

УДК 541.64:547.422

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1-(ВИНИЛОКСИЭТОКСИ)ПРОПИЛЕНОКСИДА-2,3 В РАМКАХ СХЕМЫ БЭМФОРДА-ДЖЕНКИНСА

© 2001 г. Т. В. Раскулова, Л. И. Волкова, О. Н. Москаleva, Л. В. Каницкая,
С. В. Федоров, А. К. Халиуллин

Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 27.03.2000 г.
Принята в печать 06.06.2000 г.

Схема Бэмфорда–Дженкинса использована для характеристики реакционной способности 1-(винилоксигидрокси)пропиленоксида-2,3 в реакциях радикальной сополимеризации его со стиролом, метилакрилатом и винилацетатом. 1-(Винилоксигидрокси)пропиленоксид-2,3 в исследуемых процессах играет роль малоэффективного ингибитора, снижая общую скорость процесса. Получено хорошее соответствие экспериментально определенных и расчетных констант скорости исследуемых реакций. Сравнение схем Бэмфорда–Дженкинса и Алфрея–Прайса показало, что последняя не позволяет адекватно описать реакционную способность 1-(винилоксигидрокси)пропиленоксида-2,3.

Наиболее распространенным способом установления относительной реакционной способности мономеров является анализ кинетических данных в соответствии с *Q-e*-схемой Алфрея–Прайса, основанной на экспериментально определяемых константах сополимеризации [1]. По сути, эта схема является эмпирической и четкого теоретического обоснования не имеет. Попытки теоретической интерпретации схемы Алфрея–Прайса базируются в настоящее время на представлениях квантовой химии и связывают *Q-e*-параметры с характеристиками строения мономеров [2–7]. Основным недостатком схемы *Q-e* является предположение о постоянстве зарядов на мономере и радикале, что не является обоснованным; кроме того, эта схема нуждается в произвольном выборе параметров стандартного образца. К появлению ошибок в определении *Q-e*-параметров может приводить также явление избирательной сорбции мономеров [8]. Несмотря на это, небольшое число параметров и легкость их определения сделали схему *Q-e* наиболее удобной и распространенной. Предпринималось множество попыток модификации данной схемы, но они так и не привели к полному устранению ее дефектов [9–13].

Стремясь освободиться от недостатков схемы Алфрея–Прайса, Бэмфорд и Дженкинс предложили более сложную схему оценки реакционной способности мономеров, основывающуюся на экспериментально определяемых кинетических параметрах [14, 15]

$$\lg k_i = \lg k_{3,T} + \alpha\sigma + \beta$$

Здесь k_i – константа скорости реакции взаимодействия мономера со стандартным радикалом; $k_{3,T}$ – константа скорости взаимодействия некоторого стандартного радикала с толуолом (константа передачи цепи стандартным радикалом на толуол); α , β – параметры, характеризующие полярные свойства и резонансную стабилизацию мономера; σ – параметр, характеризующий полярные свойства радикала.

В рамках схемы Бэмфорда–Дженкинса уже охарактеризованы наиболее изученные мономеры, а именно винилхлорид, винилфторид, бутадиен, малеиновый ангидрид и т.д. Реакционная способность такого класса соединений, как простые виниловые эфиры, в рамках указанной схемы до сих пор не исследована.

Таблица 1. Общие закономерности сополимеризации ВЭП (M_1) со стандартными мономерами (M_2)

Система	Состав исходной смеси, мол. %		Состав сополимеров, мол. %		Константы сополимеризации r_i
	M_1	M_2	M_1	M_2	
ВЭП-стирол	10	90	8.02	91.98	$r_1 = 0.22$
	25	75	20.07	79.93	$r_2 = 1.13$
	50	50	32.05	67.95	
	75	25	44.92	55.08	
	90	10	53.55	46.45	
ВЭП-винилацетат	10	90	7.80	92.20	$r_1 = 0.15$
	25	75	19.15	80.85	$r_2 = 1.75$
	50	50	30.50	69.50	
	75	25	42.37	57.63	
	90	10	50.71	49.29	
ВЭП-метилакрилат	10	90	2.54	97.46	$r_1 = 0.22$
	25	75	7.13	92.87	$r_2 = 3.45$
	50	50	13.22	86.78	
	75	25	25.07	74.93	
	90	10	31.22	68.78	

Интересными представителями этого класса мономеров являются функционально замещенные виниловые эфиры, в частности виниловые эфиры гликолей, имеющие в своем составе оксирановый цикл. Известно, что такие соединения эффективны при модификации свойств полимеров на основе базовых мономеров, в частности винилхлорида [17]. Значительный научный интерес представляет взаимосвязь между реакционной способностью указанных мономеров и их строением. Однако систематических исследований в этом направлении не проводилось.

Цель настоящей работы – определение реакционной способности 1-(винилоксизэтокси)пропиленоксида-2,3 (ВЭП) при сополимеризации его со стандартными в рамках схемы Бэмфорда–Дженкинса мономерами: стиролом, винилацетатом, метилакрилатом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВЭП очищали перегонкой в вакууме, $T_{\text{кип}} = 88^\circ\text{C}$ ($p = 3$ мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.4310$. Стирол, метилакрилат, винилацетат очищали перегонкой при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 145.2^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5469$; $T_{\text{кип}} = 80.2^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4117$; $T_{\text{кип}} = 72.3^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.3953$ соответственно). Инициатор ДАК перекристаллизовывали из насыщенного раствора в этиловом спирте.

Сополимеризацию проводили при 70°C и концентрации ДАК 0.5 мас. % в стеклянных ампулах, предварительно многократно замороженных и вакуумированных. Сополимеры очищали двукратным переосаждением метанолом из ацетона и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы.

Состав сополимеров определяли по данным спектроскопии ЯМР ^{13}C . Спектры ЯМР ^{13}C сополиме-

ров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125.5 МГц) с шумовой развязкой от протонов и с релаксационной задержкой 2.5 с. Импульс 90°. Растворители $\text{DMSO}-d_6$ и ацетон- d_6 . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л).

Константы сополимеризации определяли методом Файнемана–Росса, как в работе [17]. Кинетику реакций изучали дилатометрическим методом при низких степенях превращения с использованием коэффициента контракции, что позволяло определять степень превращения сомономеров без выделения сополимера из реакционной среды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные представлены в табл. 1. Во всех исследованных системах ВЭП является менее активным мономером, о чем свидетельствуют состав сополимеров и величины констант сополимеризации.

Кинетические кривые исследованных систем (рис. 1) указывают, что процесс протекает без индукционного периода. С увеличением степени превращения скорость реакции уменьшается, что связано с изменением состава исходной смеси, а именно, с обогащением ее малоактивным ВЭП. Кроме того, сравнивая кинетические кривые сополимеризации и гомополимеризации стандартных мономеров, можно сделать заключение, что ВЭП выполняет роль малоэффективного ингибитора процесса. Об этом свидетельствует тот факт, что скорость сополимеризации меньше, чем скорость гомополимеризации стандартных мономеров. Для определения параметров α и β использовали экспериментальные константы скорости сополимеризации в системах ВЭП–стирол и ВЭП–винилацетат при различных составах исходных смесей. Константы скорости взаимодействия ВЭП со всеми исследованными стандартными радикалами представлены в табл. 2. Параметры α и β для ВЭП составляют: $\alpha = -9.095$, $\beta = -2.115$.

Таким образом, в рамках схемы Бэмфорда–Дженкинса представляется возможность предсказания скорости взаимодействия ВЭП со стандартными радикалами (рис. 2). В табл. 2 приведены расчетные величины констант скорости взаимодействия ВЭП с различными стандартными радикалами. Совпадение расчетных и экспериментально определенных величин k_p может быть показано на примере системы ВЭП–метилакрилат, которая не использовалась нами для определения параметров α и β . Расчетная константа скорости

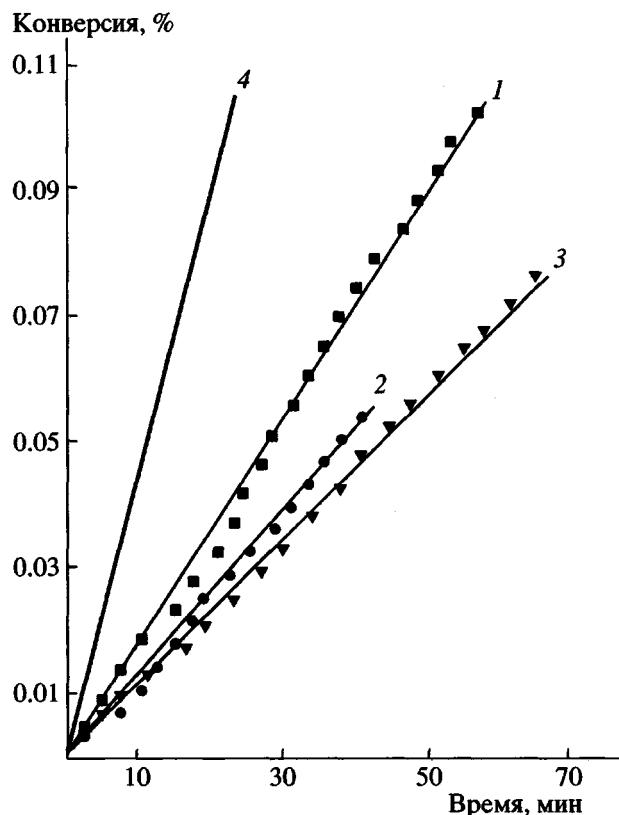


Рис. 1. Сополимеризация ВЭП со стандартными мономерами в рамках схемы Бэмфорда–Дженкинса. Система (50 : 50 мол. %): 1 – ВЭП–метилакрилат, 2 – ВЭП–винаилакетат, 3 – ВЭП–стирол, 4 – гомополимеризация метилакрилата.

взаимодействия составляет 3×10^{-7} моль/л с, а экспериментальное значение равно 4.5×10^{-7} моль/л с.

Поскольку основной схемой определения реакционной способности мономеров в сополимеризации является схема $Q-e$, было интересно сравнить результаты, полученные с помощью этой схемы и схемы Бэмфорда–Дженкинса.

Таблица 2. Расчетные кинетические параметры сополимеризации ВЭП (M_1) со стандартными радикалами

Стандартный радикал мономера (M_2)	$-\lg k_p$ (расчет)	Q_2	$ \Delta e = e_1 - e_2$
Метакрилонитрил	8.286	1.12	0.24
Стирол	4.715	1.00	0.06
Метилметакрилат	6.579	0.74	0.46
Акрилонитрил	8.238	0.60	0.05
Метилакрилат	6.475	0.42	0.26
Винилацетат	4.061	0.026	0.64

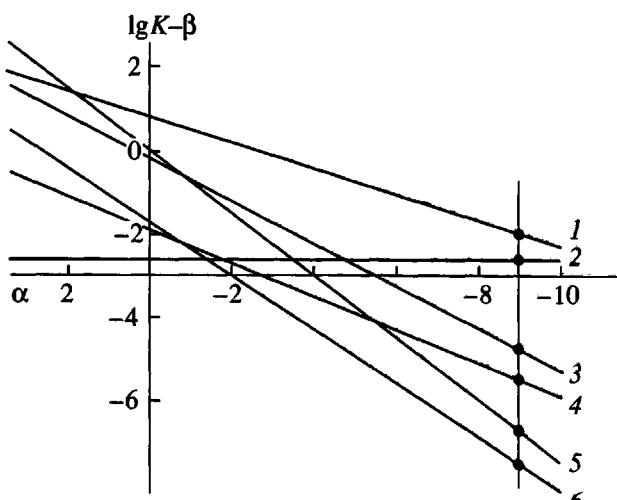


Рис. 2. Зависимость относительной реакционной способности стандартных радикалов от полярности ВЭП: 1 – винилацетат, 2 – стирол, 3 – метилакрилат, 4 – метилметакрилат, 5 – акрилонитрил, 6 – метакрилонитрил.

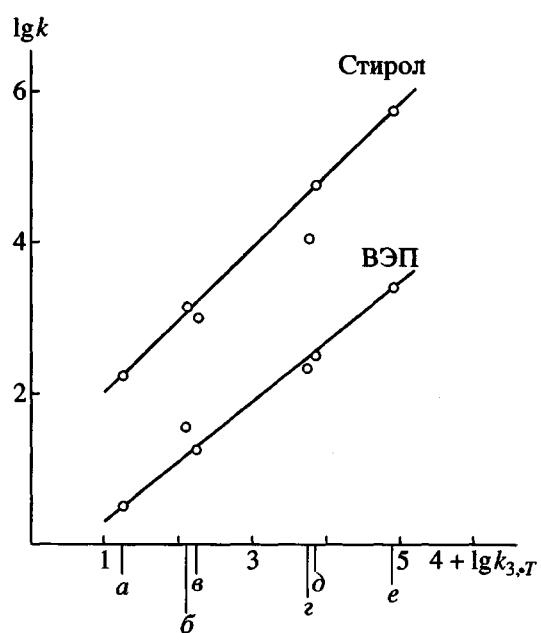


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от полярности исследуемых соединений. а – стирол, б – метилметакрилат, в – метакрилонитрил, г – метилакрилат, д – акрилонитрил, е – винилацетат.

Реакционная способность мономеров в реакциях сополимеризации определяется двумя факторами: энергией сопряжения и полярностью соединения. Известно, что реакционная способность мономера возрастает при увеличении сопряжения двойной связи с заместителем [18] и характеризует-

ся параметром Q . В исследованных нами системах величина параметра Q стандартного мономера не коррелирует со скоростью его взаимодействия с ВЭП (табл. 2).

С другой стороны, полагают [19], что протекание сополимеризации облегчается при увеличении разницы в полярности реагирующих соединений (главным образом вследствие уменьшения энергии активации роста цепи). Если эта предпосылка верна, значения $\lg k_p$ должны коррелировать с величинами Δe схемы Алfreя–Прайса. Но для исследуемых нами систем такой корреляции не наблюдается (табл. 2). Иными словами, реакционная способность ВЭП, предсказываемая схемой Алfreя–Прайса, отличается от реакционной способности, определенной на основе экспериментальных кинетических данных.

Таким образом, использование Q - e -параметров для характеристики реакционной способности ВЭП в исследованных нами системах некорректно, так как не позволяет адекватно описать полученные результаты.

Использование схемы Бэмфорда–Дженкинса для описания реакционной способности некоторых мономеров, таких как стирол или винилацетат, показало [20], что между $\lg k$ и $\lg k_{3,T}$ имеет место линейная корреляция. При повышении полярности мономера наблюдается заметное отклонение от линейной корреляции. Однако в случае ВЭП подобная корреляция практически не нарушена (рис. 3), что свидетельствует о низкой полярности этого соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Alfrey T., jr., Price C.C. // J. Polym. Sci. 1947. V. 2. № 1. P. 101.
- Lussi H. // Makromol. Chem. 1967. B. 103. S.47.
- Cameron G.G., Russell D.A. // J. Macromol. Chem. 1971. V. 5. № 7. P. 1229.
- Fueno T., Tsuruta T., Furukawa S. // J. Polym. Sci. 1959. V. 40. № 137. P. 487.
- Coulson C.A. // Prog. Roy. Soc. A. 1947. V. 191. № 1024. P. 39.
- Colthup N.B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 3167.
- Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 243.
- Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Булгакова С.А., Воскобойник Г.А., Шерстяных В.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.

9. Schwan T.C., Price C.C. // J. Polym. Sci. 1959. V. 40. № 137. P. 457.
10. Shen M.C. // J. Polym. Sci. B. 1963. V. 1. № 1. P. 11.
11. Taft R.W. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 12. P. 1805.
12. Price C.C. // J. Polym. Sci. 1948. V. 3. № 7. P. 752.
13. Чернобай А.В. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. № 7. С. 868.
14. Bamford C.H., Jenkins A.D. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. № 433. P. 418.
15. Bamford C.H., Jenkins A.D. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 482. P. 530.
16. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
17. Раскулова Т.В., Volkova L.I., Салауров В.Н., Раскулов Р.М., Халиуллин А.К., Трофимов Б.А. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 7. С. 2184.
18. Багдасарьян Х. С. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 1375.
19. Mayo F.R., Lewis F.M., Walling C. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 4. P. 1529.
20. Bamford C.H., Jenkins A.D. // J. Polym. Sci. 1961. V. 53. № 158. P. 149.

Determination of the Absolute Reactivity of 1-(Vinyloxyethoxy)propylene Oxide-2,3 through the Bamford–Jenkins Scheme

T. V. Raskulova, L. I. Volkova, O. N. Moskaleva, L. V. Kanitskaya,
S. V. Fedorov, and A. K. Khaliullin

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—The Bamford–Jenkins scheme was applied to estimate the reactivity of 1-(vinyloxyethoxy)propylene oxide-2,3 in free-radical copolymerization with styrene, methyl acrylate, and vinyl acetate. In the reactions under study, 1-(vinyloxyethoxy)propylene oxide-2,3 is not a very effective inhibitor, reducing the total rate of the process. It was established that there is a good agreement between the experimental and calculated rate constants of the studied reactions. As shown by comparison of the Bamford–Jenkins and Alfrey–Price schemes, the latter scheme fails to adequately describe the reactivity of 1-(vinyloxyethoxy)propylene oxide-2,3.