

УДК 66.095.26:678.744-13

ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА
И БУТИЛАКРИЛАТА

*А. Ф. Николаев, Л. П. Вишневецкая, О. А. Громова,
М. М. Григорьева, М. С. Клещева*

Из всех пар мономеров, содержащих винилацетат (ВА) и эфиры акриловой кислоты, наименее теоретически изученой, хотя и используемой в технике, является система ВА — бутилакрилат (ВА). Для этой пары мономеров из-за экспериментальных трудностей не определены константы сополимеризации r_1 и r_2 . ВА как мономер с несопряженной двойной связью, давно привлекает внимание исследователей. Для него установлены значения удельной активности $Q = 0,026$ и полярности его радикала $e = -0,22$ [1]. Отсутствие сопряжения неспаренного электрона радикала ВА с карбонильной группой делает его чрезвычайно активным и сопровождается повышенной скоростью его дезактивации. «Время жизни» радикала ВА меньше 0,02 сек., в то время как бутилакрилатного радикала достигает 0,2 сек. [2]. Высокая активность радикала приводит к повышенной чувствительности ВА к присутствию микропримесей (активных

Таблица 1

Константы сополимеризации r_1 и r_2 и относительная скорость присоединения (1 r_1) акриловой кислоты и ее эфиров к радикалу ВА

Мономер M_2	r_1	r_2	$1/r_1$	Литература
Акриловая кислота	$0,01 \pm 0,03$	10 ± 1	100	[6]
	0,1	2	10	[7]
Метилакрилат	$0,1 \pm 0,1$	$9 \pm 2,5$	10	[8]
	$0,5 \pm 0,06$	$3 \pm 0,3$	2	[9]
2-Этилгексилакрилат	$0,14 \pm 0,1$	$6,24 \pm 0,1$	7,1	[10]

переносчиков цепи), в ряде случаев не определяемых аналитически. Практически всегда реакциям полимеризации и сополимеризации ВА предшествует индукционный период, и воспроизведение кинетических зависимостей очень затруднено [3].

В реакциях сополимеризации с винильными соединениями, обладающими большей поляризованностью двойной связи, чем ВА, радикал ВА активнее присоединяется к ним, чем к своему собственному менее активному мономеру. В результате этого для таких пар мономеров константа относительной активности ВА имеет небольшое значение [4]. Характерной особенностью сополимеризации ВА с такими мономерами является наличие экстремумов на кривой зависимости скорости процесса от соста-

ва смеси мономеров [5], определяемых концентрационными соотношениями двух мономеров и двух типов радикалов.

ВА образует сополимеры с акриловой кислотой и ее эфирами, но во всех случаях акрилаты являются более активными компонентами в сополимеризации, чем ВА (табл. 1).

Обращает внимание факт значительного расхождения значений относительных активностей, полученных разными исследователями. При увеличении длины алифатической группы в молекуле сложного эфира акриловой кислоты относительная скорость их сополимеризации с ВА заметно падает [11].

Мономер	метилметакрилат	этилакрилат	бутилакрилат
Относительная скорость сополимеризации	1,1	0,7	0,6

Понижение активности акрилатов в сополимеризации с ВА можно объяснить уменьшением сопряжения двойной связи с карбонильной группой вследствие увеличивающегося индуктивного эффекта алкильной группы [12]. Действительно, в ряду производных акриловой кислоты наблюдается тенденция к уменьшению фактора Q (табл. 2) [1]. Однако ВА должен был бы обладать более низкими значениями параметров Q и e , чем те величины, которые приведены в табл. 2.

В данной работе для определения изменения содержания мономеров ВА и БА, сопровождающего процесс их сополимеризации, был использован метод хроматографического анализа мономерных смесей, дополненный гравиметрическим определением выхода сополимера. В табл. 3 приведены данные, позволившие по уравнению Файнемана — Росса [13] методом наименьших квадратов рассчитать константы сополимеризации, которые оказались равными $r_1 = 0,06 \pm 0,01$ и $r_2 = 3,07 \pm 0,3$. По уравнениям Алfreя — Прайса [14] были определены значения удельной активности БА $Q = 0,33$ и полярности его радикала $e = 1,08$. Полученная величина фактора Q лучше укладывается в ряд значений производных акриловой кислоты (табл. 2) и свидетельствует о небольшом сопряжении двойной связи с карбонильной группой, ослабленной значительным индуктивным эффектом бутоксильного радикала. Полученные высокие значения полярности радикала БА находятся в хорошем соответствии с приведенными ранее данными.

Найденные значения r_1 и r_2 показывают, что в исследуемой паре мономеров ВА является малоактивным компонентом, присоединяющимся к «чужому» радикалу значительно быстрее, чем к своему собственному ($1/r_1 = 17$).

Данные табл. 4, в которой приведен расчет по методу Медведева [15] вероятностей образования различных структур в сополимере ВА и БА (f) и средней длины звена (L) в зависимости от состава исходной смеси, показывают, что даже при значительном избытке ВА в исходной смеси макромолекулы сополимера содержат лишь его единичные звенья. Резкое различие в активности мономеров ВА и БА приводит к высокой чувствительности состава сополимера к составу исходной смеси.

Так, например, при уменьшении отношения ВА : БА на 10 мол.% (от 50 : 50 до 40 : 60) вероятность образования звеньев БА — БА повышается в 5 раз. Особенностью сополимеров, образующихся при избытке БА в ре-

Таблица 2
Удельная активность (Q) и
полярность (e) акриловой кислоты
и ее эфиров [1]

Мономеры	Q	e
Акриловая кислота	1,15	0,77
Метилакрилат	0,42	0,60
Этилакрилат	0,52	0,22
Бутилакрилат	0,51	1,02
2-Этилгексилакрилат	0,18	0,46

Таблица 3

Данные о сополимеризации винилацетата (M_1) и бутилакрилата (M_2)

Взято мономеров				Мольное соотношение M_1^0/M_2^0	Конверсия, %	Содержание мономеров в сополимере				Непрореагировало мономеров					
г		ммоли				г		ммоли		г		ммоли			
M_1^0	M_2^0	M_1^0	M_2^0			M_1'	M_2'	M_1'	M_2'	M_1	M_2	M_1	M_2		
3,5299	5,3660	41,0024	41,8663	1,0	12,3	0,1611	0,9331	1,8712	7,2801	3,3688	4,4329	39,1311	34,586		
7,7903	1,3694	90,4901	10,6842	8,0	5,5	0,1629	0,3441	1,8922	2,6847	7,6274	1,0253	88,5979	7,9995		
8,2648	1,1536	96,0018	9,1000	10,5	7,4	0,2403	0,4566	2,7920	3,5624	8,0860	0,6970	93,4100	5,4380		
8,1388	1,1036	94,5382	8,6104	11,0	12,7	0,7130	0,4640	8,2820	3,6201	7,4258	0,6396	86,2563	4,9902		
9,0294	0,5306	104,8832	4,1398	25,0	8,2	0,4796	0,3024	5,5709	2,3593	8,5498	0,2282	99,3123	1,7804		

Таблица 4

Вероятность образования различных структур (f), средняя длина (L) и внутримолекулярное распределение в сополимерах ВА (M_1) и БА (M_2)

$M_1^0 : M_2^0$ (мольное)	$f_{M_1-M_1} \cdot 10^2$	$\frac{f_{M_1-M_2}}{f_{M_2-M_1} \cdot 10^2}$	$f_{M_2-M_2} \cdot 10^2$	L_{M_1}	L_{M_2}	Мольная доля структуры M_1 при $n \cdot 10^2$						Мольная доля структуры M_2 при $n \cdot 10^2$					
						1	2	3	4	5	Σ	1	2	3	4	5	Σ
10:90	0,022	3,374	93,229	1,00	29,60	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
20:80	0,105	6,995	85,904	1,01	13,27	6,88	0,20	0,00	0,00	0,00	7,08	0,65	0,99	1,39	1,73	2,02	6,78
30:70	0,280	10,882	77,955	1,25	8,16	10,60	0,53	0,02	0,00	0,00	11,15	1,33	2,30	3,08	3,60	3,90	14,21
40:60	0,602	15,049	69,315	1,04	5,60	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
50:50	1,169	19,493	59,844	1,06	4,07	18,39	2,09	0,18	0,01	0,00	20,67	47,89	7,37	8,74	8,22	8,39	80,10
60:40	2,175	24,174	49,476	1,09	3,04	22,17	3,66	0,45	0,05	0,01	26,33	7,93	10,66	10,74	9,63	8,08	54,64
70:30	4,051	29,000	38,404	1,14	2,32	25,43	6,23	1,15	0,19	0,03	33,03	12,47	14,21	12,15	9,22	6,57	47,07
80:20	8,000	33,250	25,511	1,24	1,76	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
90:10	18,740	34,708	11,839	1,54	1,34	34,36	24,09	12,67	5,95	2,59	79,63	13,85	13,17	5,02	1,70	0,54	34,70

акционной смеси, является их полидисперсность по размеру последовательностей, так как в макромолекуле присутствуют практически в равных долях все структуры типа $n \cdot BA$ от $n = 1$ до $n = 20$ (рис. 1).

При сополимеризации ВА с БА обнаруживается появление минимума на кривой зависимости скорости процесса от состава исходной смеси (рис. 2). Такое явление объясняется тем, что при большом содержании любого из мономеров в сополимеризующейся смеси высокая скорость реакции определяется легкостью взаимодействия: в случае

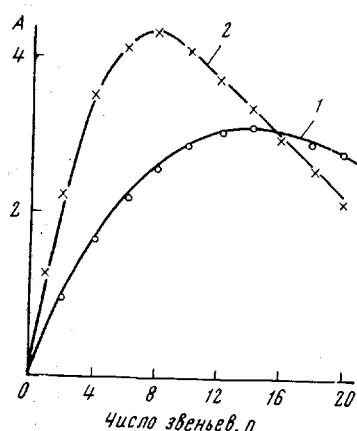


Рис. 1

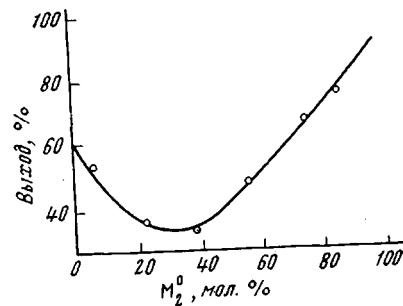


Рис. 2

Рис. 1. Содержание в сополимерах ВА с БА структур типа $n \cdot BA$:

1 — BA : BA = 80 : 20; 2 — BA : BA = 70 : 30. A — Мольная доля структур

Рис. 2. Зависимость выхода сополимера ВА и БА от состава исходной смеси. M₂° — содержание БА в исходной смеси

ВА — активного радикала с неактивным собственным мономером, а в случае БА — неактивного радикала, но с активным собственным мономером. При малых концентрациях БА, когда взаимодействие его малоактивного радикала с мономером одинаковой химической природы маловероятно, общая скорость сополимеризации определяется низкой скоростью

Таблица 5

Характеристическая вязкость $[\eta]$ и выход сополимеров винилацетата и бутилакрилата (мольное соотношение 60 : 40), полученных в растворителях (70°, инициатор — 0,2% ДАК, растворитель : сумма мономеров = 1 : 1)

Растворитель	Выход за 9 час., %	$[\eta]$, дЛ/г	Вязкость 40%-ного раствора, спусз
Этилацетат	96	0,9	22 000
Этиловый спирт	94	0,3	200
Толуол	78	0,6	200

взаимодействия этого неактивного радикала с малоактивным мономером ВА. Таким образом, существует такое соотношение исходных мономеров, скорость процесса сополимеризации которого минимальна. В исследованном случае таким является соотношение ВА : БА = 30 : 70. Однако в процессе сополимеризации состав мономерной смеси все время изменяется вследствие более быстрого исчерпывания более активного мономера и, следовательно, при определенных концентрационных соотношениях могут быть реализованы условия, соответствующие соста-

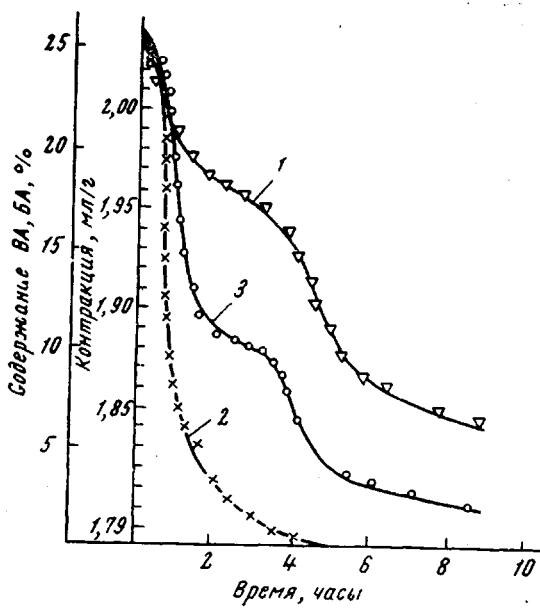


Рис. 3. Зависимость содержания мономеров и контракции от продолжительности реакции сополимеризации:

1 — содержание ВА, вес.%; 2 — содержание БА, вес.%; 3 — контракция, $\text{мм}/\text{l}^2$

Эффект торможения четко наблюдается по образованию плато на кинетических кривых. На рис. 3 приведены кривые, показывающие раздельное изменение содержания ВА и БА в реакции сополимеризации и дилатометрическая кривая изменения объема сополимеризующейся смеси.

Кинетической особенностью сополимеризации ВА и БА является отсутствие периода постоянства скорости процесса даже при проведении реакции в среде растворителей (рис. 4).

Для изучаемой пары мономеров этиловый спирт является наиболее активным переносчиком, не вызывающим гибели кинетической цепи, а этилацетат — наименее активным. В толуоле наблюдается низкая вязкость концентрированных растворов сополимера при достаточно высоком молекулярном весе (табл. 5).

Экспериментальная часть

Мономеры и растворители перед употреблением дважды перегоняли. В работе использовали фракции мономеров и растворителей, имеющие константы, соответствующие литературным данным.

Для определения констант относительных активностей сополимеризацию проводили в массе в стеклянных ампулах емкостью 20 мл при 70° в присутствии 0,05% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Вначале в колбе готовили мономерные смеси, в которые вводили расчетное количество ДАК. После тщательного перемешивания компонентов из колбы отбирали пробу, в которой хроматографически определяли содержание каждого из мономеров — C_1^0 , C_2^0 . (В работе был использован хроматограф фирмы «Гриффин и Джордж», неподвижная фаза — трикрезилфосфат

в той мономерной смеси, скорость сополимеризации которой минимальна. Это должно привести к торможению процесса сополимеризации, которое будет преодолено после накопления в смеси достаточного количества более активных макрорадикалов. Такое явление должно наблюдаться во всех случаях, когда зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси имеет экстремальный характер и сопровождается образованием сополимеров пониженного молекулярного веса в момент торможения.

Нами такой эффект был обнаружен при сополимеризации в этилацетате (ЭА) смеси, состоящей из 60 мол. % ВА и 40 мол. % БА в присутствии 0,2% ДАК при 70° (мольное отношение ЭА : смесь мономеров = 1 : 1).

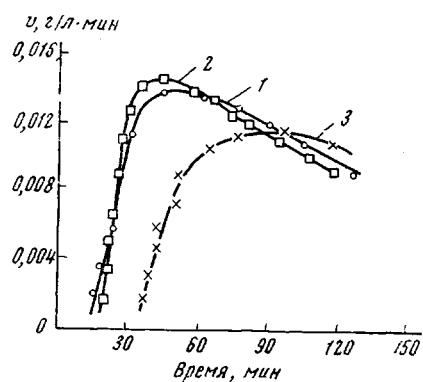


Рис. 4. Изменение скорости (v) при сополимеризации ВА и БА в растворителях:

1 — этилацетат, 2 — толуол, 3 — этиловый спирт

(20%) на диатомитовом кирпиче, газ-носитель — гелий.) 10 мл смеси из колбы с помощью шприца вводили в тщательно тренированные взвешенные ампулы и определяли взвешиванием вес G мономерной смеси (г). После пятикратного промывания гелием и вакуумирования ампулы запаивали и проводили сополимеризацию. По окончании процесса и тщательного перемешивания ампулы вскрывали и из них с помощью шприца отбирали 2 мл реакционной смеси, которые растворяли в 10 мл бензола. После растворения в смеси хроматографически определяли содержание каждого из мономеров (C_1 , C_2).

Параллельно с этим из каждой ампулы отбирали пробу (3—5 г), по которой определялся выход сополимера Р (г). Мольная доля каждого из компонентов, вошедших в сополимер, определяется следующим уравнением:

$$m = \frac{P \cdot C + G(C^0 - C)}{M}$$

где M — молекулярный вес мономера.

Сравнение определения состава мономерной смеси хроматографическим и гравиметрическим методами показало, что погрешность определения концентраций хроматографическим методом не превышает 3%.

Выводы

1. Определены константы относительной активности сополимеризации винилацетата (ВА) и бутилакрилата (БА): $r_{VA} = 0,06 \pm 0,01$ и $r_{BA} = 3,07 \pm 0,3$. Для БА рассчитаны величины удельной активности $Q = 0,33$ и полярности $e = 1,08$.

2. Выявлены особенности сополимеризации ВА и БА в массе и в растворителях, заключающиеся в высокой полидисперсности сополимеров по составу и средней длине звеньев, и установлен эффект кинетического торможения реакции при их сополимеризации.

Научно-исследовательский институт
полимерационных пластмасс

Поступила в редакцию
23 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Jonn g, J. Polymer Sci., 54, 439, 1961.
2. Т. Цурута, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
3. К. Тюдеш, Высокомолек. соед., А9, 2287, 1967.
4. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960.
5. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Л. П. Вишневецкая, Высокомолек. соед., 4, 1054, 1962; J. R. Tichy, J. Polymer Sci., 33, 553, 1958; А. Н. Акопян, Т. Е. Крабекян, Высокомолек. соед., 5, 201, 1963.
6. J. Bourdais, Bull. Soc. Chim. France, 1955, № 4, 485.
7. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1956.
8. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1519, 1948.
9. И. С. Аветисян, В. И. Елисеева, О. Г. Ларионов, Высокомолек. соед. А9, 570, 1967.
10. J. Mintz er, Plast und Kautschuk, 10, 250, 1963.
11. Encyclopedia of Polymer Science, v. 1, 1964, p. 272.
12. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, Изд-во иностр. лит., 1962.
13. M. Fine man, D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
14. T. Alfrey, J. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
15. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.

PECULIARITIES OF COPOLYMERIZATION OF VINYLACETATE WITH BUTYLACRYLATE

*A. F. Nikolaev, L. P. Vishnevetskaya, O. A. Gromova,
M. M. Grigor'eva, M. S. Kleshcheva*

Summary

The determined reactivity ratios at copolymerization of vinylacetate (VA) with butylacrylate (BA) are $r_{VA} = 0,06 \pm 0,01$, $r_{BA} = 3,07 \pm 0,3$. Q and e parameters for BA are 0,33 and 1,08. High polydispersity of the copolymers on composition and length of the sequence has been discovered. Effect of kinetic retardation of the copolymerization due to the difference in activity of VA and BA radicals has been predicted and found. At copolymerization in solvents (ethylacetate, toluene, ethanol) the period of constant rate is not observed.