

УДК 541.64.

ХИМИЯ

А. В. РЯБОВ, Л. А. СМЕРНОВА, В. М. СОЛДАТОВ

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ МЕРКАПТОСОЕДИНЕНИЙ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 6 IV 1970)

Вопрос о влиянии среды на процесс полимеризации и сополимеризации привлекает все большее внимание исследователей. Ранее была установлена возможность существенного снижения реакционной способности полярных мономеров введением комплексообразующих добавок в мономерные смеси. Взаимодействие полярного мономера с молекулами органического соединения сопровождается образованием водородных связей, а поэтому количество вводимой добавки обычно соизмеримо с содержанием полярно-

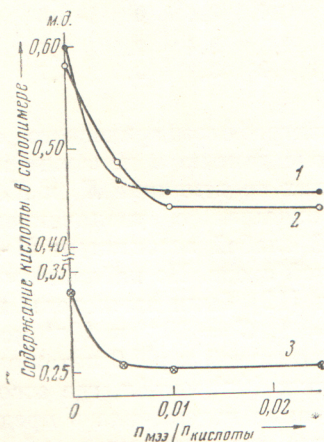


Рис. 1. Изменение содержания МАК и АК в сополимерах в зависимости от соотношения числа молей МЭЭ и кислоты: Ст — МАК (1), ММА — МАК (2), ММА — АК (3). Соотношение мономеров 50 : 50 (мол. %)

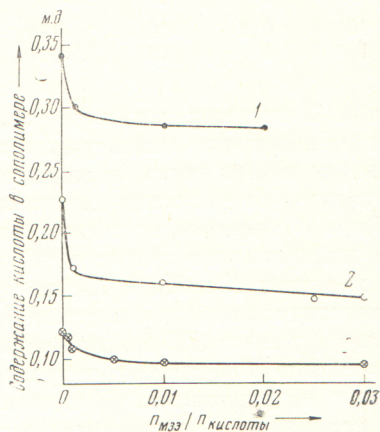


Рис. 2. Изменение содержания кислот в сополимерах в зависимости от дозирования МЭЭ (обозначения те же, что на рис. 1). Содержание кислот в исходных мономерных смесях составляло соответственно 18, 17 и 20 мол. %

го мономера (^{1, 2}). Известны примеры влияния незначительных дозировок неорганических соединений на процесс полимеризации за счет образования комплексов с растущими макрорадикалами (^{3, 4}). В литературе отсутствуют сведения о влиянии органических соединений на процесс полимеризации, определяющийся образованием комплекса с макрорадикалом.

Нами впервые обнаружено влияние незначительных дозировок меркаптосоединений на сополимеризацию метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст) с метакриловой кислотой (МАК), а также ММА с акриловой кислотой (АК).

Сополимеризацию указанных мономерных смесей проводили в массе до 5% конверсии при иницировании динитрилом азонизомасляной кислоты (0,2 вес. %) в отсутствие кислорода воздуха и при температуре 60°. Мо-

омеры предварительно подвергали вакуумной разгонке. Образовавшийся полимер очищали четырехкратным переосаждением серным эфиром из ацетоново-метанольной смеси и сушили до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу при 50° . Содержание кислоты в сополимере определяли потенциометрическим титрованием в диметилформамиде.

На рис. 1 показано изменение содержания непредельных кислот в сополимерных пробах по мере увеличения дозировки меркаптоэтилэнантата (МЭЭ). Исходные смеси соответствовали эквимольным соотношениям мономеров. Процессы полимеризации в этих условиях для всех трех смесей протекают гетерогенно. Подобные же кривые (рис. 2) были получены и для гомогенно полимеризующихся смесей, содержащих 15 вес. % МАК или АК, что соответствует содержанию МАК в смеси со СТ 18 мол. %, с ММА 17 мол. % и содержанию АК в смеси с ММА 20 мол. %. Из приведенных рисунков следует, что оптимальная дозировка МЭЭ, вызывающая понижение содержания кислоты в сополимере, несравненно меньше, чем это необходимо было бы для образования комплекса с мономером и составляет всего лишь 0,005—0,01 моля на моль кислоты. Интересно было сопоставить кривые состава, полученные сополимеризацией указанных мономерных смесей без добавки и при дозировке МЭЭ (0,01 моля на моль кислоты).

Из рис. 3 и 4 следует, что введение в полимеризующуюся систему МЭЭ вызывает заметное изменение в расположении кривых составов. Используя полученные данные о составах сополимеров, методами Финемана, Росса, Джоши и Капура рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 мономеров, представленные в табл. 1.

Рассчитаны также параметры Q и e для МАК при сополимеризации со Ст. При полимеризации, проведенной в отсутствие МЭЭ для МАК найдено, что фактор реакционной способности $Q = 1,56$, и фактор полярности $e = 0,65$, в то время как при наличии МЭЭ в полимеризующейся системе $Q = 0,79$ и $e = 0,7$.

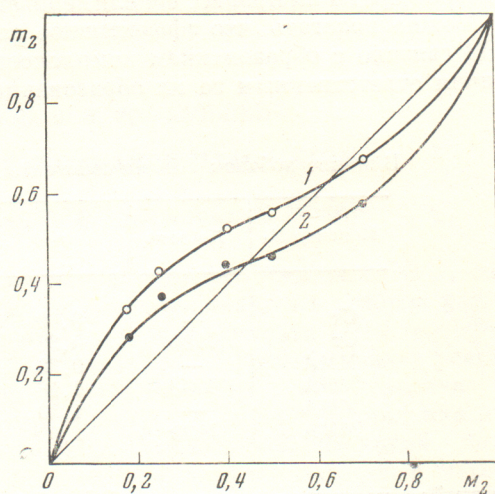


Рис. 3. Кривые состава сополимера Ст — МАК, полученные без добавки (1) и в присутствии МЭЭ (2), дозируемого из расчета 0,01 моля на моль кислоты. M_2 и m_2 — мольные доли МАК в мономерной смеси и сополимере соответственно

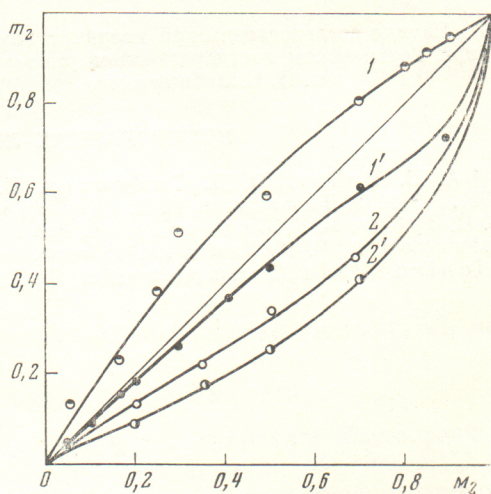


Рис. 4. Кривые состава сополимеров ММА — МАК (1), ММА — АК (2), полученные без добавок и соответственно с добавками 0,01 моля МЭЭ на моль кислоты (1') и (2'). M_2 и m_2 — мольные доли МАК или АК в мономерной смеси и в сополимере

Из изложенного следует, что обнаруженное нами характерное влияние незначительных дозировок меркаптоэфиров является новым примером воздействия среды на процесс сополимеризации.

Можно полагать, что эффективное влияние незначительных дозировок МЭЭ связано с образованием комплексов с растущими макрорадикалами, причем ответственным за их образование является атом серы, характери-

Таблица 1

Влияние добавок МЭЭ на константы совместной полимеризации

Мономер M_1	Добавка	r_1	r_2	Сономер M_2
Ст	—	0,20	0,62	МАК
Ст	МЭЭ	0,38	0,28	МАК
ММА	—	0,30	1,60	МАК
ММА	МЭЭ	1,18	0,63	МАК
ММА	—	1,50	0,31	АК
ММА	МЭЭ	2,02	0,11	АК

зующийся наличием вакантных $3d$ -орбиталей. Отличительные особенности серосодержащих соединений при реакциях полимеризации указаны в ряде работ ⁽⁵⁾. Уменьшение значения Q для МАК в присутствии МЭЭ при сополимеризации Ст с МАК, по-видимому, отражает существование резонансной стабилизации растущих радикалов-комплексов.

В заключение выражаем благодарность академику Г. А. Разуваеву за обсуждение работы и ценные советы.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
17 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, ДАН, 145, 822 (1962). ² А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Высокомолек. соед., 9, 2469 (1967). ³ В. П. Зубов, М. Б. Лачинов и др., Высокомолек. соед., 9Б, 667 (1967). ⁴ Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов и др., Высокомолек. соед., 9Б, 656 (1969). ⁵ Tagaki Waichiro, Tada Tsumomu et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1696 (1968).