

УДК 541.64:547.39

О ВЛИЯНИИ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
КИСЛОТ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ ТИОСПИРТОВ

Семчиков Ю. Д., **Рябов А. В.**, Смирнова Л. А.,
Егорочкин А. Н., Сухова Т. Е., Кузнецов В. А.,
Дантев А. Ю.

Добавки каталитических количеств меркаптосоединений приводят к изменению констант совместной полимеризации акриловой и метакриловой кислот с виниловыми мономерами — метилметакрилатом, стиролом, винилацетатом. В УФ-спектрах метакриловой кислоты с меркаптоэфиром обнаружены полосы переноса заряда при 310 и 410 нм. Методом диэлектрического титрования определен состав комплекса (1:1), методом Скотта по данным УФ-спектроскопии определена константа равновесия комплекса ($K_p=0,27\pm 0,03$). Показано, что каталитические добавки меркаптоэфиров влияют также на состав сополимеров 2-метил-5-винилпиридина с винилацетатом и стиролом.

Хорошо известно, что добавки азот- и кислородсодержащих соединений, образующих водородные связи с непредельными кислотами, понижают активность последних в радикальной сополимеризации [1–3]. Нами показано [4], что аналогичный эффект наблюдается при использовании тиоспиртов. Принципиальное отличие этого класса модификаторов состава сополимеров от используемых ранее иллюстрируется данными рис. 1, где сравнивается влияние на состав сополимера метилметакрилата (ММА) — метакриловой кислоты (МАК), гидроксилсодержащего соединения и тиоспирта. Из рис. 1 следует, что добавки этанола, так же как и других кислород- и азотсодержащих веществ, образующих Н-связи с МАК [1–3], вызывают предельные по величине изменения в составе сополимера при $n_{доб}/n_{мак}=1-2$, тогда как в случае тиоспирта предельные эффекты наблюдаются при $n_{доб}/n_{мак}=0,005-0,01$, т. е. в последнем случае содержание комплексобразователя на два порядка ниже.

Целью данной работы явилось дальнейшее изучение меркаптосоединений как модификаторов радикальной сополимеризации, выяснение причин их специфического воздействия.

Методы очистки мономеров и их характеристики приведены в работе [4]. Инициатор — ДАК очищали перекристаллизацией из этанола, $T_{пл}=103,5^\circ$. Полимеризацию проводили при 60° до конверсии не более 7%. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением. В качестве растворителей и осадителей использовали *n*-гексан, ДМФ, этанол, которые очищали обычным способом [5].

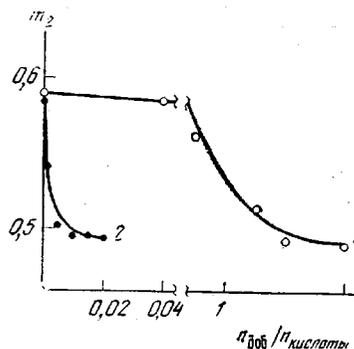


Рис. 1. Изменение содержания МАК в сополимере ММА — МАК для эквимольной мономерной смеси от концентрации модификаторов: 1 — C_2H_5OH ; 2 — $C_6H_{13}\cdot CO_2(CH_2)_2SH$; 60° . Здесь и на рис. 2, 3, 7 и 8 [ДАК] = $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

УФ-спектры снимали на спектрофотометре марки «Perkin — Elmer-402». Ди-электрические измерения выполнены на приборе «Диполь».

В качестве модификаторов использовали меркаптоэфиры: меркаптоэтилацетат, меркаптоэтилэнантат, меркаптоэтилстеарат и *n*-бутилмеркаптан.

Содержание кислоты в сополимерах ММА — МАК определяли потенциометрическим титрованием [6]. Состав сополимера ММА — стирол определяли ИК-спектроскопически и элементарным анализом. Результаты, полученные обоими методами, совпадают. Сополимеры 2-метил-5-винилпиридина (МВП) анализировали кондуктометрическим титрованием [7].

Из табл. 1 следует, что при сополимеризации МАК и акриловой кислоты со стиролом и ММА на относительные активности мономеров влияют каталитические количества как меркаптоэфиров, так и алифатиче-

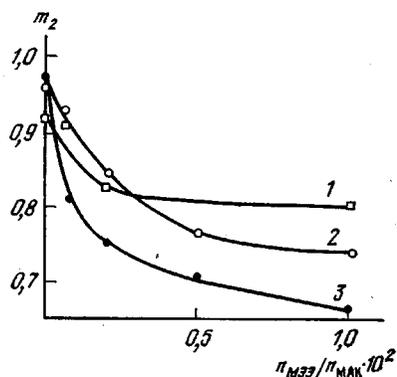


Рис. 2

Рис. 2. Изменение содержания МАК в сополимере винилацетат — МАК от концентрации меркаптоэтилэнантата (МЭЭ) для различных составов мономерных смесей. Мольная доля МАК: 1 — 0,25; 2 — 0,50; 3 — 0,75; 60°

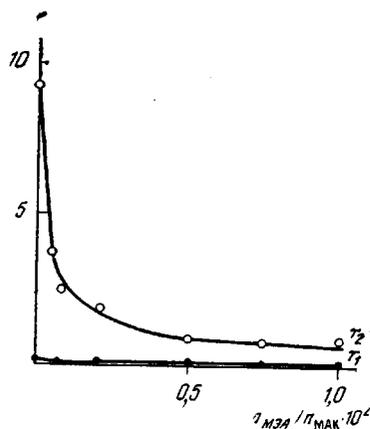


Рис. 3

Рис. 3. Изменение констант сополимеризации в системе винилацетат — МАК от содержания меркаптоэтилацетата (МЭА); 60°

ских меркаптанов, эффект имеет место как при гомофазной (стирол — МАК, стирол — акриловая кислота), так и при гетерофазной (ММА — МАК, ММА — акриловая кислота) сополимеризации.

Характерной особенностью тиоспиртов как модификаторов является их высокая эффективность при регулировании состава сополимеров непредельных кислот с неактивными мономерами. На рис. 2 и 3 приведены данные по сополимеризации МАК с винилацетатом. Из рис. 2 следует, что уже при содержании меркаптоэтилэнантата 0,2—0,5 мол. % от МАК содержание активного мономера (МАК) снижается на 12—25 мол. % в зависимости от состава исходной мономерной смеси, а относительная активность МАК r_2 уменьшается в 4 раза. Существенное различие в концентрациях модификатора для соединений ROH и RSH не дает возможности отнести наблюдаемые эффекты исключительно за счет образования водородных связей между мономером и модификатором, хотя способность алифатических меркаптанов к образованию водородной связи S—H←O и N→H—S известна [8].

Для выяснения причин описываемого явления были поставлены специальные эксперименты. Установлено, что при сополимеризации ММА с МАК в присутствии таких серосодержащих соединений, как пропиленсульфид и сероуглерод, изменения констант сополимеризации не наблюдается. Найдено, что тиоспирты не влияют на состав сополимера ММА — стирол. Было изучено межмолекулярное взаимодействие мономеров с тиосоединениями — меркаптоэтилэнантатом и меркаптоэтилацетатом. В УФ-

спектрах смесей МАК с меркаптоэтилацетатом и меркаптоэтиленантатом наблюдается появление двух четко выраженных полос поглощения с максимумами при 310 и 410 нм, отсутствующих в спектрах индивидуальных веществ, а также в спектрах смесей меркаптоэтилацетата с ММА и стиролом (рис. 4). Сопоставление спектров поглощения в системах изома-

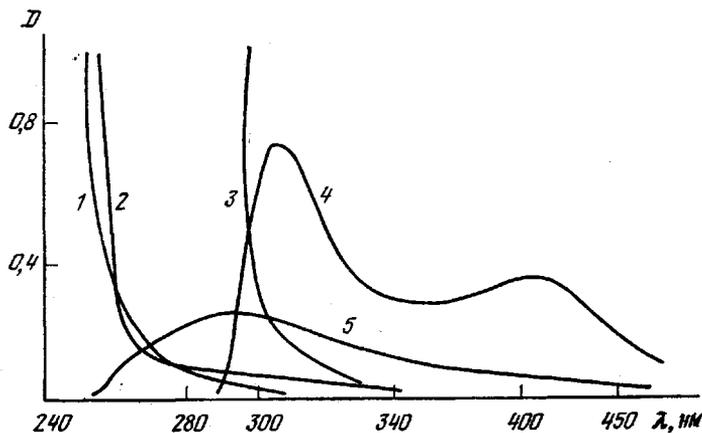


Рис. 4. УФ-спектры мономеров, модификаторов и их смесей: 1 – изомаляная кислота, 2 – меркаптоэтилацетат, 3 – МАК, 4 – МАК – меркаптоэтилацетат, 5 – изомаляная кислота – меркаптоэтилацетат; 25°

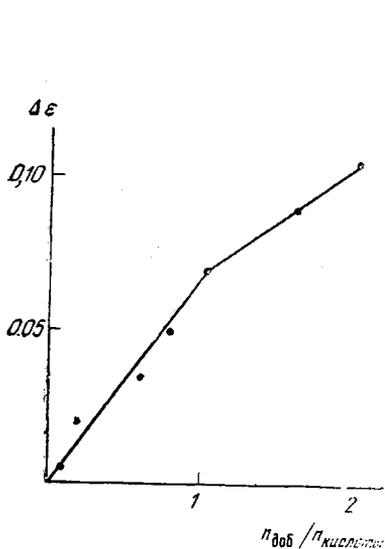


Рис. 5

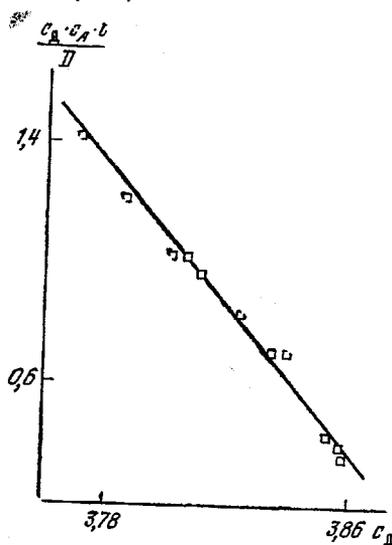


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость изменения диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ системы МАК – меркаптоэтилацетат в гексане от содержания меркаптоэтилацетата; 25°

Рис. 6. Зависимость изменения $c_A \cdot c_A \cdot l / D$ от концентрации донора c_d для определения величины константы комплексообразования (c_A – концентрация акцептора, l – толщина кюветы, D – оптическая плотность); 25°

ляная кислота – меркаптоэтилацетат и МАК – меркаптоэтилацетат (рис. 4) указывает на их существенное различие, а именно на наличие в последнем случае двух типов электронных переносов, один из которых может быть аналогичен переходу в системе предельная кислота – тиол ($n \rightarrow \pi^*$), а другой связан с возбуждением π -электронов двойной связи ($\pi \rightarrow \pi^*$). Однозначного решения вопроса о донорном центре в молекуле

непредельной кислоты в отличие от предельной из УФ-спектров в данном случае получить нельзя.

Из данных диэлектрометрического титрования МАК меркаптоэтилэнантата (рис. 5) следует, что комплекс имеет состав 1 : 1 [9]. Определена константа комплексообразования по методу Скотта [10]: $K_p = 0,27 \pm \pm 0,03$ (рис. 6).

На основании изложенных результатов можно следующим образом интерпретировать механизм влияния на состав сополимеров акриловой

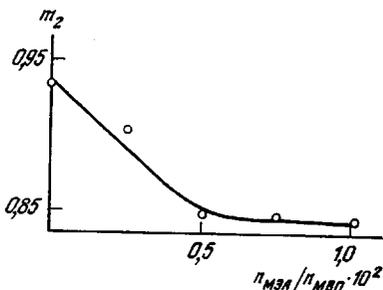


Рис. 7

Рис. 7. Изменение содержания в сополимере винилацетата от концентрации МЭА для эквимольной мономерной смеси; 60°

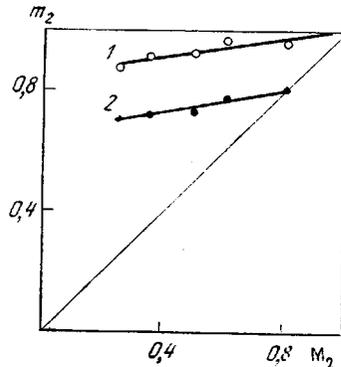


Рис. 8

Рис. 8. Кривые состава сополимера винилацетата с МВП при полимеризации в массе: 1 — без модификатора, 2 — $[MЭА]/[MВП] = 5 \cdot 10^{-3}$; 60°

кислоты и МАК каталитических количеств тиоспиртов. Существенно меньшее содержание комплексообразователя по сравнению с непредельной кислотой позволяет предположить, что эффект обусловлен взаимодействием тиоспирта с концевым звеном МАК или акриловой кислоты

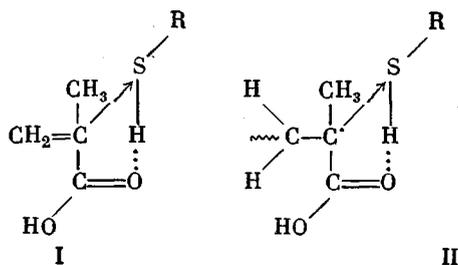
Таблица 1

Константы совместной полимеризации в присутствии меркаптосоединений (60°, $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $n_{доб}/n_{кислоты} = 0,01$)

Мономер M_1	Добавка	r_1	r_2	Сономер M_2
ММА	Нет	0,34±0,01	1,57±0,03	МАК
	Меркаптоэтилэнантат	1,20±0,05	0,70±0,07	»
	Меркаптоэтилстеарат	0,70±0,05	1,40±0,05	»
	n-Бутилмеркаптан	0,92±0,04	1,10±0,05	»
	Нет	1,50±0,03	0,31±0,05	Акриловая кислота
Стирол	Меркаптоэтилэнантат	2,02±0,07	0,11±0,05	То же
	Нет	0,24±0,02	0,61±0,03	МАК
	Меркаптоэтилэнантат	0,40±0,04	0,30±0,05	»

макрорадикала или переходным состоянием. Данные по влиянию на состав сополимера соединений RSH, но не R_2S , по большей эффективности RSH по сравнению с ROH, отсутствию влияния RSH на сополимеризацию ММА со стиролом свидетельствуют об участии в комплексообразовании как атома серы в роли акцептора благодаря наличию вакантных 3d орбиталей, так и группы —SH, что обуславливает двоясвязанность молекул в комплексе и повышает его прочность. Одна из предполагаемых структур комплекса может быть представлена в виде: I — для мономера и II

для радикала



Наличие подобного комплекса в переходном состоянии разрушает единую систему сопряжения димера и тем самым снижает активность МАК или акриловой кислоты. Известно, что МАК и акриловая кислота в димеризо-

Таблица 2

Константы совместной полимеризации стирола и винилацетата с 2-метил-5-винилпиридином

Мономер M_1	Добавка	r_1	r_2	Сомономер M_2
Стирол	Нет	$0,86 \pm 0,11$	$1,11 \pm 0,14$	2-Метил-5-винил-пиридин
Винилацетат	Меркаптоэтилацетат	$0,74 \pm 0,10$	$0,68 \pm 0,10$	»
	Нет	$0,01 \pm 0,01$	$11,18 \pm 0,41$	»
	Меркаптоэтилацетат	$0,00 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,12$	»

ванной форме обладают повышенной активностью в радикальной сополимеризации [2-4].

Большое теоретическое и практическое значение имеет вопрос об общности обнаруженного явления. Можно полагать, что тиоспирты будут оказывать влияние на сополимеризацию других систем, где один из мономеров имеет донорные центры и способен реализовать с тиолами подобную структуру комплекса.

Нами изучено влияние меркаптоэтилацетата на сополимеризацию МВП с винилацетатом и стиролом. Из рис. 7 следует, что, так же как при полимеризации непредельных кислот, добавки меркаптоэфира вызывают предельные по величине изменения состава сополимера при $n_{доб}/n_{МВП} = 0,005$. Эффект проявляется в широком интервале составов исходных мономерных смесей (рис. 8) и свидетельствует о снижении активности 2-метил-5-винилпиридина в присутствии меркаптоэтилацетата (табл. 2).

Таким образом, в работе показана возможность изменения реакционной способности непредельных соединений, обладающих донорными свойствами за счет слабого донорно-акцепторного взаимодействия в присутствии тиосоединений.

Горьковский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию 22 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
2. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., А12, 553, 1970.
3. R. Kerber, H. Glamann, Makromolek. Chem., 96, 30, 1966; 144, 1, 1971.
4. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хვაгова, Высокомолек. соед., А13, 1414, 1971.
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностран. лит., 1958.

6. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Титрование неорганических и органических соединений в неводных растворах, «Высшая школа», 1965.
7. В. П. Барабанов, А. И. Курмаева, Т. В. Марфина, Химия и химич. технология, 13, 1382, 1970.
8. И. В. Зуйка, Ю. А. Банковский, Успехи химии, 52, 39, 1973.
9. Ф. Эме. Диэлектрические измерения, «Химия», 1967.
10. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», 1973.

ON THE EFFECT OF NONLIMITING ACIDS OF THE CATALYTIC QUANTITIES
OF THIOALCOHOLS ON THE COMPOSITION OF COPOLYMERS

*Semchikov Yu. D., Ryabov A. V., Smirnova L. A.,
Egorochkin A. N., Sukhova T. E., Kuznetsov V. A., Laptev A. Yu.*

Summary

Additions of the catalytic quantities of mercaptan compounds lead to the variation of the constants of copolymerization of acrylic and methacrylic acids with vinyl monomers — methyl methacrylate, styrene and vinylacetate. The bands of charge transfer are found in the UV-spectra of methacrylic acid with mercaptan ethers at 310 and 410 nm. The complex composition (1:1) has been determined using the method of dielectrical titration, and the constant of equilibrium of the complex has been determined by the Scott method according to the data of UV-spectroscopy ($K_{eq}=0.27\pm 0.03$). It has been shown that the catalytic additions of mercaptan ethers also affect the composition of copolymers of 2-methyl-5-vinyl pyridine with vinyl acetate and styrene.