

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2002, том 44, № 1, с. 112–114

УДК 541.64:542.952

### АКТИВАЦИЯ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-(ВИНИЛОКСИАЛКОКСИ)ПРОПИЛЕНОКСИДОВ-2,3 С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

© 2002 г. Т. В. Раскулова, О. Н. Москаleva, Л. И. Волкова,  
Л. В. Каницкая, А. К. Халиуллин

Иркутский институт химии Сибирского отделения

Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

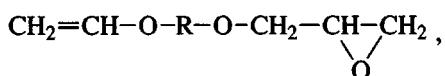
Поступила в редакцию 20.12.2000 г.

Принята в печать 26.04.2001 г.

На примере радикальной сополимеризации 1-(винилоксиалкокси)пропиленоксидов-2,3 с виниловыми мономерами обнаружено явление активации процесса за счет малоактивных 1-(винилоксиалкокси)пропиленоксидов-2,3. Повышение содержания последних в исходной мономерной смеси приводит к увеличению скорости сополимеризации и степени конверсии более активного мономера.

Известно, что алкилвиниловые эфиры (АВЭ) малоактивны в радикальной полимеризации, образуя только олигомерные продукты [1]. Более того, существует мнение, что АВЭ в реакциях радикальной сополимеризации выполняют роль малоэффективных ингибиторов [2]. На это указывает снижение выхода и ММ сополимеров при увеличении содержания АВЭ в реакционной смеси.

В настоящей работе на примере радикальной сополимеризации 1-(винилоксиалкокси)пропиленоксидов-2,3 (ВЭП)



где R = CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> (ВЭП<sub>1</sub>); CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> (ВЭП<sub>2</sub>); (CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O)<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> (ВЭП<sub>3</sub>), с винилхлоридом (ВХ), винилацетатом (ВА) и стиролом установлено, что повышение содержания малоактивного мономера в реакционной смеси приводит к увеличению общей скорости процесса и повышению степени конверсии более активного мономера.

В исследованных нами системах ВХ–ВЭП выход продуктов реакции многократно увеличивается при повышении содержания ВЭП в исходной

смеси (рис. 1). Этот эффект усиливается с увеличением длины бокового заместителя ВЭП и не зависит от полярности применяемого растворителя.

Повышение выхода сополимеров свидетельствует об увеличении общей скорости процесса со-

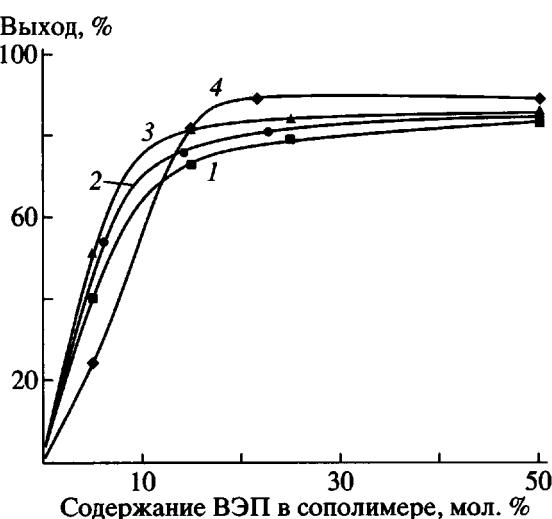


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров ВХ–ВЭП<sub>2</sub> (1, 2) и ВХ–ВЭП<sub>3</sub> (3, 4) в ацетоне (1, 3) и ДМСО (2, 4) от содержания ВЭП в исходной мономерной смеси.

E-mail: khal@irioch.irk.ru (Раскулова Татьяна Валентиновна).

**Таблица 1.** Кинетические параметры сополимеризации ВЭП со стиролом и ВА (ДАК 1 мас. %, 70°C, продолжительность реакции 3 ч)

Система	Содержание ВЭП в исходной смеси, мол. %	$k \times 10^5$ , $\text{с}^{-1}$	$w \times 10^5$ , моль/л с	$k_p/k_0^{0.5}$
ВЭП–стирол	5	2.00	3.78	0.004
	25	2.70	4.32	0.006
	50	5.20	10.42	0.012
	75	9.70	25.80	0.019
ВЭП–ВА	2	0.98	1.91	0.002
	25	1.30	2.72	0.003
	50	3.50	8.08	0.007
	75	9.00	22.70	0.018
ВЭП <sub>3</sub> –ВА	5	2.50	4.08	0.005
	25	5.18	10.33	0.011
	50	16.50	40.25	0.034

**Таблица 2.** Константы сополимеризации ВЭП ( $M_2$ ) с ВХ, стиролом и ВА (ДАК 1 мас. %, 70°C, 30–45 мин)

Система	Раство-ритель	Константы сополимеризации		$1/r_2$
		$r_1$	$r_2$	
ВХ–ВЭП	Ацетон	3.92	0.05	20.00
ВХ–ВЭП <sub>2</sub>	»	3.69	0.68	1.47
ВХ–ВЭП <sub>3</sub>	»	3.00	0.96	1.04
ВХ–ВЭП	ДМСО	0.60	0.06	16.67
ВХ–ВЭП <sub>2</sub>	»	1.84	0.10	10.00
ВХ–ВЭП <sub>3</sub>	»	2.29	0.07	14.28
ВА–ВЭП	Ацетон	1.75	0.07	14.28
ВА–ВЭП <sub>3</sub>	»	1.51	0.34	2.95
Стирол–ВЭП	Ацетон	1.13	0.22	4.55

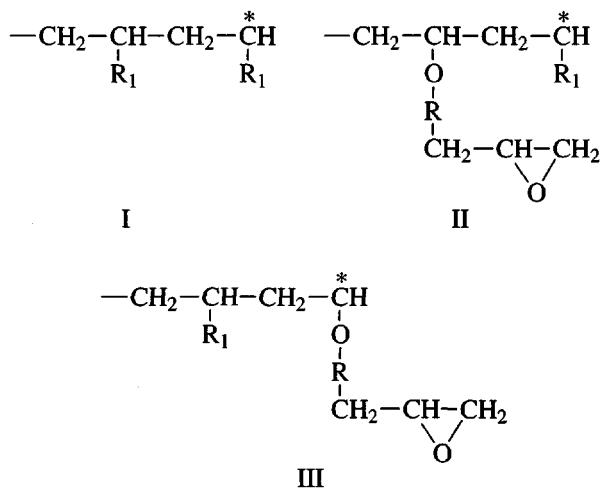
полимеризации. Кинетические исследования сополимеризации ВЭП с ВА и стиролом однозначно показали, что скорость процесса существенно возрастает с повышением концентрации ВЭП в реакционной смеси (табл. 1).

Зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси и величины констант сополимеризации для исследованных систем (табл. 2) убедительно свидетельствует о су-

щественно меньшей активности ВЭП по сравнению с виниловыми мономерами.

Увеличение общей скорости сополимеризации происходит за счет более активных сомономеров – ВХ, ВА, стирола. Их конверсия резко возрастает с повышением содержания ВЭП в исходной смеси. В то же время степень превращения ВЭП падает, если концентрация его в исходной смеси сомономеров превышает 25 мол. %. Это видно из рис. 2 на примере систем ВХ–ВЭП.

Указанный эффект, по нашему мнению, может быть обусловлен несколькими причинами. Известно, что при сополимеризации возможны четыре элементарных акта роста цепи. При учете влияния эффекта предпоследнего звена их количество возрастает до восьми. Поскольку увеличение реакционной способности более активных мономеров зависит от содержания ВЭП в исходной смеси, можно предположить, что элементарные радикалы, имеющие в своем составе звенья ВЭП (радикалы типа II, III), значительно более активны по отношению к молекулам виниловых мономеров.



Это должно провоцировать ускоренное присоединение к макрорадикалу звеньев ВХ, стирола и ВА, что закономерно приведет к повышению конверсии более активного винилового мономера и возрастанию общей скорости процесса.

**Таблица 3.** Константы исследованных ВЭП

Соединение	$T_{\text{кип}}^*$ , °C	$n_D^{20}$	Данные элементного анализа**		
			C	H	O
ВЭП <sub>1</sub>	88	1.4310	58.33/58.05	8.37/7.89	33.0/34.06
ВЭП <sub>2</sub>	120	1.4510	57.17/57.65	8.46/7.69	34.37/34.44
ВЭП <sub>3</sub>	140	1.4532	55.03/55.76	9.0/9.95	35.97/34.09

\*  $p = 3$  мм рт. ст.

\*\* В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено.

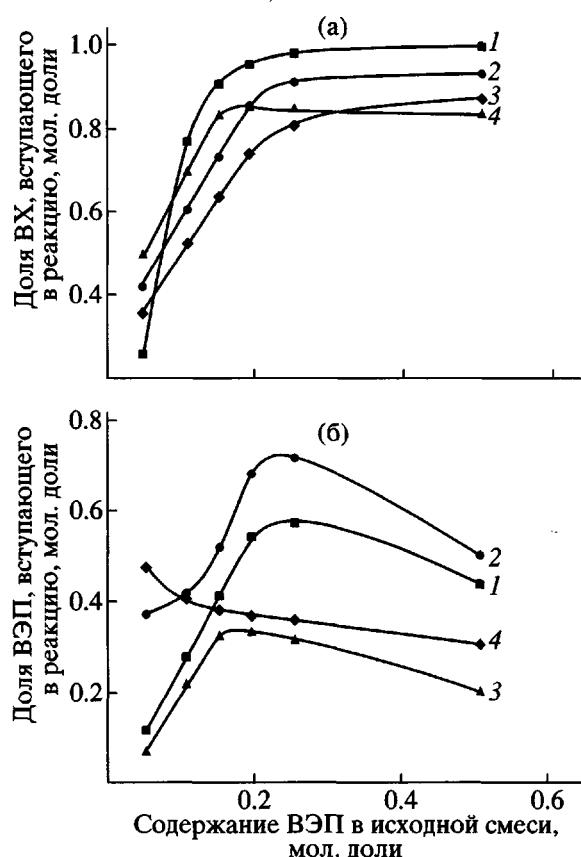


Рис. 2. Зависимость конверсии ВХ (а) и ВЭП (б) от содержания ВЭП в исходной мономерной смеси. Сополимеры ВХ–ВЭП<sub>2</sub> (1, 2), ВХ–ВЭП<sub>3</sub> (3, 4) в ацетоне (1, 3) и ДМСО (2, 4).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВЭП очищали перегонкой в вакууме, константы мономеров приведены в табл. 3. Стирол и ВА очищали перегонкой при атмосферном давлении ( $T_{\text{кип}} = 145.2^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.5469$ ;  $T_{\text{кип}} = 72.3^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} =$

= 1.3953 соответственно). ВХ являлся товарным продуктом АО “Усольхимпром” (чистота 99.8 %,  $T_{\text{кип}} = -13.5^{\circ}\text{C}$ ). Инициатор ДАК перекристаллизовывали из насыщенного раствора в этиловом спирте.

Сополимеризацию проводили при  $70^{\circ}\text{C}$  и концентрации ДАК 1 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 элементного анализа (массовая доля хлора) и спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C сополимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы “Varian” (рабочая частота 125.5 МГц) с шумовой связью от протонов и с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс 90°. Растворители DMSO-d<sub>6</sub> и ацетон-d<sub>6</sub>. В качестве релаксанта использовали *tris*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л).

Константы сополимеризации определяли методом Файнемана–Росса аналогично работе [3]. Кинетику реакций изучали дилатометрическим методом при низких степенях превращения с использованием коэффициента контракции, что позволяло определять суммарную степень превращения сомономеров без выделения сополимера из реакционной среды.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шостаковский М.Ф., Сидельковская Ф.П. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1956. № 3. С. 368.
- Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985.
- Раскулова Т.В., Волкова Л.И., Салауров В.Н., Раскулов Р.М., Халиуллин А.К., Трофимов Б.А. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 7. С. 2184.

## Activation of the Radical Copolymerization of 1-(Vinyloxyalkoxy)propylene Oxides-2,3 with Vinyl Monomers

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

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

**Abstract**—Using the free-radical copolymerization of 1-(vinyloxyalkoxy)propylene oxides-2,3 with vinyl monomers, it was established that the process is activated by the low-activity 1-(vinyloxyalkoxy)propylene oxides-2,3. An increase in the content of the latter comonomers in the initial monomer mixture leads to a rise in the rate of copolymerization and in the conversion of a more active comonomer.