

УДК 541.64 : 678.744

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ  
ТРИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА И СПИРТОВ**

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

Винилацетат легко полимеризуется по радикальному механизму под влиянием триацетилацетоната марганца [1], и высокая скорость процесса достигается уже при 40—60°. Известно, что хелатные комплексы металлов переменной валентности часто используют для инициирования полимеризации мономеров в сочетании с различными органическими и неорганическими соединениями [2]. Так было обнаружено [3], что добавление к триацетилацетонату марганца небольших количеств спиртов различного строения приводит к значительному возрастанию скорости полимеризации и делает возможным проведение процесса при низких температурах.

**Кинетические параметры полимеризации винилацетата  
в присутствии ТАМ и спиртов**

Тем- пе- ра- тура, °C	Концен- трация ТАМ, моль/л	Спирт	Концентра- ция спирта, моль/л	$w \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$k$ , сек <sup>-1</sup> *
20	0,010	Метиловый	0,020	3,20	2,37
	0,010		0,100	7,32	
30	0,010		0,020	5,93	4,43
	0,010		0,100	14,15	
30	0,010		0,050	9,78	4,25
	0,015		0,050	11,27	
40	0,010		0,100	22,30	7,06
20	0,010	Этиленхлор- гидрин	0,020	1,78	1,29
	0,010		0,050	2,96	
20	0,010		0,010	1,29	1,38
	0,017		0,010	1,98	
30	0,010	Изоамило- вый	0,010	1,02	1,07
	0,010		0,070	2,82	
30	0,012		0,050	2,70	1,07
	0,015		0,050	2,92	
40	0,010	Изобутило- вый	0,050	11,00	5,28
	0,010		0,100	17,15	
40	0,007		0,050	9,84	4,88
	0,015		0,050	12,95	
40	0,010	<i>n</i> -Бутило- вый	0,050	10,83	4,94
60	0,012	Трет.бути- ловый	0,050	3,55	1,64

$$* k = \frac{w}{[ТАМ]^{0,5} [\text{спирт}]^{0,5}}$$

Настоящее исследование посвящено установлению основных кинетических закономерностей и механизма полимеризации винилацетата под влиянием триацетилацетоната марганца (ТАМ) и спиртов.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Очистку винилацетата производили по [1, 4]. Очистку и обезвоживание спиртов осуществляли стандартными методами [6]. В работе были использованы следующие спирты: метиловый (МС), *n*-бутиловый (НБС), изобутиловый (ИБС), трет.бутиловый (ТБС), изоамиловый (ИАС) и этиленхлоридрий (ЭХГ).

**Кинетику полимеризации винилацетата изучали с помощью дилатометров.** В связи с тем, что ТАМ инертен по отношению к кислороду в обычных условиях, применяли дилатометры простой конструкции, состоящие из сосуда объемом 7–10 мл и градуированной капиллярной трубки с ценой деления 0,01–

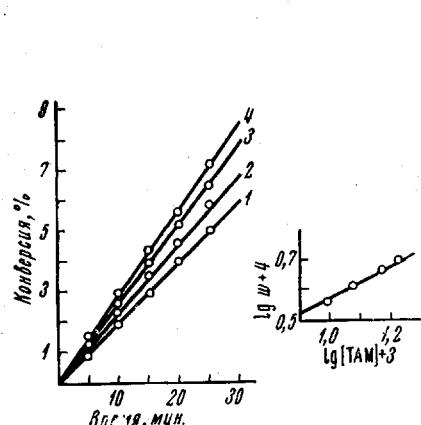


Рис. 1. Зависимость конверсии винилацетата от времени полимеризации при 20° в присутствии этиленхлоридрина (0,01 моль/л).

Концентрация ТАМ, моль/л: 1 – 0,007; 2 – 0,010; 3 – 0,012; 4 – 0,017

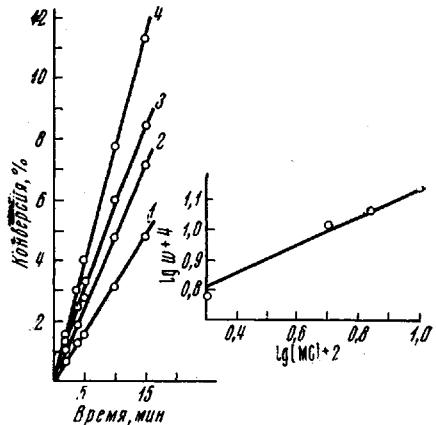


Рис. 2. Зависимость конверсии винилацетата от времени полимеризации при 30° в присутствии ТАМ (0,01 моль/л) и различных количеств метилового спирта, моль/л:

1 – 0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,07; 4 – 0,10

0,02 мл. Заполнение дилатометров реакционной смесью производили на воздухе, дегазацию и продувку смеси аргоном осуществляли при замораживании жидким азотом с последующим оттаиванием смеси. Операцию повторяли 5–6 раз, после чего дилатометры запаивали под аргоном. Полимеризацию проводили в жидкостных термостатах с заданной постоянной температурой.

### Обсуждение результатов

Кинетику полимеризации винилацетата изучали при 20–50° в присутствии ТАМ и различных спиртов. Данные таблицы показывают, что скорость процесса растет при увеличении концентрации ТАМ, спиртов и температуры реакции.

При постоянном количестве спирта скорость полимеризации линейно зависит от концентрации ТАМ в степени 0,5 (рис. 1), что свидетельствует о сохранении общего радикального механизма процесса. Кинетический порядок реакции по спирту также равен 0,5 в исследованных пределах концентраций (0,01–0,10 моль/л) при постоянном количестве ТАМ в смеси (рис. 2). Следовательно, спирты, добавляемые к ТАМ в минимальных количествах, принимают активное участие в полимеризации винилацетата и не являются только средой, облегчающей гомолитический распад ТАМ.

Наибольшая скорость полимеризации была получена при использовании в качестве модифицирующей добавки метилового спирта.

Общее кинетическое уравнение полимеризации винилацетата в присутствии ТАМ и спиртов (при концентрации их 0,01—0,10 моль/л) может быть представлено в виде  $w = k[\text{ТАМ}]^{0.5}[\text{спирт}]^{0.5}$ , где  $w$  — скорость полимеризации, моль/л·сек;  $k$  — константа скорости реакции в массе,  $\text{сек}^{-1}$ ; [ТАМ] и [спирт] — концентрации ТАМ и спирта соответственно.

Общая энергия активации полимеризации винилацетата в присутствии ТАМ и спиртов является более низкой по сравнению с величиной  $E_{\text{общ}}$ , полученной при полимеризации винилацетата с ТАМ без добавок ( $E_{\text{общ}} = 23,0 \text{ ккал/моль}$  [1]). Кроме того, энергия активации зависит от природы используемого спирта. Наименьшее значение  $E_{\text{общ}} = 8,1 \text{ ккал/моль}$  получено для системы, содержащей метанол. Низкие значения энергии активации позволяют предположить окислительно-восстановительный механизм полимеризации в присутствии ТАМ и спиртов.  $E_{\text{общ}}$  и энергия активации инициирования  $E_{\text{ин}}$ \* полимеризации винилацетата в присутствии ТАМ и спиртов приведены ниже

Спирт	МС	ЭХГ	НБС	ИБС	ИАС
$E_{\text{общ}}, \text{ккал/моль}$	8,1	9,1	13,2	13,7	16,5
$E_{\text{ин}}, \text{ккал/моль}$	1,6	3,6	12,8	12,8	18,4

Вероятно, спирты оказывают влияние в основном на стадию инициирования полимеризации. Для выяснения взаимодействия спиртов с ТАМ проводили исследования ИК-спектров. Во всех опытах количество спирта составляло 0,05—0,10 моль/л, что обеспечивало отсутствие спиртовых ассоциатов в растворе.

Как показано на рис. 3, при слиянии растворов ТАМ и метанола в спектре последнего наблюдается появление новой полосы в области  $3540 \text{ см}^{-1}$  соответствующей водородной связи спирта. При увеличении концентрации ТАМ в растворе интенсивность полосы, соответствующей мономерной форме спиртового гидроксила ( $3620 \text{ см}^{-1}$ ), убывает, а интенсивность полосы связанный гидроксильной группы ( $3540 \text{ см}^{-1}$ ) возрастает. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах других спиртов, причем степень изменения соотношения полос мономерной и Н-связанной форм спирта зависит от природы спирта.

Рис. 3. ИК-спектры растворов метилового спирта в  $\text{CCl}_4$  (0,05 моль/л) в присутствии ТАМ при мольном соотношении МС : ТАМ:

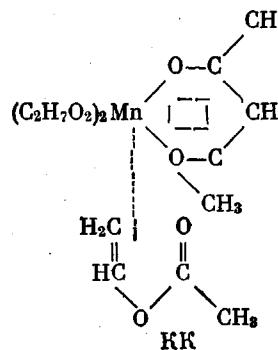
1 — чистый метанол; 2 — 1 : 0,5;  
3 — 1 : 1; 4 — 1 : 3; 5 — 1 : 5

мономерной форме спиртового гидроксила ( $3620 \text{ см}^{-1}$ ), убывает, а интенсивность полосы связанный гидроксильной группы ( $3540 \text{ см}^{-1}$ ) возрастает. Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах других спиртов, причем степень изменения соотношения полос мономерной и Н-связанной форм спирта зависит от природы спирта.

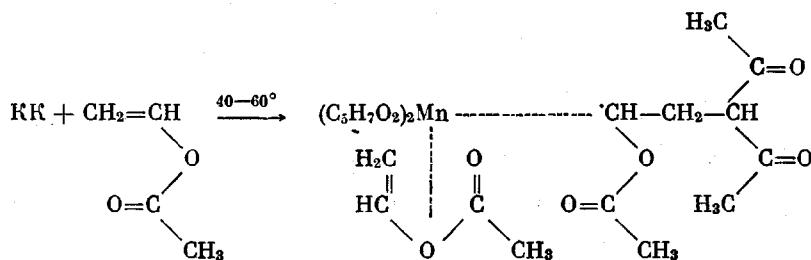
Ранее было показано, что винилацетат взаимодействует с ТАМ, облегчая гомолитический распад последнего [1, 4]. В переходном состоянии координационное число Mn может быть выше, чем это вытекает из его валентного состояния [7]. Поскольку молекула винилацетата имеет повышенную электронную плотность в двух местах, по карбонильной и винильной связям, можно представить следующее строе-

\* Значения  $E_{\text{ин}}$  были вычислены по уравнению  $E_{\text{ин}} = 2[E_{\text{общ}} - (E_p - 1/2E_0)]$  при условии  $E_p - 1/2E_0 = 7,3 \text{ ккал/моль}$  для полимеризации винилацетата в присутствии ТАМ.

ние комплекса ТАМ с мономером (КК — катализитический комплекс):



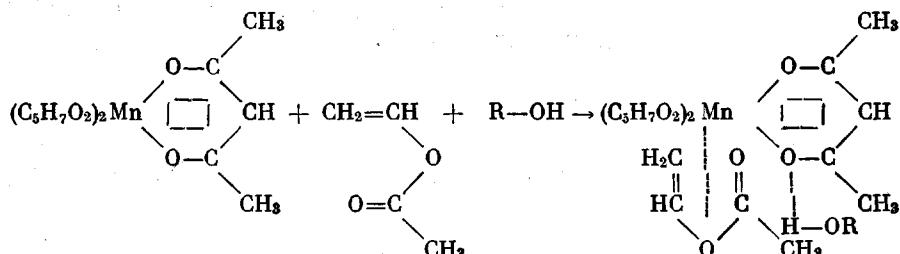
Распад КК происходит при нагревании ( $40-60^\circ$ ) с образованием ацетилацетонового радикала, взаимодействующего с винилацетатом по схеме



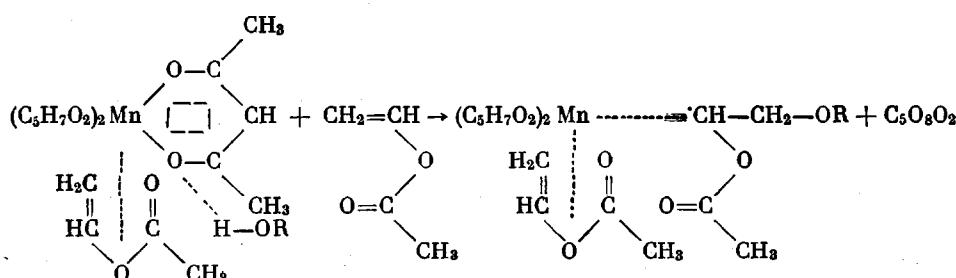
В тройной системе ТАМ — спирт — винилацетат взаимодействие между компонентами происходит при более низкой температуре ( $20-40^\circ$  и ниже). Этому, возможно, способствует ослабление связей ацетилацетонового лиганда вследствие образования водородной связи между спиртом и лигандом ТАМ.

На основании экспериментальных данных может быть представлена следующая схема инициирования полимеризации винилацетата в присутствии ТАМ и спиртов.

#### Образование комплекса



Распад комплекса с одновременным инициированием радикалом RO<sup>•</sup>



Предложенная схема предусматривает вхождение спиртового остатка в полимерную цепь и образование в результате реакции молекулы ацетил-ацетона. Действительно, при проведении процесса в присутствии меченого метилового спирта  $C^{14}H_3OH$  был получен поливинилацетат, обладающий заметной радиоактивностью \*.

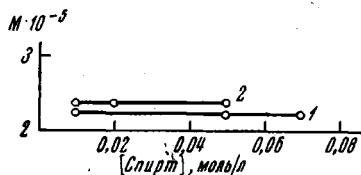


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса поливинилацетата от концентрации метилового спирта (1) и этиленхлоргидрина (2) при  $20^\circ$  и концентрации ТАМ 0,01 моль/л

Каталитические количества спирта, вызывающие резкое повышение скорости полимеризации винилацетата в присутствии ТАМ, не оказывают влияния на молекулярный вес полимера, который остается постоянным в исследованных пределах концентраций спирта (рис. 4). Таким образом, справедливо предположение о том, что влияние спирта связано с образованием и распадом исходного инициирующего комплекса и проявляется оно на стадии иницирования.

При рассмотрении влияния алифатических спиртов, содержащих заместители при гидроксильной группе, обладающие различным индуктивным эффектом, была обнаружена применимость принципа линейности свободных энергий. Данная реакционная серия подчиняется уравнению

$$\lg \frac{k}{k_0} = +1,45 \sigma^*,$$

где  $k$  и  $k_0$  — константы скоростей реакции полимеризации в присутствии различных спиртов и метилового спирта соответственно;  $\sigma^*$  — индуктивная константа заместителя Тафта.

Коэффициент корреляции  $r$ , рассчитанный по методу наименьших квадратов, оказался равным 0,96 и свидетельствует об удовлетворительной корреляции данной реакционной серии. Абсолютная величина реакционной константы ( $\rho = +1,45$ ) довольно высока, что связано с чувствительностью реакции к индуктивному влиянию заместителей. Подобные величины характеризуют малую полярность переходного состояния и наблюдаются обычно для гомолитических реакций.

### Выводы

1. Полимеризация винилацетата в присутствии триацетилацетоната марганца (ТАМ) значительно ускоряется спиртами, протекает при  $20-40^\circ$  по радикальному механизму и описывается кинетическим уравнением

$$w = k \cdot [ТАМ]^{0,5} [\text{спирт}]^{0,5}$$

2. Установлено, что с уменьшением длины алкильной части спирта увеличивается скорость процесса и понижается его энергия активации (до 8,1 ккал/моль). Показано, что зависимость скорости процесса от строения спирта связана с индуктивным влиянием радикалов в молекуле спирта и характеризуется уравнением

$$\lg (k / k_0) = +1,45 \sigma^*$$

3. Предложена схема реакции инициирования полимеризации винилацетата в присутствии ТАМ и спиртов, включающая на первой стадии

\* Авторы выражают благодарность А. П. Мусакину за консультацию и помочь в проведении опытов с  $C^{14}H_3OH$ .

образование трехкомпонентного комплекса ТАМ — спирт — винилацетат, а на второй стадии — его распад с образованием активного радикала, вызывающего рост цепи.

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
1 XII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., Б11, 844, 1969.
2. E. G. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, C. Berding, Angew. Chemie, 77, 322, 1965.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, М. Э. Розенберг, В. В. Громов, Авт. свид. СССР, 231802, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 36, 87.
4. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Т. А. Няппи, Высокомолек. соед., А10, 1806, 1968.
5. G. H. Cartledge, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4416, 1951.
6. Препартивная органическая химия, Госхимиздат, 1959.
7. Д. Итакура, Л. Танака, Х. Ито, Когэ кагаку дзасси, 70, 1297, 1967.

#### THE POLYMERIZATION OF VINYLACETATE IN THE PRESENCE OF MANGANESE TRIACETYLACETONATE AND ALCOHOLS

*A. F. Nikolaev, K. V. Belgorodskaya, N. I. Duvakina,*

*E. D. Andrejeva*

#### Summary

The polymerization of vinylacetate (VA) in the presence of manganese triacetylacetone (MTA) and alcohols takes place by a radical mechanism. The polymerization occurs quickly at low temperature ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ). An equation was derived which connects the polymerization rate constants with the induction strength of the aliphatic group attached to the alcohol's hydroxyl group. A mechanism of polymer initiation including the formation of a MTA — VA — alcohol complex was suggested on the basis of kinetic data, and by correlating them with IR-spectra.