

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ *транс*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МАРГАНЦА**

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

В ряде работ [1—3], посвященных изучению полимеризации винильных мономеров в присутствии хелатных комплексов металлов, в частности *транс*-ацетилацетоната марганца (ТАМ), показано, что в уравнениях, описывающих процесс, имеются отличия от классического уравнения, в первую очередь в величинах кинетического порядка по концентрации мономера.

Наблюдаемая величина кинетического порядка реакции полимеризации по концентрации мономера обычно больше единицы и для одного и того же мономера существенно зависит от природы используемого растворителя. До сего времени отсутствуют надежные данные, позволяющие связать данные по влиянию растворителя на стадию распада инициатора с кинетическими параметрами полимеризации мономеров. Выяснению этого вопроса и посвящена данная статья.

Стирол, винилацетат (ВА), винилбутират (ВБ), винилбензоат (ВБз) и используемые растворители предварительно осушали по известным методикам и подвергали очистке ректификацией [4, 5]. Их чистоту проверяли газохроматографическим анализом.

ТАМ синтезировали по методике [6], очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора в петролейный эфир. Высущенный в вакууме до постоянного веса ТАМ имел элементный состав, соответствующий расчетному. Распад ТАМ в различных растворителях изучали в атмосфере аргона. Содержание Mn (III) в реакционной среде определяли иодометрическим титрованием [7]. Константу скорости разложения вычисляли по уравнению первого порядка для необратимых реакций [8]. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически, по методике, описанной в работе [9].

Влияние растворителей на распад ТАМ. Изучение кинетики распада ТАМ проводили в растворителях, являющихся насыщенными аналогами сложных винильных эфиров и стирола — в этилформиате, этилацетате, этилбутирате, этилбензоате и этилбензоле. На начальной стадии (до 30% превращения) не наблюдается выпадения нерастворимого осадка *транс*-ацетилацетоната марганца, являющегося продуктом распада ТАМ. По мере разложения ТАМ темно-коричневый раствор постепенно светлеет.

Таблица 1

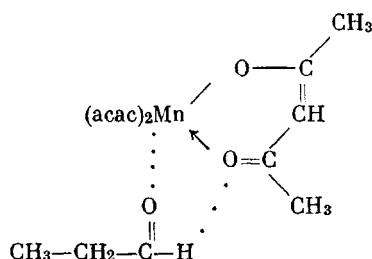
Кинетические параметры реакции термического разложения ТАМ в растворителях

Растворитель	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6$ (сек ⁻¹) при $T, ^\circ\text{C}$					E_a , ккал/моль
	60	70	80	90	100	
Этилбензоат	—	5,32	15,1	32,40	—	22,4
Этилбутират	9,6	21,0	46,0	—	—	21,5
Этилацетат *	25,5	39,8	63,0	—	—	22,0
Этилбензол	—	—	3,83	9,54	25,1	24,5
Диоксан	—	—	1,44	4,18	10,2	25,5
Бензол	—	—	1,1	—	11,8	26,0

* По данным работы [6].

Примечание. Здесь и в табл. 2—4 концентрация ТАМ 0,01 моль/л.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что наиболее быстро ТАМ распадается в сложных эфирах и более медленно — в бензole, диоксане и этилбензоле. Это связано с различной способностью растворителей к образованию донорно-акцепторных комплексов с ТАМ. Возможность образования такого комплекса определяется наличием вакантных *d*-орбиталей у Mn(III), электронодонорными свойствами молекул растворителя и их стерической структурой. Ранее было показано, что взаимодействие ТАМ со сложными эфирами должно осуществляться по карбонильной группе [6]. Различие в скорости распада ТАМ в разных сложных эфирах определяется так же и их стерической структурой, а не только индуктивным влиянием заместителя при карбонильной группе. В этилформиате распад ТАМ протекает уже при комнатной температуре с чрезвычайно высокой скоростью. Это объясняется, с одной стороны, практически полным отсутствием стерических затруднений при взаимодействии карбонильной группы эфира с ТАМ, а с другой — образованием водородной связи между этилформиатом и ацетилацетоновым лигандом (acac), еще в большей степени способствующей распаду ТАМ.



Исследованные растворители по своему влиянию на константу скорости распада ТАМ располагаются в ряд: этилформиат > этилацетат > этилбутират > этилбензоат > этилбензол > (диоксан \approx бензол).

Можно предположить, что подобное влияние на распад ТАМ будут оказывать и соответствующие мономеры. Подтверждением этому служат данные по расчету константы скорости распада ТАМ $k'_{\text{расп}}$ в ВБ и ВБз. Расчетные значения $k'_{\text{расп}}$ оказались практически идентичны значениям $k_{\text{расп}}$, полученным из данных термического распада ТАМ в соответствующих растворителях (табл. 2).

Таблица 2

Значения $k_{\text{расп}}$ ТАМ в мономерах и модельных растворах

T, °C	Мономер	$k'_{\text{расп}} \cdot 10^6$, сек $^{-1}$	Растворитель	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6$, сек $^{-1}$
80	Винилбензоат	16,1	Этилбензоат	15,1
75	Винилбутират	30,0	Этилбутират	33,0

Совпадение значений констант скорости реакции распада ТАМ в мономере и растворителе (его насыщенном аналоге) указывает на то, что основной вклад в комплексообразование сложных винильных эфиров вносит карбонильная группа мономера, а не π -электроны винильной связи. Кроме того, полученные результаты подтвердили возможность использования данных по распаду ТАМ в растворителях (насыщенных аналогах мономеров) для оценки значений констант скоростей распада в полимеризующихся винильных мономерах.

Влияние растворителей на кинетические параметры полимеризации мономеров в присутствии ТАМ. Изучение полимеризации винильных мономеров в присутствии ТАМ показало, что они по своей активности располагаются в ряд: ВА > ВБ > ВБ₃ > стирол, аналогичный ряду активности, полученному в присутствии перекиси бензоила (концентрация ТАМ 0,01 моль/л).

Мономер	ВА	ВБ	ВБ ₃	стирол
T, °С	65	75	80	80
w·10 ⁴ , моль·л/сек	14,2	11,7	3,96	1,74

Для всех мономеров (полимеризация в массе и растворителе) скорость реакции пропорциональна концентрации ТАМ в степени, близкой к 0,5, что согласуется с литературными данными [1—3]. Величина порядка реакции полимеризации по мономеру определяется как природой мономера, так и природой растворителя. Можно полагать, что в присутствии хелата порядок реакции по мономеру в среде растворителя отражает в значительной степени большую или меньшую способность комплексообразования ТАМ с мономером по сравнению с растворителем и участие мономера в стадии инициирования. Сравнение изменения значений порядка реакции в зависимости от применяемого растворителя и величин $k_{\text{расп}}$ позволяет представить картину конкурирующего взаимодействия мономера и растворителя в реакции комплексообразования с ТАМ и даже качественно его оценить.

Сопоставление величины порядка реакции по мономеру с величиной $k_{\text{расп}}$ ТАМ в растворителях сделано на примере полимеризации стирола (табл. 3). Анализ приведенных данных показывает, что для стирола существует следующая закономерность: чем выше $k_{\text{расп}}$ ТАМ в соответствующем растворителе, тем ниже порядок по мономеру в этом растворителе, т. е. тем меньше доля участия мономера в стадии инициирования.

Таблица 3
Значения $k_{\text{расп}}$ ТАМ и порядок реакции полимеризации по стиролу в различных растворителях при 80°

Растворитель	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6$, сек ⁻¹	Порядок по мономеру	Литература
Бензол	1,1	1,90	[2]
Этилбензол	3,83	1,55	
Этилацетат	63,0	1,25	[3]

Данные табл. 3 хорошо согласуются с данными работ [2, 3, 10] по влиянию электронодонорных добавок на скорость полимеризации и порядок реакции полимеризации по стиролу.

Изучение полимеризации сложных винильных эфиров и стирола в среде одного растворителя (этилацетата) показало, что природа мономера оказывает существенное влияние на величину порядка реакции по мономеру. Предварительными экспериментами было установлено, что величина порядка реакции по мономеру практически не зависит от температуры в пределах 70—90°. Этот факт дает возможность сравнивать результаты, полученные для ряда мономеров в одинаковой области концентраций мономеров, но при различных температурах (табл. 4).

Приведенные данные показывают, что уменьшение порядка реакции по мономеру в ряду ВА > ВБ > ВБ₃ > стирол в среде активного по отношению к ТАМ растворителя симбатно ряду констант скорости распада ТАМ в растворителях, моделирующих эти мономеры.

Таблица 4

Порядок реакции по мономеру [M] при полимеризации стирол, ВВ, ВВ₃ и ВА в этилацетате в присутствии ТАМ и значения $k_{\text{расп}}$ ТАМ в насыщенных аналогах мономеров

Мономер	[M] в этилацетате	$k_{\text{расп}} \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$
Стирол *	1,25	3,83 (этилбензол)
ВВ ₃	1,5	15,1 (этилбензоат)
ВВ	1,7	46,0 (этилбутират)
ВА	2,0	63,0 (этилацетат)

* Данные работы [3].

Наименьшее значение константы скорости реакции распада ТАМ в этилбензole и наименьшее значение порядка реакции по концентрации стирола отвечают большей способности этилацетата к взаимодействию с ТАМ по сравнению со стиролом.

Таким образом, и порядок реакции полимеризации по мономеру и константа скорости реакции распада ТАМ отражают в значительной мере способность ТАМ к комплексообразованию с мономером или растворителем. Это дает возможность, используя данные $k_{\text{расп}}$ ТАМ в растворителях, судить о комплексообразующей способности данного мономера к ТАМ.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
23 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Т. А. Няппи, Высокомолек. соед., A10, 1806, 1968.
2. K. Kaeriyama, Makromolek. Chem., 150, 189, 1971.
3. C. H. Bamford, D. J. Lind, Proc. Roy. Soc., 302, 145, 1968.
4. П. Вацулек, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.
5. Справочник по химии полимеров, «Наукова Думка», 1971.
6. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, О. А. Громова, Г. М. Евстафьев, Химия и химич. технол., 15, 1383, 1972.
7. С. А. Шапиро, Я. А. Гуревич, Аналитическая химия, «Высшая школа», 1963, стр. 884.
8. Л. Б. Яцимирский, Химические методы анализа, Госхимиздат, 1963.
9. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.
10. K. Kaeriyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 315, 1970.