

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРИСАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА Mn(III)

Е. В. Белогородская, Л. И. Гинзбург, А. Ф. Николаев

Активность сложных виниловых эфиров в реакциях радикальной сополимеризации чрезвычайно низка. Однако нами показано, что активность винилацетата (ВА) можно значительно увеличить, если в качестве инициатора употреблять металлоорганические соединения типа хелатов марганца (например, *bis*-ацетилацетонатокарбоксилаты и триасацетилацетонат марганца), способных образовывать комплексы с мономером [1–3].

До сего времени оставалось неясным, можно ли наблюдать данный эффект на других сложных виниловых эфирах, отличающихся строением ацильной части кислоты, и получить величины относительных констант сополимеризации.

В настоящей работе представлены данные по ранее не описанной сополимеризации сложных виниловых эфиров — винилпропионата (ВП), винилбутириата (ВБ) и винилбензоата (ВБТ) со стиролом в присутствии триасацетилацетоната марганца (ТАМ).

Стирол, отмытый от ингибитора, подвергали фракционной перегонке; его физические константы соответствовали лит. данным [4]. ВП, ВБ и ВБТ получали по методике [5] ацидозимом ВА соответствующей кислотой в присутствии сернокислой ртути. Полученные мономеры подвергали фракционной перегонке, их физические константы соответствовали лит. данным: ВП — т. кип. 93,2–93,3°, n_{d}^{25} 1,4035 [6], ВБ — т. кип. 113,8° или 60°/118 тор, n_{d}^{25} 1,4089 (7, 8), ВБТ — т. кип. 73–74°/3 тор, $n_{d}^{21,5}$ 1,5259 [5].

Сополимеризацию изучали гравиметрическим методом в ампулах в токе аргона. Состав сополимера определяли по элементному анализу на углерод и водород и по ИК-спектрам сополимеров. Сополимеры выделяли осаждением в этанол. Константы сополимеризации рассчитывали по универсальной программе на основе интегрального уравнения состава на ЭВМ ОДРА-1013.

Данные опытов по сополимеризации смесей виниловый эфир (M_2) — стирол (M_1) показывают, что с увеличением содержания ВБ в исходной смеси выход сополимера во времени падает (рис. 1) и кривые стремятся к насыщению еще при неполной конверсии (рис. 2).

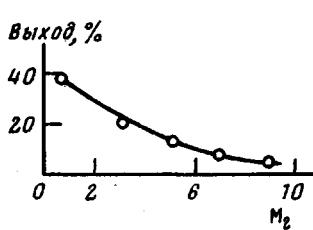


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от содержания ВБ (M_2) (моль. %) в исходной смеси при 90°, время 2 часа, [ТАМ] = 0,02 моль/л

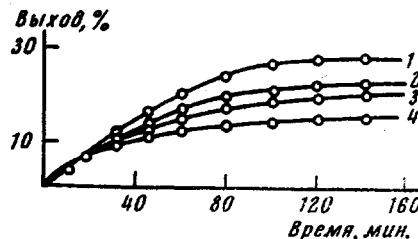


Рис. 2. Зависимость выхода сополимеров стирола с ВБТ (1); ВБ (2); ВП (3) и ВА (4) от продолжительности реакции полимеризации при 90°, [ТАМ] = 0,02 моль/л

Вид кривых совершенно аналогичен и для других пар стирол — ВП и стирол — ВБТ. Это объясняется как обеднением реакционной смеси более активным компонентом — стиролом, так и быстрым распадом инициатора. Об этом свидетельствуют полученные нами данные по распаду

TAM в насыщенных аналогах стирола, ВА, ВБ и ВБТ. Значения константы скорости распада TAM в них отвечают ряду: этилацетат > этилбутират > этилбензоат > этилбензол. Таким образом, увеличение предельного выхода сополимеров в ряду: СТ—ВБТ > СТ—ВБ > СТ—ВП > СТ—ВА может быть связано с меньшей скоростью распада TAM.

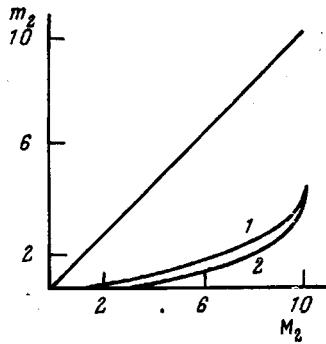


Рис. 3. Зависимость состава сополимера стирола с ВБ (моль.%) от состава исходной смеси при 90°, [ПБ]=0,02 моль/л (1) и [ТАМ]=0,02 моль/л (2)

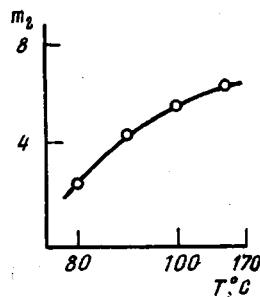


Рис. 4. Зависимость состава сополимера стирола с ВБ (моль.%) от температуры при [ТАМ]=0,02 моль/л

Значения энергии активации реакции сополимеризации пар мономеров мало отличаются друг от друга и равны 15 ± 1 ккал/моль. Это значение характерно для реакции сополимеризации в присутствии TAM [2] и несколько ниже соответствующих значений на перекиси бензоила (ПБ).

Данные анализа состава сополимеров показывают, что при любых исходных соотношениях мономеров сополимер значительно обогащен стиролом. Однако в присутствии TAM мольная доля винилового эфира в сополимере выше, чем в сополимере, полученном в присутствии ПБ (рис. 3).

Состав сополимеров для всех пар сомономеров почти не меняется во времени и при изменении температуры (рис. 4, 5).

На основании данных в составе сополимеров были рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 , а также параметры Q и e для виниловых эфиров (Q стирола = 1,0; e = -0,8), которые отличаются от таковых, полученных при сополимеризации в присутствии ПБ (таблица).

Рис. 5. Зависимость состава сополимера стирола с ВБ (моль.%) от времени реакции при 90° и [ТАМ]=0,02 моль/л

Уменьшение константы r_1 , а следовательно, и возрастание величины $1/r$, свидетельствуют об увеличении активности ВП, ВБ и ВБТ, так же как и ВА за счет их комплексообразования с TAM по сравнению с инициирующими системами, содержащими перекиси и азосоединения. Винилформиат выпадает из ряда сложных виниловых эфиров в связи с энергичным взаимодействием с TAM, приводящим к быстрому распаду инициатора при комнатной температуре.

Значительный теоретический интерес вызывает сопоставление рядов активностей сложных виниловых эфиров в реакциях гомо- и сополимеризации в присутствии TAM. В отличие от общих положений теории идеальной реакционной способности наблюдается совпадение этих рядов, что свидетельствует о специфическом инициировании TAM гомо- и сополи-

меризации сложных виниловых эфиров. Уменьшение сополимеризационной активности сложных виниловых эфиров в ряду ВА > ВП > ВБ > ВБТ в присутствии ТАМ в отличие от ряда в присутствии ПБ [9] связано, по-видимому, со стерическим влиянием заместителя при ацильной группе эфира на его комплексообразование с хелатом.

Константы сополимеризации стирола (r_1) со сложными виниловыми эфирами (r_2)

M ₂	ПБ					ТАМ				
	r_1	r_2	Q_2	e_2	$1/r_1$	r_1	r_2	Q_2	e_2	$1/r_2$
ВП	—	—	0,052	-0,07	—	15,7	0,03	0,032	0,06	0,06
ВБ	40	0,02	-0,042	-0,26	0,025	25	0,02	0,024	0,03	0,04
ВБТ	40	0,02	0,061	-0,55	0,025	29	0,02	0,019	-0,06	0,033

При сополимеризации стирола с виниловыми эфирами были получены сополимеры, содержащие до 30 мол. % виниловых эфиров. Методом светорассеяния определены средневесовые молекулярные веса сополимеров, полученных при мольном соотношении компонентов в исходной смеси 1:1. Молекулярные веса лежат в пределах 37 000—50 000, а с увеличением доли винилового эфира в исходной смеси поникаются до 25 000.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., *B11*, 844, 1969.
2. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, В. Г. Шибалович, Тезисы докладов, V Международный конгресс по металлоорганической химии, 1971.
3. А. Ф. Николаев, Л. Д. Ловягина, Н. В. Мейя, Высокомолек. соед., *B15*, 134, 1973.
4. Справочник химика, 1954.
5. L. Adelman. J. Organ. Chem., *14*, 1057, 1949.
6. Nozakura Shun-ichi, Sumi Masao, Hol Michitake, Okamoto Takihiko, Murahashi Shunsuke, J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., *11*, 279, 1973.
7. Справочник по химии полимеров, Киев, 1971.
8. R. Hayashi, Takayuki Otsu. Makromolek. Chem., *127*, 54, 1969.
9. G. G. Cameron, C. P. Kerr, D. A. Russel, Europ. Polymer J., *7*, 1029, 1971.

УДК 541.64:547.458.82:593.3

ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТОРАЗРУШЕНИЕ НАПРЯЖЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. Н. Гусева, Л. Е. Михеева, Ю. А. Михеев,
Д. Я. Топтыгин, В. Ф. Шубников

Действие УФ-света на механически нагруженные полимерные образцы существенно ускоряет их разрушение. Падение долговечности τ в этом случае описывается изотермой разрушения, отличающейся от «темновой» изотермы разрушения [1]. Аналогичные закономерности падения прочности обнаружены при зарождении в нагруженных полимерных образцах активных свободных радикалов [2—4].