

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Salle, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Bull. Soc. chim. France, 1968, N 8, 3378.
2. J. Derkosch, Monatsh. Chemie, 92, 361, 1961.
3. В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, В. М. Светличный. Высокомолек. соед., Б11, 280, 1969.
4. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
5. L. W. Frost, J. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., C8, 1039, 1964.
6. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
7. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964, стр. 142.

УДК 541.64:547(257.1+391)

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ВИНИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИАЦЕТИЛАЦЕТОНАТТРИФТОРАЦЕТАТА МАРГАНЦА(III)

*А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, В. Г. Шибалович,  
Г. П. Старевская*

Многие хелатные комплексы металлов переменной валентности являются инициаторами полимеризации и сополимеризации ненасыщенных соединений. Применение их вместе с различными активными добавками позволяет ускорить распад металлохелатов с образованием свободных радикалов и понизить температурные пределы их использования [1, 2]. Нами было установлено, что использование ацетилацетоната марганца (III) и карбоновых кислот дает возможность получить новые металлохелаты со смешанными лигандами общей формулы  $Mn(C_5H_7O_2)_2OCOR$  (III).

Диацетилацетонатмонокарбоксилаты марганца(III) оказались высокоэффективными инициаторами процессов полимеризации и сополимеризации.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей процессов полимеризации метилметакрилата (ММА) и винилацетата (ВА) в присутствии наиболее эффективного диацетилацетонаттрифторацетата марганца (III) (ДААФ).

#### Экспериментальная часть

ММА очищали от ингибитора обычным способом, сушили над цеолитами марки 4А и дважды перегоняли над форполимером. Для работы использовали фракцию с т. кип. 101°,  $n_D^{20}$  1,4160.

ВА после очистки [3] имел т. кип. 73°,  $n_D^{20}$  1,3958. Чистоту мономеров контролировали хроматографически.

Триацетилацетонат марганца (ТАМ) был синтезирован и очищен по методике [4].

Трифторуксусную кислоту марки ч. перед употреблением перегоняли, т. кип. 72,3°,  $n_D^{20}$  1,2850.

ДААФ получали смешением эквимолекулярных количеств ТАМ и  $CF_3COOH$  в бензоле при 20°. После отделения осадка, тщательной его промывки бензолом и сушки в вакууме элементарный анализ осадка зеленого цвета соответствовал теоретически рассчитанному —  $MnC_{12}H_{14}O_8F_3$ .

Найдено, %: Mn 14,9; C 39,3; H 3,95; F 16,2. Вычислено, %: Mn 15,0; C 39,4; H 3,82; F 15,8.

ДААФ может быть приготовлен непосредственно в реакционной среде путем последовательного введения ТАМ и  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Все работы проводили на свежеприготовленном ДААФ. Из-за ограниченной растворимости инициатора в мономерах концентрация его не превышала  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Кинетику полимеризации мономеров изучали гравиметрическим и dilatометрическим методами в массе в атмосфере аргона по методике [3]. Молекулярный вес полимеров определяли по вискозиметрическим данным в ацетоне при  $25^\circ$ , используя формулы  $[\eta] = 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,7}$  для ММА [5];  $[\eta] = 2,14 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,88}$  для ВА [6].

### Результаты и их обсуждение

Предварительные опыты по полимеризации ММА и ВА в присутствии ДААФ показали, что скорость процесса практически не зависит от метода получения инициатора: на рис. 1 показаны сравнительные данные по полимеризации ММА и ВА, полученные при использовании ранее приго-

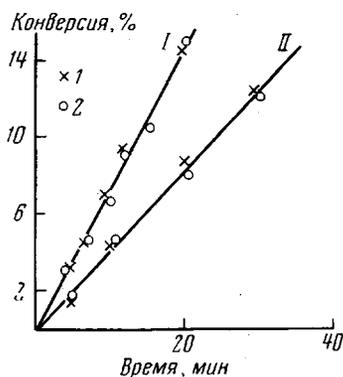


Рис. 1

Рис. 1. Сравнительная скорость полимеризации ВА (I) и ММА (II) в зависимости от метода получения инициатора ( $0,0013$  моль/л) при  $60^\circ$ : I — ТАМ +  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ; 2 — ДААФ

Рис. 2. Кривые конверсия — время при  $60^\circ$  для ММА (а) и ВА (б):

Содержание ДААФ (моль/л): 1 —  $0,013$ ; 2 —  $0,008$ ; 3 —  $0,0056$ ; 4 —  $0,0027$ ; 5 —  $0,0013$ ; 6 —  $0,0006$ ; 7 —  $0,00030$

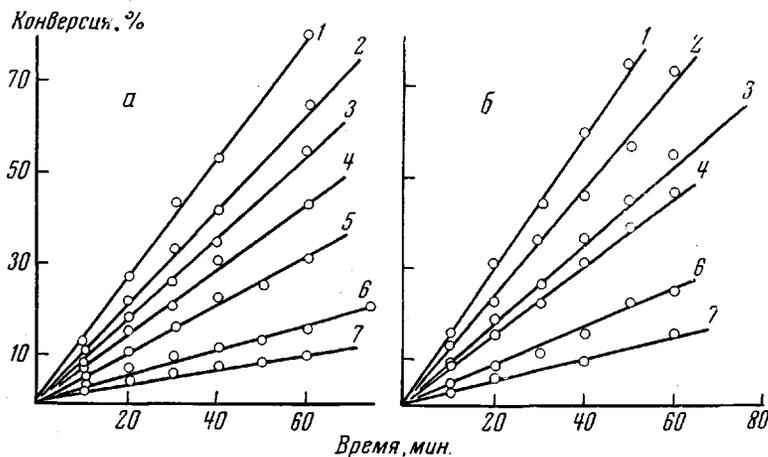


Рис. 2

товленного ДААФ и инициатора, полученного непосредственно в реакционной среде при добавлении ТАМ и  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Кинетические кривые конверсия — время (рис. 2), полученные при полимеризации ММА и ВА в присутствии различных концентраций ДААФ, свидетельствуют об эффективности процессов. Возможность проведения процессов с достаточно высокой скоростью уже при низких концентрациях инициатора ( $2,7 \cdot 10^{-4}$ — $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и отсутствие гель-эффекта, столь характерного при использовании широко распространенных инициаторов перекиси

бензоила (ПБ), динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), является отличительной особенностью данных процессов.

Логарифмическая линейная зависимость скорости полимеризации ММА и ВА от концентрации инициатора (0,0027—0,00027 моль/л) при постоянной концентрации мономеров при 60° (рис. 3) позволила рассчитать порядок реакции по инициатору, который оказался равным 0,5 для обеих систем. Это указывает на бимолекулярный обрыв цепей и общий радикальный характер процесса. Логарифмическая зависимость между скоростью полимеризации и концентрацией мономеров в области 9,4—6,0 моль/л в бензоле при 60° (рис. 4) для ММА дает порядок, равный 1,5 и для ВА — 2,8. Известно, что при полимеризации данных мономеров в присутствии обычных инициаторов радикальной полимеризации в бензоле скорость процесса пропорциональна концентрации ММА в первой

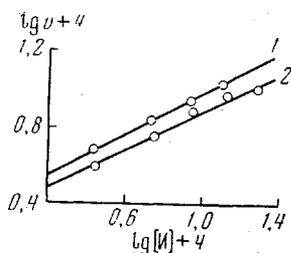


Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ВА (1) и ММА (2) от концентрации ДААФ при 60°

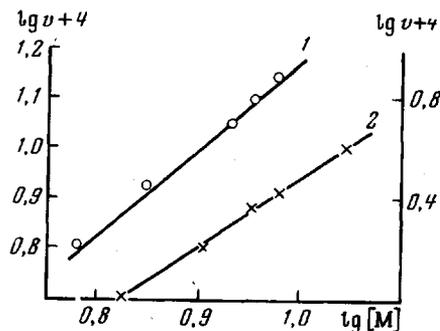


Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации ВА (1) и ММА (2) от концентрации мономера при 60°, [ДААФ] = 0,0013 моль/л

степени и концентрации ВА во второй степени [7]. В последнем случае указывается на решающее влияние малоактивных радикалов, образующихся в результате передачи цепи на бензол, усложняющее кинетические зависимости полимеризации ВА. В наблюдаемом нами случае, видимо, имеет место подобный эффект, но усиленный взаимодействием мономеров с ДААФ с образованием комплексов различной устойчивости. Использование этилацетата в качестве разбавителя при полимеризации указанных мономеров в присутствии ДААФ также оказалось невозможным вследствие ускорения процесса полимеризации, связанного с влиянием эфира на распад инициатора. Таким образом, экспериментальные результаты позволяют представить общее уравнение скорости процесса при 60° в следующем виде:

$$v = 9,3 \cdot 10^{-4} [\text{ДААФ}]^{0,5} [\text{ММА}]^{1,5} \quad (1)$$

$$v = 9,0 \cdot 10^{-5} [\text{ДААФ}]^{0,5} [\text{ВА}]^{2,8} \quad (2)$$

Суммарная энергия активации процессов полимеризации, вычисленная на основании измерения скоростей при 40—60°, составляет 12,5 ккал/моль для ММА и 10 ккал/моль для ВА, что существенно ниже соответствующих величин, полученных при использовании ацетилацетоната Mn (III) [3] и обычных радикальных инициаторов [8] и указывает на протекание окислительно-восстановительной реакции (Mn (III) → Mn(II)).

С увеличением концентрации инициатора наблюдается значительное уменьшение молекулярного веса. Например, для ММА при 60° с уменьшением концентрации ДААФ от  $2,7 \cdot 10^{-2}$  до  $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л молекулярный вес полимера изменяется от 110 000 до 240 000. Это может указывать как на обычное влияние концентрации инициатора на молекулярный вес

полимера, так и на участие инициатора в передаче цепи. Последнее должно быть более заметно при полимеризации ВА, образующего активный растущий полимерный радикал. В связи с этим для определения кинетических констант полимеризации было использовано основное уравнение радикальной полимеризации

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{(1 + \lambda)}{2} \frac{k_0}{k_p^2} \frac{v_0}{[M]^2} + C_m + C_i \frac{[I]}{[M]}, \quad (3)$$

где  $C_m$  и  $C_i$  — константы передачи цепи через мономер и инициатор;  $[M]$ ,  $[I]$  — концентрации мономера и инициатора;  $v_0$  — общая скорость процесса;  $\lambda$  — доля реакции обрыва диспропорционированием;  $k_0$  и  $k_p$  — константы роста и обрыва цепи. Зависимость  $1/\bar{P}$  от  $v/[M]^2$  (рис. 5) в об-

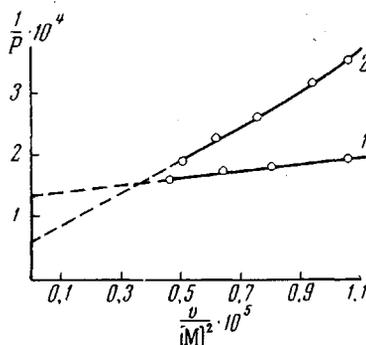


Рис. 5. Зависимость  $1/\bar{P}$  от  $v/[M]^2$  при полимеризации ВА (1) и ММА (2) при  $60^\circ$

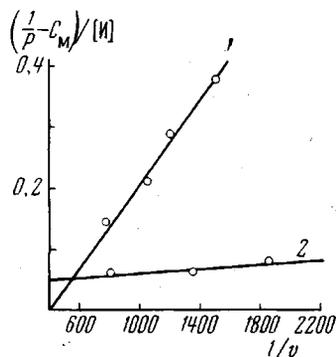


Рис. 6. Определение константы передачи цепи на ДААФ при полимеризации ВА (1) и ММА (2) при  $60^\circ$

ласти концентраций ДААФ, равной  $0,0027 + 0,00027$  моль/л, выражается прямой линией, отсекающей отрезок на оси ординат, равный  $C_m$ .

Для ММА при  $60^\circ$   $C_m = 0,6 \cdot 10^{-4}$  и для ВА —  $1,4 \cdot 10^{-4}$ . Эти величины находятся в соответствии с литературными данными [8] для указанных мономеров в пределах погрешности опыта.

Константу передачи цепи на инициатор определяли с помощью преобразованного уравнения Майо [9]

$$\frac{\frac{1}{\bar{P}} - C_m}{[I]} = \frac{C_i}{[M]} + k_i \frac{[M]}{v_0}, \quad (4)$$

где  $k_i$  — константа скорости реакции иницирования. Графическая зависимость левой части уравнения (4) от  $1/v_0$  представляет собой прямую линию, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный  $C_i$  (рис. 6). В случае ВА  $C_i = 0,05$ , в случае ММА  $C_i = 0,01$  при  $60^\circ$ .

Данные зависимости  $1/\bar{P}$  от  $v/[M]^2$  с учетом передачи цепи на инициатор позволяют определить отношение констант элементарных реакций роста и обрыва цепей. Используя данные, полученные Шульцем с сотр. [10] относительно доли реакции обрыва диспропорционированием при полимеризации ММА при разных температурах, находим истинные значения  $k_p/k_0^{1/2}$ . Для ВА данные о температурном ходе  $\lambda$  в литературе отсутствуют, однако известно, что при  $60$  и  $90^\circ$  обрыв идет преимущественно через диспропорционирование [11], поэтому принимали  $\lambda = 1$ . Вычисленные отношения  $k_p/k_0^{1/2}$  для исходных мономеров возрастают в порядке, отвечающем изменению реакционной способности соответствующих макрорадикалов и несколько выше литературных данных этих величин

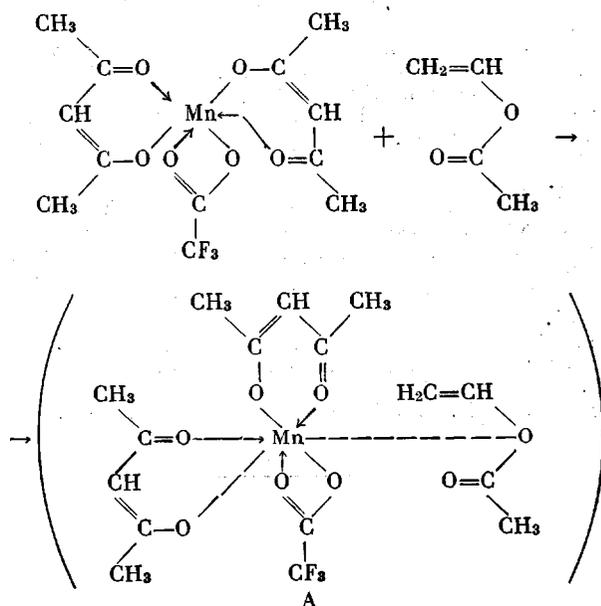
**Кинетические параметры процессов полимеризации ММА и ВА  
в присутствии ДААФ**

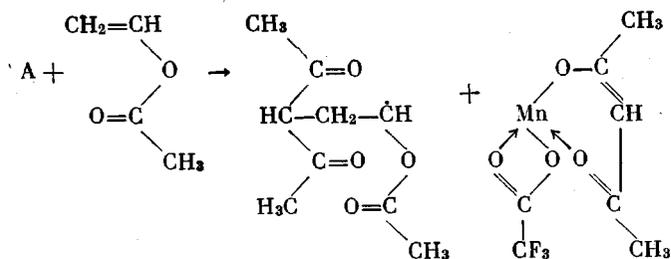
Моно- мер	Инициа- тор	Темпе- рату- ра, °C	$k_p/k_o^{1/2}$	$C_M \cdot 10^4$	$C_{II}$	$E_{общ.}$ ккал/моль	$E_p - 1/2 E_o$ ккал/моль	$E_{II}$ ккал/моль	Литера- тура	
ВА	ДААФ	70	0,51	1,9	0,07	10	4,6	11		
		60	0,46	1,4	0,05					
		50	0,33	1,0	—					
	ТАМ	55	0,13—0,18	0,25	—	23	7,3	31,2		[3]
		50	0,275	1,38	0,05	20	4,2	30		[8]
60	0,3—0,33	1,9	—	20	5,5	30	[8]			
ММА	ДААФ	60	0,16	0,6	0,01	12,5	5,45	14		
		50	0,13	0,4	—					
		40	0,12	0,1	—					
	ТАМ	80	0,17	—	—	17,7	—	26,2		[12]
		60	0,106	0,1	—	20	4,5	30		[8]
	60	0,086	—	—	20	4,5	30	[8]		

при полимеризации мономеров в присутствии обычных радикальных инициаторов. Температурная зависимость  $k_p/k_o^{1/2}$  в аррениусовых координатах позволяет определить  $E_p - 1/2 E_o$ . Энергия активации процесса инициирования, рассчитанная из уравнения  $E_{общ} = 1/2 E_{II} + (E_p - 1/2 E_o)$  для ММА составляет 14, для ВА — 11 ккал/моль (таблица).

Таким образом, результаты исследований процессов полимеризации ММА и ВА в присутствии ДААФ позволяют сделать заключение, что замена одного ацетилацетонатного лиганда на кислотный в ТАМ приводит к получению высокоэффективного инициатора. Это, видимо, связано с изменением характера связи в комплексе и пространственной конфигурации последнего.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что стадия инициирования является определяющей в общей скорости реакции, и природа мономера заметно влияет на величину энергии активации реакции инициирования. Данные исследования дают основание предположить следующий механизм инициирования с участием мономеров и ДААФ через образование координационного комплекса переходом  $Mn III \rightarrow Mn II$  по следующей схеме:





Более полярная связь кислотного лиганда с марганцем и координационная связь марганца с мономером облегчают гомолитический разрыв ковалентной связи ацетилацетонатного лиганда с марганцем с образованием ацетилацетонатного радикала, который вызывает реакцию полимеризации. Реакция передачи цепи на инициатор осуществляется, по-видимому, за счет отрыва подвижного водорода у третичного атома углерода в ацетилацетонатном лиганде.

### Выводы

1. Впервые изучена полимеризация винилацетата (ВА) и метилметакрилата (ММА) в присутствии диацетилацетонаттрифторацетата марганца III, показавшая, что процесс протекает с большой скоростью, с малой энергией активации, без гель-эффекта и подчиняется закономерностям механизма радикальной полимеризации.

2. Показано, что определяющей стадией в общей скорости реакций полимеризации ВА и ММА является стадия иницирования.

3. Предложена кинетическая схема, согласующаяся с установленными кинетическими зависимостями.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
22 VI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, М. Э. Розенберг, В. В. Громов, Авт. свид. 231802, 1969, Бюлл. изобретений, 1969, № 36, 87.
2. Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 794, 1969.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед. Б11, 844, 1969.
4. R. G. Charles, Inorganic Synthesis, v. VII, 1963, p. 183.
5. А. Н. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 177.
6. V. Funt, W. Pasika, Canad. J. Chem., 38, 1815, 1960; Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, 1, 239, 1965.
7. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука» 1959, стр. 116.
8. F. R. Mayo, M. S. Matheson, R. H. Gregg, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1691, 1951.
9. G. Schulz, G. Henrici-Olike, S. Olike, J. Phys. Chem., 37, 1, 1961.
10. В. В. Мазурек, В. Г. Гасан-заде, Г. Т. Нестерчук, Высокомолек. соед. 6, 1435, 1964.
11. C. H. Bamford, D. J. Lind, Proc. Roy. Soc. A302, 145, 1968.