

УДК 541.64:547.315.2

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
АЦЕТОКСИАЛКАДИЕНОВ**

Г. М. Томашевская, К. А. Макаров, А. Ф. Николаев

Среди высокомолекулярных соединений все большую роль приобретают полимеры на основе диеновых мономеров. Использование этих мономеров в качестве основы для новых видов пластиков и модификации существующих требует количественного изучения их полимеризационной и сополимеризационной способности.

В данной работе сообщаются результаты изучения гомополимеризации ацетоксиалкадиенов и их сополимеризации со стиролом.

Экспериментальная часть

1-Ацетоксибутадиен-1,3 (1-АБ), 2-ацетоксибутадиен-1,3 (2-АБ), 2-ацетокси-3-метилбутадиен-1,3 (2-А-3-МБ) синтезировали по описанным методикам [1—3]. Стирол очищали обычными методами [4]. Чистоту используемых мономеров контролировали методом газожидкостной хроматографии.

Строение полимеров и сополимеров изучали методом ИК-спектроскопии и рассчитывали квантово-химически.

Результаты и их обсуждение

Во всех спектрах дважды переосажденных полимеров ацетоксиалкадиенов присутствуют полосы в области 1750 см^{-1} , соответствующие колебаниям C=O в ацетатной группе, и широкая полоса 1200 см^{-1} , характерная для колебания сложноэфирного кислорода, что указывает на присутствие в полимерах ацетоксигрупп.

Присутствие полос 1680 см^{-1} свидетельствует о наличии полосы поглощения в области 800 — 840 см^{-1} (колебания C=C -группы), и отсутствие полос 885 — 895 см^{-1} и 910 и 990 см^{-1} колебаний метиленовой группы позволяет предположить преимущественную полимеризацию 2-АБ и 2-А-3-МБ в положении 1-4.

Наличие в спектрах 1-АБ полосы 975 см^{-1} (колебание группы $\text{CH}=\text{CH}$) и отсутствие полос 910 и 990 см^{-1} (колебание метиленовой группы) позволяет предположить полимеризацию этого мономера в положении 1-4 и 4-3.

Кинетику полимеризации и сополимеризации изучали методом газожидкостной хроматографии. Были получены порядки скорости реакции гомополимеризации по мономеру (1) и инициатору (0,5), определены энергии активации гомополимеризации для каждого мономера и рассчитаны отношения констант $k_p / k_0^{1/2}$ (табл. 1). Для оценки реакционной способности мономеров были применены квантово-химические характеристики реакционности этих соединений. Для каждого из мономеров с помощью метода молекулярных орбит (приближение Хюккеля) на ЭВМ были определены энергетические уровни и полные энергии π-электронных систем. Энергии локализации E , характеризующие активность атомов, определяли как раз-

ность вычисленных значений энергий для начального и конечного состояния системы. Учитывая показанное ИК-спектрами строение цепей полимеров, оценивали реакционность 1-го L_1 и 4-го L_4 атома мономеров, 1-го и 4-го атома для радикалов и также 3-го атома для радикала 1-АБ. Все эти данные приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 прежде всего можно сделать вывод о месте присоединения мономеров к полимерному радикалу. Меньшее значение энергии локализации свидетельствует о большей активности атома [5]. Поэтому мономеры 2-АБ и 2-А-3-МБ будут, по-видимому, присоединяться к полимерному радикалу первым атомом, а 1-АБ — четвертым. Разумеется, эти выводы не носят абсолютного характера и только указывают на большую

Таблица 1

Кинетические константы гомополимеризации
ацетоксиалкадиенов

Мономер	$K \cdot 10^5, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_p / k_o^{1/2}$	$E, \text{ккал/моль}$
1-АБ	2,4	0,58	25,5
2-АБ	9,25	1,1	20,8
2-А-3-МБ	11,4	1,2	19,4

Примечание. K — общая константа скорости гомополимеризации, $k_p / k_o^{1/2}$ — отношение константы скорости роста цепи k_p к константе скорости обрыва k_o для элементарных актов процесса полимеризации.

Таблица 2

Энергия локализации мономеров и радикалов
ацетоксиалкадиенов на различных атомах

Мономер	L_1	L_4	L_1'	L_4'	L_3'
2-АБ	1,578	1,634	0,8	0,873	—
2-А-3-МБ	1,585	1,652	0,8	0,665	—
1-АБ	1,870	1,611	1,087	0,828	0,873

вероятность такого присоединения. В таком случае становится возможным определение активности соответствующих полимерных радикалов на основании известного строения полимерных цепей для исследуемых мономеров. 2-АБ и 2-А-3-МБ полимеризуются с построением цепи типа 1-4, поэтому активность их радикалов характеризуют энергию локализации 4-го атома. Для 1-АБ возможно построение цепи по типу 4-1 и 4-3, активность его радикалов характеризует величина энергии локализации 1-го L_1' и 3-го L_3' атомов. Величина L_1' больше, чем L_3' , следовательно, строение цепей 1-замещенного ацетоксибутадиена в положении 4-3 является наиболее вероятным.

В табл. 3 представлены значения энергии локализации для наиболее активного атома каждого мономера L_m и соответствующего атома образующегося радикала L_R . Здесь же приведены данные по энергии локализации для бутадиена, изопрена и хлоропрена [6].

Для характеристики процесса гомополимеризации следовало бы оперировать суммой $L_m + L_R$. Если ряд активности мономеров, построенный на основании суммы $L_m + L_R$, совпадает с рядом активности, построенным на основании значений только энергий локализации радикала L_R , т. е. активность мономера не вносит существенных изменений в скорость процесса, то можно говорить о соблюдении положения теории идеальной ра-

дикальной реакционности [6], т. е. об определяющей роли радикала в реакциях гомополимеризации. Именно такое совпадение наблюдается в основном для винильных мономеров. Однако применение этого положения к бутадиену, изопрену и хлоропрену не соответствует экспериментальным данным. Очевидно, усложнение структуры диеновых мономеров по сравнению с винильными приводит к увеличению роли мономеров в реакциях гомополимеризации. Необходимо поэтому для характеристики активности диеновых соединений в реакциях гомополимеризации рассматривать именно сумму $L_M + L_R$. В таком случае можно предвидеть большую активность ацетоксибутадиена по сравнению с бутадиеном и изопреном (табл. 3), что действительно подтверждается нашими (табл. 1) и литературными [6]

Таблица 3

Энергия локализации мономеров и радикалов некоторых алкадиенов для наиболее активных атомов

Мономер	L_M	L_R	$L_M + L_R$
1-АБ	1,611	0,873	2,486
2-АБ	1,578	0,873	2,452
2-А-3-МБ	1,585	0,865	2,450
Бутадиен	1,644	0,828	2,472
Изопрен	1,644	0,829	2,473
Хлоропрен	1,630	0,834	2,464

Таблица 4

Константы сополимеризации и опытные значения энергии локализации ацетоксиалкадиенов при сополимеризации со стиролом

M_1	M_2	r_1	r_2	L_M (опытная)
1-АБ	Стирол	1,55	0,35	1,638
2-АБ	"	2,50	0,30	1,602
2-А-3-МБ	"	1,90	0,45	1,630

экспериментальными данными. Таким образом, чем больше $L_M + L_R$, тем ниже скорость гомополимеризации. Ряд активности исследуемых мономеров, составленный на основании теоретического расчета (табл. 3), совпадает с рядом, составленным на основании кинетических данных (табл. 1) 2-А-3-МБ > 2-АБ > 1-АБ.

Методом газожидкостной хроматографии была изучена кинетика сополимеризации ацетоксиалкадиенов со стиролом. Константы сополимеризации, рассчитанные по универсальной программе на ЭВМ [7], приведены в табл. 4. Для индивидуальной характеристики активности ацетоксиалкадиенов в реакции сополимеризации на основании величин полученных констант рассчитывали «опытные» значения энергии локализации мономеров по методике [6] (табл. 4).

При теоретической характеристике сополимеризационной активности было бы также целесообразно обратиться к суммам энергий локализации мономеров и радикалов, но такой расчет затруднен из-за большого числа компонентов, участвующих в реакции. Поэтому остается возможность использовать только энергию локализации мономера L_M . Сравнение L_R , полученных по методу молекулярных орбит (табл. 3), с опытными значениями энергии локализации (табл. 4) показывает, что их величины близки, теоретический ряд активности ацетоксиалкадиенов в реакциях сополимеризации полностью подтверждается экспериментальным рядом по кинетическим данным 2-АБ > 2-А-3-МБ > 1-АБ, и чем выше L_M , тем ниже активность в сополимеризации диеновых мономеров.

Сопоставление полученных рядов активности ацетоксиалкадиенов в реакциях гомо- и сополимеризации выявляет несоблюдение положения теории идеальной радикальной реакционности об антибатности рядов активности мономеров в реакциях гомо- и сополимеризации. И в том, и в другом случае 1-замещенный алкадиен менее активен, чем 2-замещенный. Для винильных же мономеров это положение теории в основном соблюдается. Проведенные квантово-химические расчеты объяснили это несоот-

ветствие особенностью диеновых соединений, проявляющейся в большем вкладе активности мономера в реакциях гомополимеризации, и подтвердили полученные экспериментальные результаты.

Выводы

1. Изучена кинетика гомо- и сополимеризации ацетоксиалкадиенов, определены индивидуальные характеристики активности исследуемых соединений в этих реакциях.
2. Для ацетоксиалкадиенов рассчитаны по методу молекулярных орбит энергии локализации наиболее активных атомов мономеров и радикалов.
3. Показано, что изменение энергии локализации мономеров антибатно активности алкадиенов в реакциях сополимеризации и изменение суммы энергий локализации мономера и радикала антибатно активности алкадиенов в реакциях гомополимеризации.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию:
26 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Blanc, *Helv. chim. acta*, **44**, 1, 1961.
2. А. П. Клебанский, К. К. Чевычалова, *Ж. физ. химии*, **16**, 1101, 1946.
3. G. F. Nappion, J. A. Newland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 182, 1934.
4. Ю. К. Юрьев, *Практические работы по органической химии*, изд-во МГУ, вып. IV, 1969.
5. T. Fueno, T. Tsuruta, J. Furukawa, *J. Polymer Sci.*, **40**, 487, 1959.
6. Х. С. Багдасарьян, *Теория радикальной полимеризации*, изд-во «Наука», 1966.
7. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. Н. Дынькин, А. Ф. Николаев,
Высокомолек. соед., **A12**, 2739, 1971.

POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ACETOXYALKADIENES

G. M. Tomashevskaya, K. A. Makarov, A. F. Nikolaev

Summary

The kinetics of homo- and copolymerization of acetoxyalkadienes have been studied. The comparison of the reactivities of monomers obtained from the kinetic data and from calculation by the molecular orbitals method shows that the change in the localization energy of monomers is antiparallel to the activity of alkadienes in copolymerization reaction and the change in the sum of the localization energies of monomer and radical is antiparallel to the activity of alkadienes in homopolymerization reactions.