

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1968

УДК 66.095.26:678(744+746)-13

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА Mn^{III}

*A. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина,
Т. А. Няпни*

Известно, что такие легко полимеризующиеся соединения, как винилацетат и стирол, практически не вступают в совместную полимеризацию [1]. Так, при радикальном инициировании реакции сополимеризации винилацетата и стирола $r_1 = 0,01$ и $r_2 = 55$ [2]; в случае катионного процесса $r_1 = 0,015$ и $r_2 = 8,25$ и анионного — $r_1 = 0,1$; $r_2 = 0,01$ [3].

Низкомолекулярные сополимеры винилацетата и стирола с конверсией до 50% образуются лишь в присутствии $\sim 0,5$ моля перекиси бензоила на моль смеси мономеров [4].

Установлено [5], что экзотермичность реакции растущего радикала винилацетата со стиролом (22,5 ккал/моль) является большой, а экзотермичность последующего присоединения к стирольному радикалу молекулы винилацетата является незначительной величиной. Поэтому первая реакция протекает очень быстро, а вторая — практически не происходит.

Отмечали, что с увеличением количества винилацетата в исходной смеси мономеров скорость сополимеризации быстро уменьшается и образование высокомолекулярного продукта практически прекращается [6].

В последнее время появились сообщения о возможности полимеризации винильных соединений в присутствии хелатных комплексов металлов переменной валентности [7]. Так, с помощью металлохелатов возможно получение сополимеров из исходных мономеров, не сополимеризующихся или сополимеризующихся с трудом, в частности, из винилацетата и стирола [8].

Настоящее исследование посвящено изучению сополимеризации винилацетата и стирола в присутствии ацетилацетоната трехвалентного марганца (ТАМ).

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Стирол очищали от ингибитора промывкой 10%-ным водным раствором NaOH и затем дистиллированной водой. После сушки цеолитом марки 4 Å и перегонки в вакууме он имел $n_D^{20} 1,5465$ и $d_4^{20} 0,9095$.

Винилацетат сушили с помощью цеолита 4 Å и отгоняли из полимеризующегося мономера. Он имел $n_D^{20} 1,3958$ и $d_4^{20} 0,9324$.

Ацетилацетонат марганца — Mn(C₅H₇O₂)₃ (ТАМ) — был синтезирован по методике [9] и представлял собой твердое кристаллическое вещество угольно-черного цвета; найдено, %: C 51,20; Mn 14,7.

Методика эксперимента. Сополимеризацию винилацетата и стирола изучали гравиметрическим методом. Процесс проводили в ампулах, запаянных под азотом, при температуре 100—120° и различных соотношениях мономеров в исходной смеси и концентрации инициатора. Продолжительность процесса изменяли от 10 мин. до 8 час. Сополимеры выделяли из реакционной смеси осаждением в этиловый спирт. Окончательную очистку их производили переосаждением из бензола в этиловый спирт. Состав сополимеров рассчитывали на основании данных элементарного анализа (погрешность $\leqslant 0,5\%$).

Обсуждение результатов

Зависимость конверсии мономеров от времени реакции и состава исходной смеси мономеров при 100 и 120° (рис. 1) показывает, что во всех случаях кривые конверсии стремятся к насыщению. Если в начальный период времени выход сополимеров растет по мере проведения процесса, то уже через 4 часа (а в отдельных случаях раньше) наблюдается почти полное прекращение полимеризации. Повышение температуры приводит к увеличению выхода сополимеров для всех соотношений компонентов исходной смеси.

Снижение скорости процесса во времени можно объяснить тем, что происходит изменение катализатора, сопровождающееся его превращением в неактивную форму (цвет реакционной смеси изменяется от темно-коричневого до темно-желтого, выпадает осадок). Изменение катализатора протекает тем быстрее, чем больше винилацетата содержалось в исходной смеси, при этом выход сополимера снижается.

Во всех опытах на начальной стадии, независимо от условий проведения процесса, были получены сополимеры винилацетата и стирола приблизительно одинакового состава, содержащие 10—15 мол. % винилацетата. Состав сополимеров мало зависел от состава исходной смеси мономеров, и лишь при проведении реакции в течение 8 час. удалось получить сополимеры с содержанием винилацетата до 25—30 мол. %.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что катализатор ТАМ образует, по-видимому, молекулярные соединения с винилацетатом и стиролом и вызывает изменение их реакционной способности. Этот факт должен найти отражение в изменении констант сополимеризации. Вычисление их по интегральному уравнению [10] дало следующие величины:

Температура, °С	r_1 (винилацетат)	r_2 (стирол)
100±0,1	0,01±0,1	3,9±0,8
120±0,1	0,02±0,1	3,1±0,4

Правильность определения констант подтверждается тем, что зависимость $\lg r$ от $1/T$ является линейной (рис. 2) [11].

Константы сополимеризации r_1 и r_2 показывают, что активность стирола в сополимеризации резко снизилась, а активность винилацетата повысились. При этом в основном возросла скорость взаимодействия радикала стирола с винилацетатом.

Значения удельной активности Q_1 и полярности e_1 винилацетата могут быть определены, если воспользоваться значениями ($Q_2 = 1,0$; $e_2 = 0,8$),

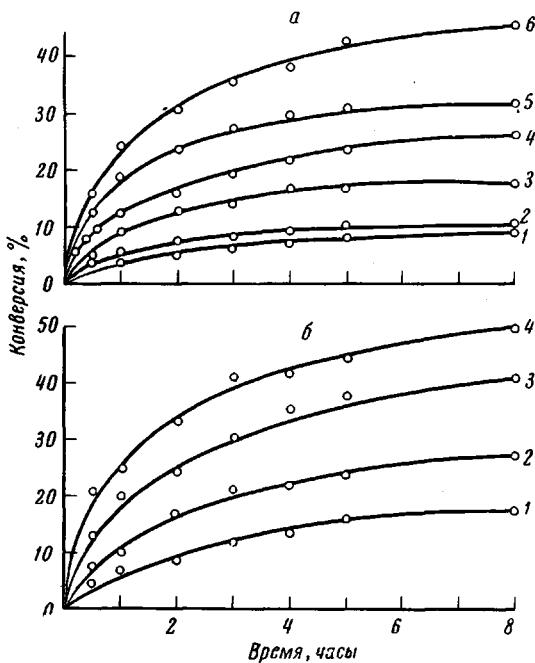
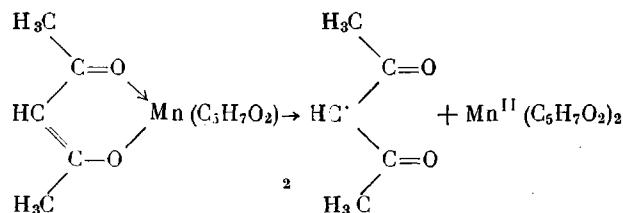


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени реакции при 100 (a) и 120° (b)

Мольное соотношение винилацетата к стиролу: 6 : 1 (1a); 4 : 1 (1b, 2a); 2 : 1 (2b, 3a); 1 : 1 (3b, 4a); 0,5 : 1 (4b, 5a) и 0,25 : 1 (6a). Концентрация ТАМ — 0,013 моль/л

допуская, что комплексообразование стирола с Mn^{III} незначительно или отсутствует. Для винилацетата в этом случае получены следующие значения: $Q_1 = 0,06$ и $e_1 = 1$.

Предполагают, что инициирование полимеризации металлохелатами протекает по радикальному механизму [7]. Образование радикалов происходит при разложении хелата по схеме



При сополимеризации винилацетата и стирола выяснение зависимости скорости от концентрации ТАМ (0,008—0,08 моль/л) из серии опытов при

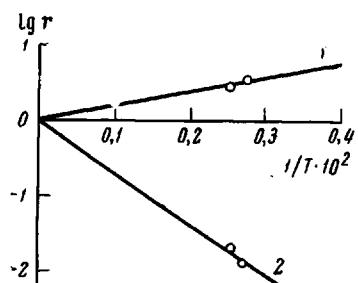


Рис. 2

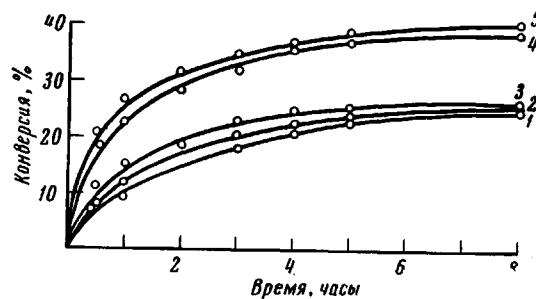


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость логарифмов констант сополимеризации от обратной абсолютной температуры: 1 — $\lg r_1$; 2 — $\lg r_2$

Рис. 3. Конверсия равномолярной смеси мономеров при 100°

Концентрация ТАМ (моль/л): 1 — 0,008; 2 — 0,013; 3 — 0,026; 4 — 0,040; 5 — 0,080

эквимолекулярном соотношении мономеров в исходной смеси и температуре 100° показало, что с увеличением количества ТАМ скорость сополимеризации возрастает (рис. 3). Наблюдается типичная для радикальных процессов пропорциональность скорости реакции концентрации инициатора в степени 0,5.

Можно предположить, что процессу сополимеризации предшествует образование донорно-акцепторного комплекса между ТАМ и мономерами, в результате распада которого при повышенных температурах образуются радикалы, инициирующие дальнейшую полимеризацию. При этом наблюдается переход $Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$, который происходит тем интенсивнее, чем больше содержание винилацетата в исходной смеси. Элементарный анализ выделенного в процессе реакции соединения марганца подтвердил, что образуется бис-ацетилацетонат Mn^{II} .

Очевидно, с этим связано замедление процесса сополимеризации с течением времени (рис. 1), так как известно, что хелатные соединения Mn^{II} являются менее активными инициаторами, чем соответствующие соединения Mn^{III} [8].

Известно, что на скорость полимеризации стирола в присутствии ацетилацетоновых производных металлом большое влияние оказывают различные добавки [8].

Мы изучали также влияние некоторых соединений на скорость процесса сополимеризации винилацетата и стирола при 100°. Полученные данные

(рис. 4) показывают, что добавление CCl_4 или малеинового ангидрида в катализитических количествах не оказывает влияния на ход процесса сополимеризации, в то время как проведение процесса с добавкой гидроперекиси изопропилбензола позволяет значительно повысить выход сополимеров и довести его до 65% за 6 час.

Сополимеры стирола и винилацетата представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, диоксане, диметилформамиде, нерастворимые в спиртах. Они имеют предельное число вязкости в бензole от 0,2 до 0,8 дл/г. При прессовании из них можно получить прозрачные таблетки, имеющие температуру стекловидования 80—90°.

Недавно Каргин и Кабанов [12] сообщили, что связыванием исходных мономеров в комплексы с другими веществами можно существенно влиять на ход процесса полимеризации. При комплексообразовании происходит перераспределение электронной плотности, изменение взаимной ориентации молекул. Эти факторы влияют на термодинамику, кинетику и механизм сополимеризации.

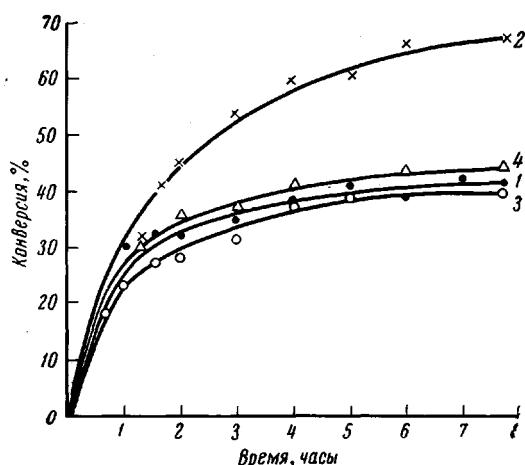


Рис. 4. Конверсия мономеров при 100°:

Мольное соотношение винилацетат : стирол = 0,25 : 1; концентрация ТАМ — 0,013 моль/л. Добавки (0,5 вес.-%): 1 — CCl_4 ; 2 — гидроперекись изопропилбензола; 3 — малеиновый ангидрид; 4 — без добавок

Выводы

1. Сополимеризация винилацетата и стирола в присутствии ацетилацетоната трехвалентного Mn подчиняется правилу корня квадратного, что указывает на радикальный механизм иницирования.

2. Установлено, что при неглубоких степенях превращения состав сополимеров мало зависит от температуры, соотношения компонентов, концентрации инициатора.

3. Величины констант сополимеризации свидетельствуют об изменении активности мономеров и радикалов в присутствии ацетилацетоната трехвалентного Mn по сравнению с сополимеризацией в присутствии обычных радикальных инициаторов.

4. Найдено, что в процессе сополимеризации происходит изменение валентности марганца $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ с одновременным снижением скорости процесса.

5. Проведение сополимеризации в присутствии катализитических количеств ацетилацетоната трехвалентного Mn и гидроперекиси изопропилбензола позволяет существенно повысить выход сополимеров.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
15 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Р. Хаувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Мир», т. 1, 1965.
- J. Landier, M. Duclaux, Compt. rend., 230, 539, 1950.
- F. R. Mayo, C. Walling, F. M. Lewis, W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., 70, 4523, 1948.
- Боуэг-Кашепоки Фанни, Bull. Soc. Chim. France, 1959, № 5, 729.
- Х. С. Багдасарьян, Успехи химии и технологии полимеров, вып. 2, 1957.

6. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 338.
 7. C. H. Bamford, D. J. Lind, Chem. and Ind., 1965, № 38, 1627.
 8. E. G. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, C. Berding, Angew. Chem., 77, 313, 1965.
 9. G. H. Cartledge, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4416, 1951.
 10. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
 11. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
 12. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 167, 124, 1966.
-

ABOUT COPOLYMERIZATION OF VINYLACETATE WITH STYRENE IN PRESENCE OF ACETYLACETONATE OF Mn III

A. F. Nikolaev, K. V. Belgorodskaya, N. I. Duvakina, T. A. Nyappi

S u m m a r y

Copolymerization of vinylacetate with styrene in presence of different concentrations of manganese triacetylacetone (TAM) and monomers ratios has been studied at 100 and 120°. Copolymerization constants $r_1 = 0,01$ and $r_2 = 3,90$ considerably differ from ones in presence of ordinary initiators of radical or ionic type. Polymerization rate is proportional to square root of initiator concentration. Hypothesis of changing of activity of the monomers and radicals complexed with TAM has been proposed.
