

УДК 66.095.26:678.744

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ
ЭФИРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов

Синтезированные нами винилалкиловые эфиры алифатических дикарбоновых кислот (ВАЭ) [1] находят разнообразное применение. Показана эффективность применения сополимеров винилалкиловых эфириров алифатических дикарбоновых кислот с винилацетатом в производстве водноэмulsionционных красок [2]. Установлено, что применение винилалкиловых эфириров дикарбоновых кислот позволяет получать стеклопластики с весьма ценными свойствами [3]. С успехом испытаны винилалкиловые эфиры в производстве специальных латексов и т. д.

В связи с вышеизложенным, нами было предпринято исследование с целью установления закономерностей полимеризации в гомологическом ряду винилалкиловых эфириров алифатических дикарбоновых кислот общей формулы $\text{CH}_2 = \text{CHOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$, где $n = 2, 3, 4, 5, 7, 8$, $R = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_4\text{H}_9$.

На основании полученных кинетических данных для каждого из указанных мономеров оценено влияние на полимеризационную активность спиртового радикала и кислотного остатка.

Кинетические исследования проводили дилатометрическим методом на начальных стадиях полимеризации по методике, аналогичной описанной ранее [4].

По зависимости выхода полимера во времени от концентрации перекиси бензоила (ПБ) при 70° были определены скорости реакции и порядок реакции. На рис. 1 приведены соответствующие зависимости для винилпропиладипата (ВПА).

Порядок реакции по мономеру определяли по начальным скоростям при разных концентрациях мономера перенесением полученных данных в систему координат $\lg w - \lg [M]$. Концентрацию мономера $[M]$ изменяли разбавлением этилацетатом. На рис. 2 приведены указанные зависимости для ВПА. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных мономеров.

Найденные порядки реакции по инициатору и мономеру позволили написать уравнение скорости полимеризации в следующем виде:

$$w = k_{\text{ин}}^{0,5} \frac{k_p}{k_o^{0,5}} [I]^{0,5} [M]^{1,5}.$$

Эффективность инициирования была принята нами равной 0,7. Константу инициирования рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{ин}} = 3 \cdot 10^{13} e^{-\frac{29600}{RT}} \text{ сек}^{-1};$$

значения константы скорости распада перекиси бензоила

$$k_{60^\circ} = 0,95 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}; k_{70^\circ} = 3,54 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}; k_{80^\circ} = 12,17 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}.$$

Исходя из приведенного уравнения скорости полимеризации была рассчитана величина $k_p / k_0^{0.5}$.

Общую энергию активации определяли экспериментально по зависимости $\lg k - 1/T$. Значения констант при 60, 70 и 80° рассчитывали по кинетическому уравнению для реакций второго порядка.

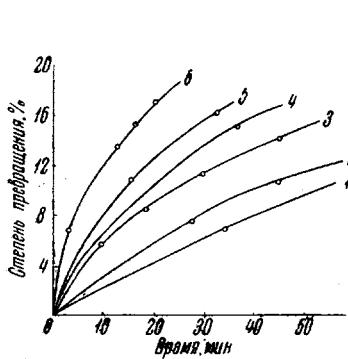


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации при 70° для ВПА. Концентрация бензоила перекиси (моль/л):
1 — $0.21 \cdot 10^{-2}$, 2 — $0.42 \cdot 10^{-2}$, 3 — $1.26 \cdot 10^{-2}$, 4 — $1.68 \cdot 10^{-2}$, 5 — $2.10 \cdot 10^{-2}$, 6 — $3.76 \cdot 10^{-2}$

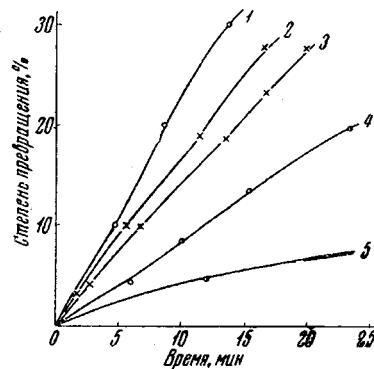


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации при 70°. Концентрация ВПА (моль/л):
1 — 3,70, 2 — 3,20, 3 — 2,70, 4 — 2,22,
5 — 1,76

По зависимости $\lg k_p / k_0^{0.5} = 1/T$ определяли значение ($E_p = 0.5 E_0$) (рис. 3, 4) и, принимая энергию распада перекиси бензоила равной

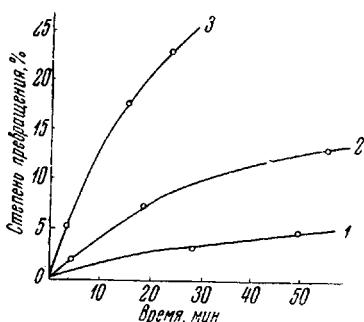


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации для винилпропилядипата

Температура: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 80°

Рис. 4. Зависимость $-\lg (k_p / k_0^{0.5})$ от обратного значения температуры для винилалкиловых эфиров адипиновой кислоты: 1 — ВМА, 2 — ВЭА, 3 — ВПА, 4 — ВБА

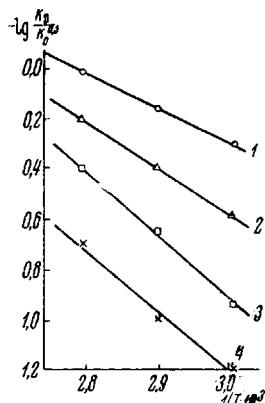


Рис. 4

29 600 кал/моль [5], подсчитали общую энергию активации, которая удовлетворительно совпадает с найденной экспериментально.

Полученные данные для всех исследованных мономеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значение $k_p/k_0^{0.5}$, энергия активации и отношение $k_p/k_0^{0.5}$ мономеров томологического ряда винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот друг к другу (АИВ)

Мономер	$k_p/k_0^{0.5}$, л/моль·сек ^{0.5}			$(E_p - 0.5E_a)$, кал/моль	$E_{акт}$, кал/моль	
	60°	70°	80°		вычислено	найдено
Винилметилглутарат	0,626	0,920	1,290	6440	21240	21200
Винилэтилглутарат	0,516	0,500	0,720	7550	22350	22300
Винилпропилглутарат	0,235	0,302	0,457	8650	23450	23200
Винилбутилглутарат	0,0885	0,1785	0,310	9550	24350	24200
Винилметиладипат (ВМА)	0,445	0,745	0,996	7900	22700	22650
Винилэтиладипат (ВЭА)	0,259	0,398	0,645	9400	24200	24200
Винилметиладипат	0,112	0,222	0,398	10470	25270	25300
Винилбутиладипат (ВБА)	0,064	0,1025	0,204	11300	26100	26000
Винилметиласицинат	0,708	0,967	1,415	5400	20200	20200
Винилметиллимелинат	0,274	0,485	0,651	8800	23600	23660
Винилметилазеленат	0,224	0,424	0,513	12900	27700	27600
Винилметилсебацинат	0,166	0,424	0,450	13200	28000	28000
Винилалкилглутараты (В)	2,09	1,82	1,62			
Винилалкиладипаты (В)	1,92	1,90	1,72			
Винилметилдикислота (А)	1,33	1,26	1,26			

Как видно из рис. 5, логарифмическая зависимость $k_p/k_0^{0.5}$ от числа углеродных атомов в молекуле ВАЭ выражается прямой линией вида:

$$\lg \frac{k_p}{k_0^{0.5}} = a + b \lg n,$$

где a и b — постоянные, приведенные в табл. 2; n — число углеродных атомов в молекуле.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что $k_p/k_0^{0.5}$ предыдущего члена гомологического ряда ВАЭ к последующему с известным приближением является постоянной величиной. Отклонение от приведенных средних значений не превышает 11% относительных. Таким образом полученное значение (В) является количественной мерой влияния на полимеризационную активность молекулярного веса спиртового радикала в расчете на одну метиленовую группу.

Аналогичное рассмотрение результатов, приведенных в табл. 1, позволяет оценить влияние увеличения молекулярного веса кислоты на полимеризационную активность винилалкиловых эфиров. Изменение строения алкильного остатка в молекуле винилалкилового эфира дикарбоновой кислоты оказывает в 1,4 раза большее влияние на полимеризационную активность, чем изменение длины цепочки дикарбоновой кислоты.

То же влияние может быть выявлено из сравнения изменений энергии активации. На рис. 6 приведена зависимость энергии активации от логарифма числа углеродных атомов. Эта зависимость выражается прямой

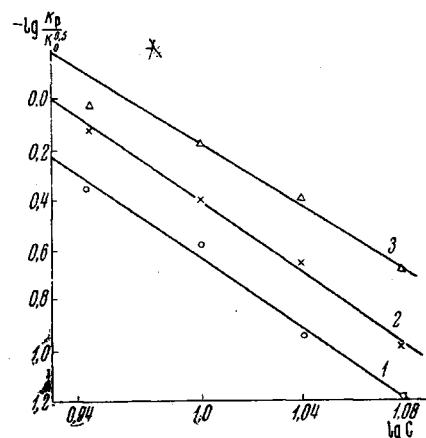


Рис. 5. Зависимость $-\lg(k_p/k_0^{0.5})$ от логарифма числа углеродных атомов (С) для винилалкиловых эфиров адипиновой кислоты

линией. Сравнение винилалкиловых эфиров с равным числом атомов углерода показывает, что энергия активации в большей мере зависит от молекулярного веса кислоты. Средняя квадратичная ошибка средней арифметической величины значений энергии активации составляет 0,24 %.

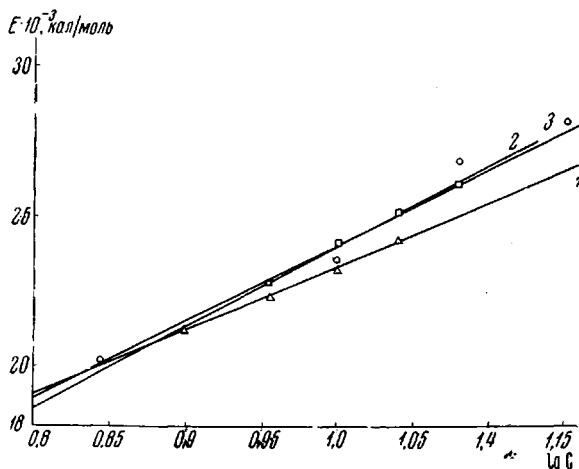


Рис. 6. Зависимость энергии активации от логарифма числа углеродных атомов (C) винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот

Для характеристики вторичных процессов, происходящих при полимеризации, изучалось влияние концентрации инициатора на коэффициент полимеризации. Коэффициент полимеризации поливинилалкиловых эфиров приравнивали к коэффициенту полимеризации поливинилового спирта,

полученного омылением полимеров. В нашем случае концентрация инициатора мало влияет на характеристическую вязкость (табл. 3). Указанное влияние может быть объяснено тем, что молекулярный вес полимера определяется не реакциями обрыва, а другими реакциями, в частности, реакциями передачи цепи через мономер, полимер или инициатор. Поскольку кинетика полимеризации изучалась на начальных стадиях процесса, когда концентрация полимера мала, то величиной передачи цепи через полимер можно пренебречь. В этих условиях решающей оказывается реакция передачи цепи через мономер.

Для учета способности исследованных мономеров к реакциям передачи цепи через мономер рассчитывали значение длины кинетической цепи, которое сравнивали с коэффициентом полимеризации. Длина кинетической цепи определяется реакциями роста и обрыва. В случае отсутствия реакций передачи длина кинетической цепи регулируется только реакциями обрыва и при обрыве диспропорционированием длина кинетической цепи и коэффициент полимеризации равны.

Рис. 7. Типичная хроматограмма BMA

Расхождение экспериментальных и рассчитанных значений коэффициентов полимеризации свидетельствует о том, что мономер участвует в реакциях передачи цепи (табл. 4).

Для количественной характеристики константы передачи цепи через мономер (k_m / k_p) строили график зависимости обратного значения коэффициента полимеризации от скорости полимеризации.

В табл. 5 приведены значения константы передачи цепи через мономер для всех исследованных нами мономеров. Как видно из таблицы, с увели-

чением длины молекулы склонность мономера к участию в реакциях передачи цепи падает. Значение k_m/k_p в большей мере определяется длиной цепочки кислоты. При равном количестве углеродных атомов для винилэтилэтилаптата k_m/k_p больше, чем для винилпропилглутарата, для винилпропиладипата — больше, чем для винилбутилглутарата.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Винилалкиловые эфиры дикарбоновых кислот очищали многократной вакуумной перегонкой. Чистоту продуктов определяли по бромному числу и анализировали на хроматографе Пай-Аргон. Типичная хроматограмма приведена на рис. 7. Физико-химические константы исследованных мономеров приведены в табл. 6.

Перекись бензоила переосаждали из хлороформа этанолом и хранили под этанолом. Перед употреблением высушивали.

Таблица 2

Значения постоянных a и b для гомологических рядов винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот

Температура, °C	Винилалкиловые эфиры глутаровой кислоты		Винилалкиловые эфиры адипиновой кислоты		Винилметиловые эфиры дикарбоновых кислот	
	a	$-b$	a	$-b$	a	$-b$
60	6,48	7,40	6,17	6,8	1,67	2,20
70	4,25	4,75	6,34	6,8	1,77	2,00
80	4,25	4,55	4,68	4,90	2,06	2,16

Таблица 3

Зависимость характеристической вязкости полимеров от концентрации инициатора

Полимер	Характеристическая вязкость при концентрации перекиси бензоила · 10 ² , моль/л									
	0,108	0,21	0,30	0,40	0,82	1,26	1,68	2,08	2,56	
Поливинилметилглутарат										
Поливинилэтилглутарат	18,4									
Поливинилпропилглутарат	11,5	0								
Поливинилбутилглутарат										
Поливинилметиладипат	14,75									
Поливинилэтиладипат										
Поливинилпропиладипат										
Поливинилбутиладипат										
Поливинилметилсукцинат	25,50									
Поливинилметилазлаинат										
Поливинилметилпимелинат										
Поливинилметилсебацинат										

Таблица 4

Длина кинетической цепи и коэффициент полимеризации полимеров
(Концентрация перекиси бензоила $0,82 \cdot 10^{-2}$, моль/л; 70°)

Мономер	Длина кинетической цепи	Коэффициент полимеризации			найдено	
		при обрыве в результате		найдено		
		диспропорционирования	рекомбинации			
Винилметилглутарат (ВМГ)	63 000	63 000	126 000	85		
Винилэтилглутарат (ВЭГ)	31 600	31 600	63 200	37		
Винилпропилглутарат (ВПГ)	16 700	16 700	33 400	55		
Винилбутилглутарат (ВБГ)	8 000	8 000	16 000	33		
Винилметиладипат	47 000	47 000	94 000	100		
Винилэтиладипат	22 000	22 000	44 000	54		
Винилпропиладипат	11 200	11 200	22 400	43		
Винилбутиладипат	4 540	4 540	9 080	70		
Винилметилсукицинат (ВМС)	90 000	90 000	180 000	190		
Винилметилглутарат	64 000	64 000	126 00	85		
Винилметиладипат	47 000	47 000	94 000	100		
Винилметилпимелинат (ВМП) *	21 800	21 800	43 600	153		
Винилметилазеланинат (ВМАз)	18 800	18 800	37 600	60		
Винилметилсебацинат (ВМСеб)	13 000	13 000	26 000	65		

* Концентрация перекиси бензоила $1,28 \cdot 10^{-2}$, моль/л.

Таблица 5

Значение k_m/k_p для винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот

Мономер	$k_m/k_p \cdot 10^3$	Мономер	$k_m/k_p \cdot 10^3$	Мономер	$k_m/k_p \cdot 10^3$
ВМГ	4,10	ВМА	3,20	ВМС	4,65
ВЭГ	3,20	ВЭА	2,80	ВМП	2,60
ВПГ	2,50	ВПА	2,45	ВМАз	2,20
ВБГ	1,50	ВБА	2,20	ВМСеб	1,85

Таблица 6
Физико-химические константы винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот

Мономер	Т. кип., °C/mm	n_D^{20}	d_4^{20}	d_4^{60}	d_4^{70}	d_4^{80}	Бромное число	
							найдено	вычислено
Винилметилглутарат	74—75/1	1,4415	1,0552	1,0353	1,0261	1,0137	92,70	93,6
Винилэтилглутарат	91—92/1	1,4388	1,0451	1,0082	1,0002	1,9917	85,03	86,0
Винилпропилглутарат	105—106/2	1,4400	1,0190	0,9866	0,9807	0,9749	90,00	78,8
Винилбутилглутарат	99—100/1	1,4415	1,0077	0,9889	0,9627	0,9531	70,00	70,8
Винилметиладипат	81—82/1	1,4435	1,0552	1,0230	1,0121	1,0022	84,95	86,02
Винилэтиладипат	121—122/1	1,4408	1,0234	0,9873	0,9793	0,9690	79,40	80,0
Винилпропиладипат	120—121/1	1,4415	1,0114	0,9683	0,9605	0,9523	73,00	74,8
Винилбутиладипат	133—134/1	1,4450	1,0000	0,9574	0,9489	0,9397	70,10	70,0
Винилметилсукицинат	81,5/1	1,4380	1,1080	1,0601	1,0500	1,0369	100,20	101,0
Винилметилпимелинат	87—90/1	1,4430	1,0319	0,9960	0,9847	0,9735	79,1	80,00
Винилметилазеланинат	138—140/5	1,4470	1,0041	0,9711	0,9623	0,9560	70,0	70,15
Винилметилсебацинат	136/2	1,4480	0,9929	0,9695	0,9512	0,9408	65,2	66,10

Этилацетат с т. кип. 75—76°, специально очищенный, использовали в качестве растворителя.

Бензол для криоскопии, перегнанный, т. кип. 80—81°.

Петролейный эфир — пределы выкипания 70—100°.

Полученные полимеры представляют собой прозрачную парафинообразную массу. Полимеры, полученные в массе, трудно растворимы в большинстве органических растворителей. Полимеры, полученные в растворителе, хорошо растворяются в бензоле, этиловом спирте, хлороформе. Для очистки полимеры растворяли в бензоле, нагревали 30 мин. при кипении и переосаждали петролейным эфиром. Переосаждение повторяли три раза. Полимеры сушили в вакууме. Для омыления полимеры обрабатывали 30%-ным избытком щелочи в этиловом спирте.

Выводы

1. Установлена зависимость полимеризационной активности винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот от их строения. Показано, что $k_p / k_0^{0.5}$ уменьшается с ростом молекулярного веса эфира. Увеличение молекулярного веса спиртового остатка на метиленовую группу вызывает в 1,4 раза большее уменьшение $k_p / k_0^{0.5}$, чем соответствующий рост цепочки кислоты.

2. Показано, что k_m / k_p также уменьшается с увеличением длины молекулы винилалкилового эфира, причем увеличение длины цепочки кислоты оказывает большее влияние, чем рост молекулярного веса алкильного остатка.

3. Выведена аналитическая зависимость между $\lg k_p / k_0^{0.5}$ и логарифмом числа углеродных атомов для гомологического ряда сложных винилалкиловых эфиров.

4. Установлена линейная зависимость энергии активации от логарифма числа углеродных атомов в молекуле сложного винилалкилового эфира.

Северодонецкий филиал научно-исследовательского и проектного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза

Поступила в редакцию 10 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Фрейдлин, С. М. Женодарова, А. П. Чукур, Н. В. Фомина, Ж. общ. химии, 32, 738, 1962.
- Г. Н. Фрейдлин, Н. Д. Гордонов, З. И. Эффель, Н. Н. Адамова, Авт. свид. 169784, 1963; Бюлл. изобретений, 1963, № 7, 103.
- К. А. Заславский, Г. Н. Фрейдлин и др. Будівельні матеріали и конструкції, 1967, № 1.
- Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов, Высокомолек. соед., 7, 1060, 1965.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 45.

POLYMERIZATION OF VINYLALKYL ESTERS OF ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS

G. N. Freidlin, K. A. Solop

Summary

Kinetics of radical polymerization of 12 vinylalkyl esters of dicarboxylic acids has been studied. The values of $k_p / k_0^{0.5}$ calculated from polymerization rates obey logarithmic dependence on number of carbon atoms in the monomer molecule. Variation of the length on CH_2 -group in alkyl residue stronger effects the polymerization activity than similar variation in the molecule of acid. All studied monomers are characterized with ability for chain transfer through monomer.