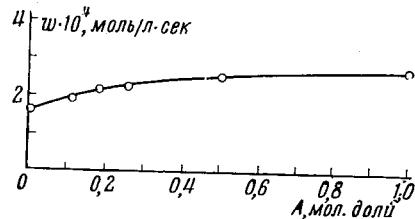


Рис. 1. Начальная скорость сополимеризации ( $w$ ) в зависимости от состава исходной смеси в системе ВА — ВМА

A — Содержание ВМА в исходной смеси

\* 1-е сообщение из серии «Сополимеры винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот с винилацетатом и стиролом».

расчитаны суммарные константы скорости сополимеризации и определена энергия активации. Расчет констант скоростей реакций проводили по кинетическому уравнению

$$w = k [C_{\text{M}}]^{0.48} [C_{\text{M}}]^{2.2}$$

Суммарные константы скорости оказались равными:  $k_{75^\circ} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $k_{80^\circ} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ ;  $k_{85^\circ} = 2,0 \cdot 10^{-4}$  л/моль·сек, а энергия активации 19,9 ккал/моль.

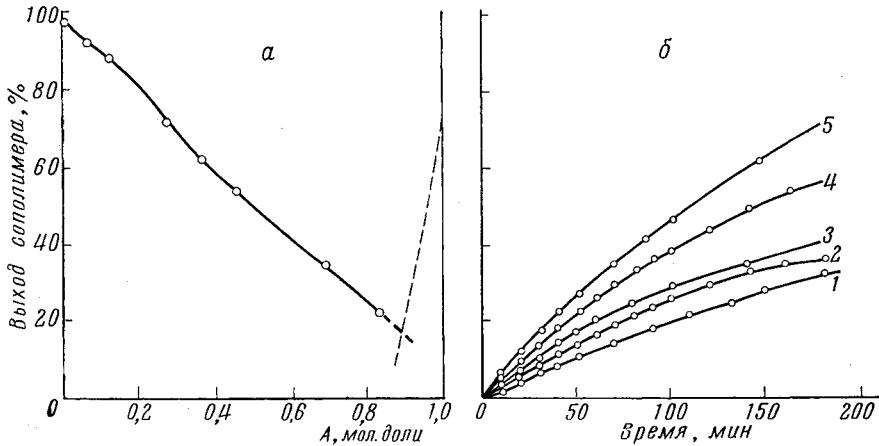


Рис. 2. Выход сополимера в зависимости:

а — от состава исходной смеси в системе стирол — ВМА ( $A$  — содержание ВМА в исходной смеси); б — от суммарной концентрации мономеров в системе винилацетат — винилметиладипат. Суммарная концентрация мономеров (моль/л): 1 — 2,31; 2 — 2,73; 3 — 3,15; 4 — 4,02; 5 — 5,73

Константы сополимеризации мономеров  $r_1$  и  $r_2$  определяли аналитическим методом [5] по уравнению состава сополимеров в интегральной форме. Для определения состава сополимеров с ВА последние подвергали гидролизу спиртовым раствором щелочи. Высвободившиеся

уксусную и адипиновую кислоты титровали потенциометрически. Состав сополимеров со стиролом определяли спектрофотометрически [6]. Найденные значения констант сополимеризации приведены в таблице.

Как видно из таблицы и рис. 4, система ВА — ВМА, где  $r_1 < 1$ ;  $r_2 < 1$ , образует азеотроп, содержащий 56,5 мол. % ВМА. Состав сополимера близок к составу исходной смеси при всех соотношениях сомономеров.

В системе стирол — ВМА вследствие большого различия в относительных активностях мономеров и радикалов ( $r_1 \gg 1$ ;  $r_2 \ll 1$ ) образование

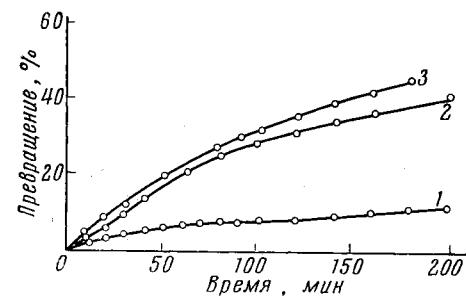


Рис. 3. Кинетика сополимеризации при различных температурах:

1 — 75°; 2 — 80°; 3 — 85°

азеотропного полимера не наблюдается. Оканичивающиеся стирольные и винилацетатные звенья, соответственно в 49,5 и 50 раз быстрее реагируют со стиролом, чем с ВМА, и вследствие этого сополимеры при любом исходном соотношении мономеров всегда обогащены стиролом.

Скорость сополимеризации значительно возрастает с увеличением молярной доли стирола в исходной смеси (рис. 1а). Аналогично описанному [7, 8] в этой системе наблюдается ингибирующее действие малых количеств стирола на скорость раздельной полимеризации ВМА.

Расчет удельной активности винилметиладипата  $Q_2$  и полярности его радикала  $e_2$  произведен по методу Алфрея и Прайса [10] при использовании значения для стирола  $Q_1 = 1$ ;  $e_1 = -0,8$ . Они оказались следующими:  $Q_2 = 0,019$ ,  $e_2 = -0,7$ .

Небольшая величина  $Q_2$  ВМА свидетельствует о том, что эффект со-пряжения двойной связи через атом кислорода с карбонильной группой

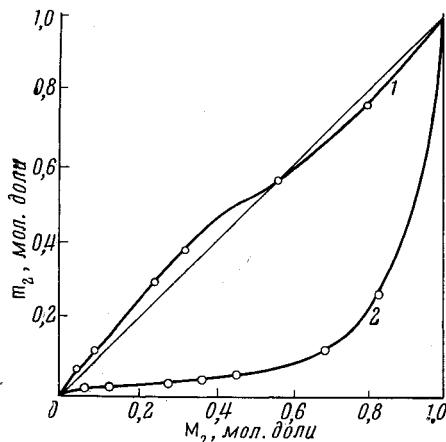


Рис. 4. Влияние состава исходной смеси на состав сополимера:

1 — система ВА — ВМА; 2 — система стирол — ВМА;  $M_2$  — содержание ВМА в исходной смеси;  $m_2$  — то же в сополимере

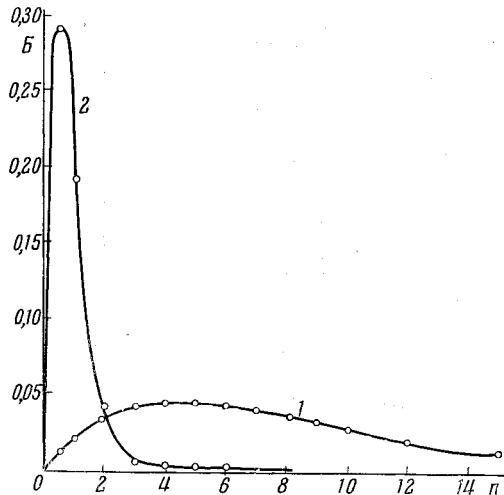


Рис. 5. Внутримолекулярное распределение звеньев в сополимере ВА с ВМА, содержащем 10,6 мол. % ВМА:

1 — (BA)<sub>n</sub>; 2 — (BMA)<sub>n</sub>. B — Мольная доля звеньев ВА и ВМА в сополимере; n — число мономерных звеньев

невелик. Следует отметить значительную величину полярности радикала, оканчивающегося звеном ВМА, близкую к полярности стирольного радикала.

Для сополимера, содержащего 10,6 мол. % ВМА, представляющего большой практический интерес при получении морозостойких внутренне пластифицированных эмульсий [11], рассчитаны функции внутримолекулярного распределения звеньев компонентов. Поскольку данный состав лежит на диагонали квадрата (рис. 5), функции распределения носят интегральный характер, и расчет выполнен по формулам функций распределения [12]. Как следует из рис. 5, сополимер имеет упорядоченное строение: звенья ВА, состоящие в основном из 2—10 мономерных единиц, отделены друг от друга 1—2 группами ВМА.

#### Константы сополимеризации мономеров при 80°

Мономер M <sub>1</sub>	Мономер M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	r <sub>1</sub> •r <sub>2</sub>
ВА Стирол	ВМА ВМА	0,57±0,04 49,5±0,7	0,66±0,04 0,02±0,01	0,38 0,99

Сополимеры стирола с ВМА представляют собой белую воскообразную массу. При увеличении содержания ВМА до 10—25 мол. % сополимеры становятся мягкими и эластичными. Температура стеклования сополимера, содержащего 11 мол. % ВМА, равна 45°. Сополимеры растворимы в бензole, четыреххлористом углероде, нерастворимы в петролейном эфире, в уксусной кислоте. По мере повышения содержания звеньев ВМА растворимость сополимеров в уксусной кислоте повышается, а растворимость в

четыреххлористом углероде понижается. Сополимеры ВА с ВМА представляют собой белую вязкую массу, пластичность которой возрастает с увеличением содержания ВМА. Сополимеры, содержащие более 50 мол. %, при обычных условиях находятся в вязко-текучем состоянии.

Сополимеры хорошо растворимы в бензоле, хлороформе, уксусной кислоте, метаноле, хуже — в ацетоне; нерастворимы в алифатических углеводородах, серном эфире, в воде.

Сополимеры ВА с ВМА образуют пленки, отличающиеся высокой эластичностью и механической прочностью. Так, пленка, отлитая из эмульсионного сополимера, содержащего 10,6 мол. % ВМА, имеет разрывную прочность  $627 \text{ Г/мм}^2$  и относительное удлинение 900 %, что свидетельствует о значительном эффекте внутренней пластификации, обусловленном наличием в молекуле ВМА длинноцепочечного радикала.

### Экспериментальная часть

ВА очищали перегонкой на водяной бане. Отбирали фракцию с т. кип.  $72,5^\circ$ , бромным числом 183—186,  $n_D^{20}$  1,3956—1,3958. Активность ВА проверяли по известной методике [13].

ВМА очищали многократной фракционированной перегонкой. Отбирали фракцию, кипящую при  $95^\circ/2 \text{ мм}$ , с бромным числом 85,5—86 (теоретическое бромное число 86).

Стирол очищали перегонкой при  $54—55 \text{ мм}$ ; т. кип.  $65—67^\circ$ , бромное число 151,  $n_D^{20}$  1,5478.

ПБ очищали переосаждением из хлороформа метанолом.

Сополимеризацию ВА с ВМА и стирола с ВМА проводили в блоке при  $80^\circ$  в присутствии 0,5% ПБ (систему стирол — ВМА инициировали добавлением 2% ПБ) в атмосфере азота в течение 6 час. Навески реакционной смеси, содержащие точно дозированные количества мономеров, вносили в ампулы; ампулы охлаждали смесью твердой углекислоты с ацетоном, многократно вакуумировали, заполняли азотом и защищали. Сополимеры выделяли из реакционной смеси трехкратным переосаждением из бензольного раствора петролейным эфиром и сушили в вакууме.

Изучение кинетики сополимеризации. В предварительно нагретый термостат помещали круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой, воронкой для ввода реагентов и пробоотборником. После достижения заданной температуры вводили раствор ПБ в бензоле и смесь мономеров. Через каждые 10 мин. отбирали пробу, засасывая 1,5—2 г реакционной смеси при помощи водоструйного насоса в пробирку, помещенную в охлаждающую смесь ацетона с сухой углекислотой. Степень превращения определяли по количеству полимера, выделенного из навески реакционной смеси петролейным эфиром.

### Выходы

1. Исследована кинетика сополимеризации и изучены условия получения сополимеров в системах винилацетат — винилметиладипат и стирол — винилметиладипат.

2. Определены константы сополимеризации в обеих системах мономеров, найдены значения полярности и удельной активности винилметиладипата.

3. Установлено, что мономер и радикал винилметиладипата по активности сходны с винилацетатом.

Филиал государственного института  
азотной промышленности

Поступила в редакцию  
27 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Фрейдлин, С. М. Женодарова, Н. В. Фомина, А. П. Чукур, Ж. общ. химии, 32, 795, 1962; 33, 934, 1963.
- Г. Н. Фрейдлин, С. М. Женодарова, Н. В. Фомина, А. П. Чукур, Высокомолек. соед., 5, 1008, 1963.
- С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 109.
- С. Каминская, С. Медведев, Ж. физ. химии, 14, 929, 1940.
- Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.

6. Н. С. Антоненко, М. С. Коднер, М. Н. Адамова, Ж. аналит. химии, 20, 1112, 1965.
7. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 388.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
10. Т. Alfrey, I. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
11. М. Д. Гордонов, З. И. Эффель, Г. Н. Фрейдлин, М. Н. Адамова, Авт. свид. СССР 169784, 1963; Бюлл. изобретений, 1965, № 7, 103.
12. Л. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
13. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, т. I, стр. 206.

**COPOLYMERS OF VINYLACRYL ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS  
WITH VINYLACETATE AND STYRENE**

*G. N. Freidlin, M. N. Adamova*

S u m m a r y

Copolymers in systems vinylacetate-vinylmethyladipate and styrene-vinylmethyladipate have been prepared, the reaction kinetics and copolymers behaviour have been studied. Vinylmethyladipate on its relative activity resembles vinylacetate. Vinylmethyladipate shows internal plasticization at copolymerization with other monomers.