

ИНИЦИРОВАНИЕ ВИНИЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
РТУТЬОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**Г. А. Разуваев, А. В. Рябов, С. Ф. Жильцов, В. А. Соколова,
Г. А. Воскобойник**

Известно, что целый ряд органических соединений металлов (Na, Li, Mg, Be, Cd, B, Al, Pb, Sb и др.) обладает свойством инициирования полимеризации винильных мономеров. Считают, что алкилы щелочных и щелочноземельных металлов (Mg, Be) [1] инициируют полимеризацию по анионному механизму; алкилы Zn и Cd [2] (II группа), B [3] и Al [2] (III группа), Sb [2] (V группа) вызывают полимеризацию по свободнорадикальному механизму.

В большей части опубликованных работ, посвященных изучению инициирующего действия металлорганических соединений, не учитывалось влияние кислорода на процесс полимеризации. За последнее время появились работы [2—4], в которых отмечается довольно сильное сокаталитическое действие малых добавок кислорода и перекисных соединений.

В имеющейся единственной работе Котона [5] показано инициирующее действие некоторых ртутьорганических соединений на полимеризацию винилакетата при 100°.

Нами была поставлена задача изучить действие кислорода на процесс полимеризации метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила (НАК) при разных температурах (30—50°) в присутствии как легко (дициклогексил и диизопропильтуть), так и трудно окисляющихся (диэтил- и дифенилртуть, циклогексил- и фенилмеркурхлориды) ртутьорганических соединений, которые еще мало изучены.

В присутствии вышеуказанных соединений идет полимеризация MMA и НАК, на которую сильное влияние оказывает кислород воздуха. В табл. 1 приведены полученные результаты, характеризующие инициирующую способность некоторых ртутьорганических соединений при полимеризации MMA.

Из данных таблицы следует, что все испытанные соединения способны инициировать полимеризацию MMA. Скорость полимеризации увеличи-

Таблица 1

Инициирующая способность ртутьорганических соединений при полимеризации MMA
(Продолжительность полимеризации 19 час. при 30° и 9 час. при 50°, 0,3 мол. % инициатора)

Инициатор	Превращение, %			Молекулярный вес·10 ⁻³
	при 30° в вакууме	при 50° в вакууме	в атмосфере воздуха	
(C ₂ H ₅) ₂ Hg	5,0	4,5	—	1,5
(изо-C ₂ H ₅) ₂ Hg	8,0	9,4	25	1,2
(C ₆ H ₁₁) ₂ Hg	8,0	20	43	1,3
(C ₆ H ₅) ₂ Hg	3,0	3,6	0	1,1
(C ₆ H ₁₁)HgCl	2,5	5,5	1,3	1,3
(C ₆ H ₅)HgCl	2,5	5,0	0,6	1,7

¹ Значения молекулярных весов определены для полимеров, полученных в отсутствие воздуха.

вается с повышением температуры. Однако при указанных температурах диссоциации ртутьорганических соединений не происходит.

Ранее было показано [6], что в присутствии незначительного количества кислорода при комнатной температуре происходит быстрый распад дициклогексилртути. Аналогичное действие кислород оказывает и на дизопропилртуть.

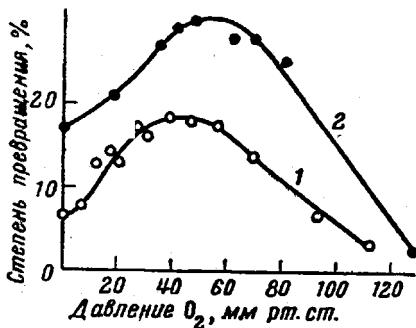


Рис. 1

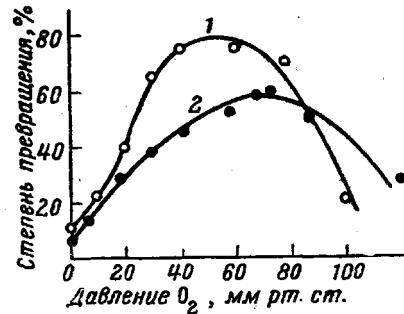


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения от парциального давления кислорода. Температура 30°; 0,5 мол. % (изо-С₃H₇)₂Hg:

1 — MMA, продолжительность полимеризации 11 час.; 2 — НАК, продолжительность полимеризации 3,5 час.

Рис. 2. Зависимость степени превращения MMA от парциального давления кислорода. Температура 50°; 0,5 мол. % инициатора; продолжительность полимеризации 5 час.:

1 — инициатор (С₆H₁₁)₂Hg; 2 — инициатор (изо-С₃H₇)₂Hg

Как видно из табл. 1, на скорость полимеризации в присутствии дизопропил- и дициклогексилртути оказывает большое влияние кислород воздуха, что можно объяснить образованием нестойких перекисных соединений, инициирующих процесс полимеризации. В присутствии же других соединений (дифенилртути и меркурхлоридов), более устойчивых к кислороду, последний оказывает ингибирующее действие.

Для более подробного изучения влияния кислорода на процесс полимеризации нами была проведена серия опытов при различных концентрациях кислорода. На рис. 1 и 2 показана характерная зависимость степени превращения MMA и НАК от парциального давления кислорода в системе при 30 и 50° в присутствии дизопропил- и дициклогексилртути. Из приведенных кривых следует, что увеличение содержания кислорода в системе вначале вызывает ускорение, а затем замедление полимеризации. Ускорение процесса полимеризации, как было сказано ранее, объясняется образованием нестойких перекисей ртутьорганических соединений. Последующее замедление реакции может быть объяснено, с одной стороны, распадом на молекулярные продукты металлорганических соединений, с другой стороны, — ингибирующим действием кислорода на процесс полимеризации. Ингибирующее действие было подтверждено на примере полимеризации MMA в присутствии дифенилртути при различной концентрации кислорода в системе. Тот же вывод можно сделать на основании данных табл. 1 о проведении полимеризации в атмосфере воздуха в присутствии менее активных инициаторов.

Кислород оказывает значительное влияние на величину молекулярного веса (рис. 3). При увеличении давления кислорода в полимерационных ампулах наблюдается быстрое снижение молекулярного веса до постоянной величины.

Из сопоставления кривых зависимости степени превращения MMA (рис. 1 и 2) и зависимости молекулярного веса (рис. 3) от содержания кислорода следует, что максимум глубины превращения соответствует

наименьшему и постоянному значению молекулярного веса полимера. Можно полагать, что максимум глубины превращения соответствует и максимальному содержанию образующихся радикалов в полимеризующейся массе.

С целью выявления механизма полимеризации мы провели сополимеризацию стирола с MMA, инициированную $(C_6H_{11})_2Hg$, и сополимеризацию MMA с акрилонитрилом (НАК) в присутствии $(изо-C_3H_7)_2Hg$ (табл. 2 и 3).

Из экспериментальных данных были вычислены относительные активности [7]: $r_1 = 0,8$ и $r_2 = 0,9$.

Из табл. 2 видно, что полученный сополимер близок по составу к исходной смеси мономеров.

Вычисленные относительные активности соответственно равны $r_1 = 0,05$ и $r_2 = 1,17$ (табл. 3). Найденные относительные активности по своей величине близки к приведенным в литературе значениям последних для свободнорадикального процесса в присутствии перекиси бензоила. Так, при сополимеризации стирола с MMA [7] (при 60°) получены $r_1 = 0,52$ и $r_2 = 0,46$; при сополимеризации НАК с MMA [8] при 60° $r_1 = 0,18$ и $r_2 = 1,35$.

Следовательно, из характера проведенной сополимеризации можно считать, что $(C_6H_{11})_2Hg$ и $(изо-C_3H_7)_2Hg$ вызывают полимеризацию по свободнорадикальному механизму.

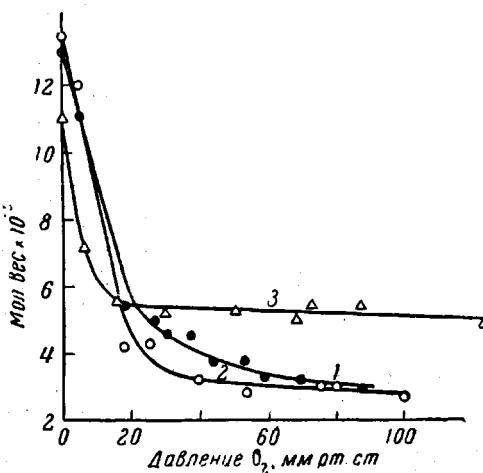


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса полимера от парциального давления кислорода:

1 — соответствует условиям опыта 1, рис. 1; 2 — опыта 1, рис. 2; 3 — опыта 2, рис. 2

Таблица 2

Сополимеризация стирола с MMA
(Продолжительность 6 час., 50°, 0,3 мол. % $(C_6H_{11})_2Hg$)

Состав исходной смеси, мол. %	Степень превращения, %	Элементарный анализ сополимера, %			Состав сополимера, мол. %		
		C	H	100 — (C + H)	стирол	MMA	
стирол	MMA						
29	71	1,5	69,94	8,16	21,90	31	69
49	51	1,6	74,80	8,23	16,97	46	54
69	31	2,1	81,67	7,90	10,43	67	33

Однако проведенные исследования влияния различных добавок ингибиторов радикальной полимеризации и передатчиков цепи: гидрохинона, резорцина, фенола, бензола, четыреххлористого углерода и диметиланилина показали, что указанные добавки (от 50 до 400 мол. % от $(C_6H_{11})_2Hg$), за исключением гидрохинона, не оказывают заметного влияния как на степень превращения, так и на величину молекулярного веса. Гидрохинон, введенный в различных количествах (от 50 до 500 мол. % от инициатора), вызывал уменьшение степени превращения MMA с 12 до 2—5% и молекулярного веса с 1 500 000 до 300 000. Все опыты по сополимеризации и с различными добавками проводили в отсутствие кислорода воздуха.

Нами также получены данные о глубине превращения ММА, полимеризующегося при разных температурах в присутствии диэтил- и дизопропилртуты (табл. 4).

Таблица 3

Сополимеризация акрилонитрила с ММА

(Продолжительность 14 час., 30°, 0,3 мол. % (изо- C_8H_7)₂Hg)

Состав исходной смеси, мол. %		Степень превращения, %	Содержание в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %	
НАК	ММА			НАК	ММА
30	70	3,5	3,22	20,7	79,3
50	50	2,2	5,00	30,5	69,5
70	30	2,6	6,21	36,6	63,4

Таблица 4

Сравнение инициирующей способности (C_2H_5)₂Hg и (изо- C_8H_7)₂Hg при полимеризации ММА при различных температурах

(Концентрация инициатора 0,3 мол. %)

Температура полимеризации, °C	Степень превращения в отсутствие кислорода, %		Степень превращения в атмосфере воздуха, %		Время полимеризации, часы
	(C_2H_5) ₂ Hg	(изо- C_8H_7) ₂ Hg	(C_2H_5) ₂ Hg	(изо- C_8H_7) ₂ Hg	
20	0	2	0	0	24
30	5,6	8	—	15	19
50	4,5	9,4	—	25	9
70	7,6	10	5	40	8

Как видно из табл. 4, с повышением температуры наблюдается ускорение полимеризации, причем большой эффект имеет место при проведении последней в атмосфере воздуха в присутствии дизопропилртуты. При полимеризации в присутствии диэтилртуты в атмосфере воздуха наблюдался индукционный период (5,5 час.).

Экспериментальная часть

Ртутьорганические соединения синтезировали по реакции Гриньяра. Оценку глубины полимеризации проводили как по результатам дилатометрических измерений, так и весовым методом. Используемые ММА и НАК подвергали очистке и вакуумированию путем повторных перегонок при низкой температуре. Для проведения опыта отбирали средние порции перегоненного на холода и профильтрованного через безводную окись алюминия мономера.

Молекулярный вес полиметилметакрилата определяли по формуле [2] : $[\eta] = 0,63 \cdot 10^{-4} M^{0.8}$ (хлороформ, 20°).

Вакуумирование системы проводили путем трехкратного откачивания при вымаживании (размораживании) жидким азотом реакционной смеси.

Опыты по изучению влияния кислорода проводили в ампулах определенного объема (30 мл), в которые вводили различные количества кислорода, контролируемые по парциальному давлению. Во всех опытах температура регулировалась с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Выходы

1. Показано, что ртутьорганические соединения обладают различной инициирующей способностью при полимеризации винильных мономеров (метилметакрилат и акрилонитрил). Из испытанных соединений (C_2H_5)₂Hg,

(изо- C_3H_7)₂Hg, (C_6H_{11})₂Hg, (C_6H_5)₂Hg, $C_6H_{11}HgCl$, C_6H_5HgCl наиболее активными инициаторами являются диизопропил- и дициклогексилртуть.

2. Присутствие кислорода значительно ускоряет процесс полимеризации, инициированный диизопропил- и дициклогексилртутью, и снижает инициирующую способность остальных указанных выше соединений. Ускорение полимеризации сопровождается уменьшением молекулярного веса. Скорость полимеризации возрастает с повышением температуры.

3. На основании данных о сополимеризации метилметакрилата со стиrolом и акрилонитрила с метилметакрилатом получены относительные активности, близкие по своей величине к активностям, найденным для свободнорадикального процесса.

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

Поступила в редакцию
20 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Welch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1345, 1959; N. L. Zutty, E. J. Welch, J. Polymer Sci., 43, 445, 1960.
2. J. Furukawa, T. Tsuruta, T. Fueno, R. Sakata, K. Ito, Makromolek. Chem., 30, 109, 1959; J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Shiota, J. Polymer Sci., 40, 237, 1959; J. Furukawa, T. Tsuruta, J. Polymer Sci., 28, 227, 1958.
3. Г. С. Колосников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 906.
4. N. Ashikari, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1056, 1959.
5. М. М. Котон, Докл. АН СССР, 88, 991, 1953.
6. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, Докл. АН СССР, 135, 87, 1960.
7. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948.
8. F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1701, 1945.

ORGANOMERCURY INITIATION OF VINYL POLYMERIZATION

G. A. Razuvaev, A. B. Ryabor, S. F. Zhiltsov, V. A. Sokolova,
G. A. Voskoboinik

Summary

The initiating action of organomercury compounds on the polymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile both in the presence and absence of oxygen has been investigated. It has been shown that of the compounds studied dicyclohexyl- and diisopropylmercury were the most active initiators. In the presence of these compounds oxygen has a strong effect on the polymerization process and on the molecular weight of the polymer. Under ordinary conditions dicyclohexyl- and diisopropylmercury readily undergo oxidation by molecular oxygen, apparently with the formation of peroxides that are effective initiators of polymerization. The polymerization rate increases with increase in temperature. Calculation of the relative activities in the presence of dicyclohexyl- and diisopropylmercury on the basis of data for copolymerization of styrene with methyl methacrylate and acrylonitrile with methyl methacrylate yielded values close to those found for the free radical process in the presence of benzoyl peroxide.