

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. Москалева, Л. И. Волкова,
Л. В. Каницкая, А. К. Халиуллин

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

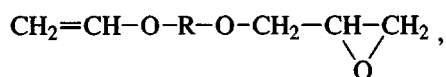
Поступила в редакцию 20.12.2000 г.

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 = CH₂-CH₂ (ВЭП₁); CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂ (ВЭП₂); (CH₂-CH₂-O)₂-CH₂-CH₂ (ВЭП₃), 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-

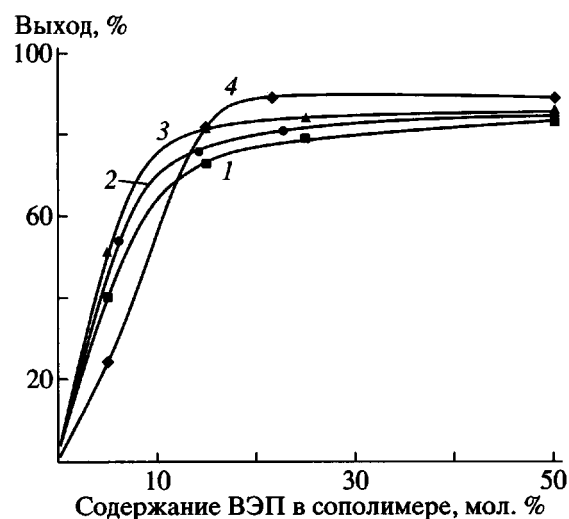


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров ВХ-ВЭП₂ (1, 2) и ВХ-ВЭП₃ (3, 4) в ацетоне (1, 3) и ДМСО (2, 4) от содержания ВЭП в исходной мономерной смеси.

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

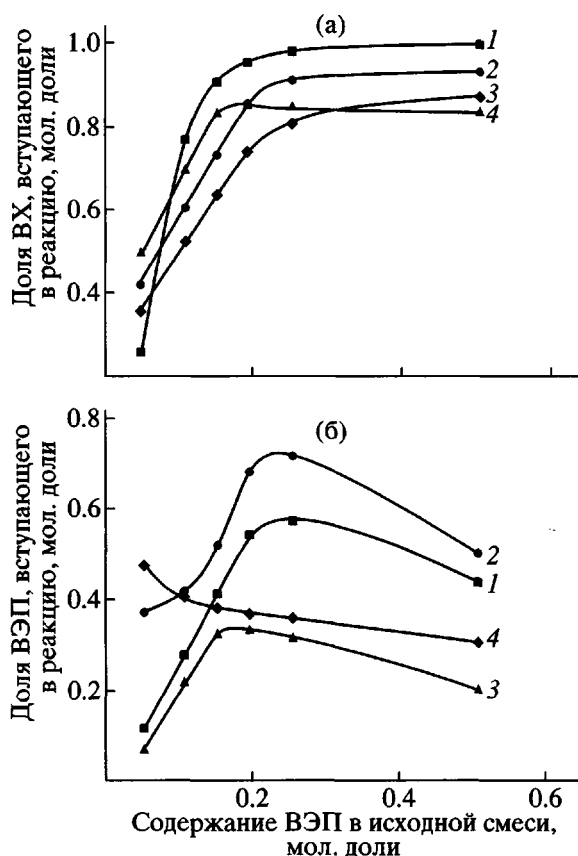


Рис. 2. Зависимость конверсии VX (а) и ВЭП (б) от содержания ВЭП в исходной мономерной смеси. Сополимеры VX–ВЭП₂ (1, 2), VX–ВЭП₃ (3, 4) в ацетоне (1, 3) и ДМСО (2, 4).

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). VX 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°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 ^{13}C . Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров 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 ДМСО- d_6 и ацетон- d_6 . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шостаковский М.Ф., Сидельковская Ф.П. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1956. № 3. С. 368.
2. Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Э.Ф. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации. Алма-Ата: Наука, 1985.
3. 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-(Vinylalkoxy)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-(vinylalkoxy)propylene oxides-2,3 with vinyl monomers, it was established that the process is activated by the low-activity 1-(vinylalkoxy)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.