

## О ВЛИЯНИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА Mn (III) НА АКТИВНОСТЬ ВИНИЛАЦЕТАТА В РЕАКЦИИ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дуванина,  
Е. Д. Андреева*

Винилацетат (ВА) является мало активным мономером в реакции со-полимеризации, что связано с его химическим строением и определенным распределением электронной плотности в молекуле. Однако было показано [1, 2], что можно получить сополимеры ВА с такими активными мономерами, как стирол, если в качестве инициатора применить хелатные комплексы Mn. Сведения о полимеризации ВА в присутствии указанных инициирующих систем отсутствуют.

Нами изучена полимеризация ВА в массе в присутствии триацетил-акетоната Mn (ТАМ) и дано объяснение найденных закономерностей.

### Экспериментальная часть

Технический ВА сушили цеолитом 4 Å, перегоняли из полимеризующейся смеси и получали хроматографически чистый мономер, имеющий физические характеристики, соответствующие литературным данным: т. кип. 73,0°,  $n_D^{20}$  1,3958,  $d_4^{20}$  0,9324.

Триацетилацетонат Mn (ТАМ) синтезировали известным способом [3], очищали переосаждением из бензольного раствора петролейным эфиром. После сушки в вакууме он имел элементарный состав, соответствующий расчетному.

Полимеризацию ВА проводили при 55° в стеклянных дилатометрах объемом 8—12 мл и ценой деления капилляра 0,01 мл. Дилатометры запаивали в атмосфере аргона после 5-кратной дегазации с охлаждением жидким азотом и промывкой аргоном. Степень конверсии (в %) и скорость полимеризации  $w$  (в моль·л<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>) вычисляли по обычной методике [4] на основании измерения объема реакционной смеси через определенные промежутки времени. Коэффициент контракции был принят равным 0,249 (55°).

Молекулярный вес полимеров рассчитывали по вискозиметрическим данным для растворов полимеров в ацетоне при 20° по формуле [5]:  $[\eta] = 1,74 \cdot 10^{-4} M^{0.7}$ .

### Обсуждение результатов

Из рис. 1, на котором приведены зависимости конверсии ВА от продолжительности реакции при 55 ± 0,1° и различной концентрации ТАМ (от 0,007 до 0,017 моль/л) видно, что скорость полимеризации на начальных участках пропорциональна [ТАМ]<sup>0,5</sup>. Это свидетельствует о бимолекулярном обрыве цепей и общем радикальном характере процесса. Начальная скорость полимеризации подчиняется уравнению:

$$w = 15,3 \cdot 10^{-3} [\text{ТАМ}]^{0,5}$$

Скорость полимеризации ВА в присутствии ТАМ в несколько раз выше, чем в присутствии обычных радикальных инициаторов. Так, если 0,5 · 10<sup>-3</sup> моля перекиси бензоила на 1 моль ВА вызывает в сравнимых условиях полимеризацию с конверсией 11,7% в час [6], то ТАМ в значительно меньшем количестве приводит к такой же конверсии уже за 10 мин.

Более того, скорость полимеризации ВА превышает соответствующие величины для метилметакрилата и стирола при их полимеризации в присутствии ТАМ [7, 8] (в моль·л<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>):

$$w = 0,5 \cdot 10^{-3} [\text{ТАМ}]^{0,5} \text{ (метилметакрилат, } 70^\circ\text{)}$$

$$w = 2,14 \cdot 10^{-3} [\text{ТАМ}]^{0,5} \text{ (стирол, } 80^\circ\text{)}$$

На рис. 2 показано изменение коэффициента полимеризации ВА в зависимости от скорости полимеризации при концентрациях ТАМ от 0,007 до 0,017 моль/л. Вычисленное отношение констант элементарных реакций

роста и обрыва цепей, равное  $k_p / k_o^{0.5} = 13 \cdot 10^{-2}$ , существенно отличается от значения, полученного в присутствии обычных радикальных инициаторов ( $k_p / k_o^{0.5} = 27 \cdot 10^{-2}$  [8]).

Одновременно с этим появляется не характерная для ВА величина соотношения между константой реакции передачи через мономер  $k_m$  и константой роста  $k_m / k_p = 0,25 \cdot 10^{-4}$ .

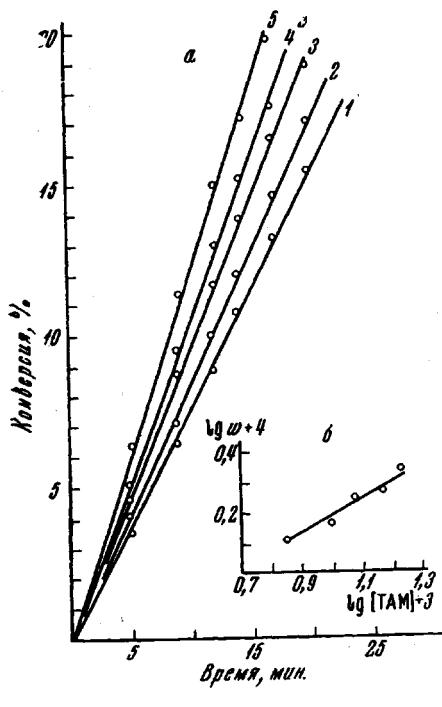


Рис. 1

Рис. 1. а — Зависимость конверсии ВА от продолжительности реакции при 55° и [ТАМ] (моль/л):  
1 — 0,007; 2 — 0,010; 3 — 0,012; 4 — 0,015; 5 — 0,017

б — Зависимость логарифма скорости полимеризации ВА от логарифма [ТАМ] при 55°

Рис. 2. Зависимость  $1/P$  от  $w/[M]^2$  при полимеризации ВА в присутствии ТАМ при 55°

Проведение реакции полимеризации в присутствии ТАМ позволяет получать малоразветвленный поливинилацетат с высоким молекулярным весом ( $\sim 200\,000$ ).

Общая энергия активации процесса, вычисленная на основании изменения скоростей реакции при 50—60°, составляет 28,5 ккал/моль.

Значение предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса  $A = 8,95 \cdot 10^{15}$  отличается от соответствующей величины, полученной при обычном радикальном инициировании процесса ( $A = 2,1 \cdot 10^{11}$  [10]).

Экспериментальные данные о полимеризации и сополимеризации ВА в присутствии ТАМ свидетельствуют о существенном повышении активности ВА.

В связи с этим интересно было проследить влияние ТАМ на структуру молекулы ВА по колебательным спектрам, полученным на спектрофотометрах ИКС-14 и ИКС-22. Нами обнаружено, что интегральная интенсивность  $C=O$  колебаний ( $1775\text{ cm}^{-1}$ ) уменьшается в 1,5 раза при введении ТАМ в ВА (молекулярное соотношение ВА : ТАМ = 4 : 1) без существенного изменения частоты поглощения. Вместе с тем, интенсивность полосы  $C=C$  ( $980\text{ cm}^{-1}$ ) не изменяется. Известно [11], что ТАМ может вза-

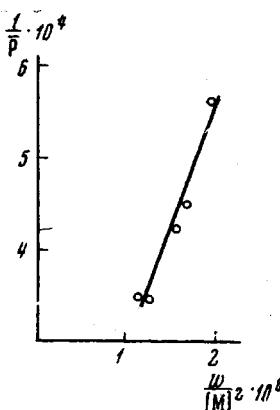


Рис. 2

имодействовать с соединениями, содержащими C=C-связь, с образованием промежуточного семикоординационного состояния марганца. Однако молекула ВА имеет наибольшую электронную плотность по связи C=O, а связь C=C обеднена электронами ( $e = -0,026$ ). Уменьшение интенсивности C=O колебаний связано с межмолекулярным взаимодействием ВА и ТАМ, приводящим к уменьшению электронной плотности связи C=O и увеличению активности ВА.

Наши исследования подтверждают, что стадией, предшествующей инициированию, является образование комплекса ТАМ с ВА, который постепенно распадается, генерируя радикалы, инициирующие реакцию полимеризации ВА. Однако координация молекул ВА происходит на всем протяжении реакции, обеспечивая ход процесса, отличающийся от обычного-радикального. В связи с этим процесс полимеризации ВА в присутствии ТАМ может быть назван координационно-радикальным.

### Выводы

1. Скорость полимеризации винилацетата (ВА) в присутствии триапетиалацетоната марганца (ТАМ) подчиняется уравнению  $w = 15,3 \cdot 10^{-3} [ТАМ]^{0,5}$ , что свидетельствует о радикальном механизме инициирования.
2. Отношения констант скоростей элементарных актов реакции полимеризации ВА  $k_p / k_o^{0,5} = 13 \cdot 10^{-2}$  и  $k_m / k_p = 0,25 \cdot 10^{-4}$  существенно отличаются от соответствующих величин, наблюдающихся при обычном радикальном инициировании процесса.
3. Колебательные спектры растворов ТАМ в ВА свидетельствуют о комплексообразовании ВА и ТАМ, приводящем к изменению электронной структуры молекулы ВА и повышению ее активности в реакции полимеризации.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
4 XI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Т. А. Няппи, Высокомолек. соед., А10, 1806, 1968.
2. E. G. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, C. Berding, Angew. Chemie, 77, 322, 1965.
3. G. H. Cartledge, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4416, 1951.
4. Н. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
5. К. З. Фаттахов, Э. С. Писаренко, Л. Н. Веркотина, Коллоидн. ж., 18, 101, 1956.
6. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Мир», ч. 1, 1965.
7. C. H. Bamford, D. I. Lind, Chem. and Ind., 38, 1627, 1965.
8. C. H. Bamford, D. I. Lind, Proc. Roy. Soc., A302, 145, 1968.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
10. Т. Цурута, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
11. Д. Итакура, Х. Танака, Х. Ито, Коге кагаку дзасси, 70, 1227, 1967.