

УДК 66.095.26+678.746+678.8

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ
СО СТИРОЛОМ

М. М. Котон, Л. Ф. Докукина

Изучение способности к полимеризации олово- и свинецсодержащих мономеров винилового ряда показало, что введение атомов металлов в непредельные соединения повышает реакционную способность винильной группы [1]. Металлсодержащие стиролы и метакрилаты полимеризуются быстрее, чем незамещенный стирол и метилметакрилат. Кроме того, показано, что изученные мономеры легко вступают в сополимеризацию со стиролом. Поэтому представляло интерес оценить реакционную способность металлоорганических мономеров в реакции сополимеризации. Нами изучена сополимеризация и рассчитаны константы сополимеризации следующих пар мономеров: *n*-винилфенилтрифенилолово — стирол; *n*-винилфенилтрициклогексиллово — стирол; *n*-винилбифенилтрифенилолово — стирол; *n*-винилфенилтрифенилсвинец — стирол.

Экспериментальная часть

Для проведения сополимеризации использовали стирол (т. кип. 29—30° / 1—2 мм, n_D^{20} 1,5451) и синтезированные нами *n*-винилфенилтрифенилолово (т. пл. 109—110°), *n*-винилфенилтрициклогексиллово (т. пл. 104—105°), *n*-винилбифенилтрифенилолово (т. пл. 142—143°), *n*-винилфенилтрифенилсвинец (т. пл. 105—107°). Инициатором полимеризации служил динитрил азоизомасляной кислоты (0,1% по весу). Сополимеризацию проводили при 60° в откачанных ампулах. Вследствие плохой растворимости металлсодержащих мономеров в стироле, для всех систем исследована сополимеризация в растворе в толуоле.

Полученные сополимеры подвергали многократному пересажению из бензольных растворов метанолом и сушили до постоянного веса в вакууме при 70—90°. Состав сополимеров определяли по содержанию олова (или свинца) в сополимерах. Глубина превращения, определенная по выходу сополимеров, не превышала 25% (табл. 1).

Константы сополимеризации рассчитывали по интегральному уравнению Майо и Льюиса [2] и методом Штрайхмана [3]. Из найденных величин констант сополимеризации определяли относительную реакционную способность ($1/r_2$) металлсодержащих мономеров по отношению к радикалу стирола. Полученные значения констант сополимеризации приведены в табл. 2.

Кроме того, для изученных систем определена зависимость состава сополимера от продолжительности полимеризации, растворимость сополимеров и характеристические вязкости. Полученные результаты приведены в табл. 3—5.

Обсуждение результатов

Полученные значения констант сополимеризации показывают, что все оловоорганические мономеры при сополимеризации проявляют большую активность, чем стирол, причем к «своему» радикалу эти мономеры присоединяются легче, чем к «чужому» ($r_1 > r_2$).

Таблица 1

Сополимеризация стирола с ненасыщенными соединениями олова и свинца

Взято в реакцию, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Глубина полимеризации, %	Состав сополимера, мол. %		В реакцию не вошло мол. %	
M ₁ ⁰	M ₂ ⁰			m ₁	m ₂	M ₁	M ₂
<i>n</i> -Винилфенилтрифенилолово (M ₁) + стирол (M ₂) (в растворе)							
12,09	87,91	6,5	9,28	13,61	86,39	10,87	81,74
15,09	84,91	6,5	9,74	21,91	78,09	13,24	78,31
26,76	73,24	6,5	11,06	31,45	68,55	23,56	66,17
<i>n</i> -Винилфенилтрифенилолово (M ₁) + стирол (M ₂) (в массе)							
3,27	96,73	5,5	11,37	4,54	95,46	2,39	78,33
4,70	95,30	5,0	13,57	6,78	93,22	3,83	83,37
12,98	87,02	5,0	27,43	17,99	82,01	8,77	67,83
<i>n</i> -Винилфенилтрициклогексиллово (M ₁) + стирол (M ₂) (в растворе)							
8,66	91,34	6,5	11,80	9,46	90,53	7,57	80,88
12,84	87,16	4,5	5,91	17,36	82,64	11,91	82,76
21,79	78,21	6,5	15,39	25,04	74,96	18,17	67,38
<i>n</i> -Винилбифенилтрифенилолово (M ₁) + стирол (M ₂) (в растворе)							
4,54	95,46	6,0	15,58	5,58	94,42	3,70	81,39
10,88	89,12	8,5	22,65	14,68	85,32	7,90	71,82
19,27	80,73	4,5	8,35	32,74	67,26	17,18	76,44
<i>n</i> -Винилбифенилтрифенилолово (M ₁) + стирол (M ₂) (в массе)							
1,50	98,50	6,5	14,00	1,98	98,02	1,24	85,65
2,37	97,63	6,5	15,00	3,33	96,67	1,89	83,65
4,58	95,42	5,0	10,36	6,47	93,53	3,95	86,33
<i>n</i> -Винилфенилтрифенилсвинец (M ₁) + стирол (M ₂) (в растворе)							
6,76	93,24	6,5	17,60	6,94	93,06	5,54	76,96
8,25	91,75	6,5	16,88	8,48	91,52	6,83	76,41
13,31	86,69	6,5	22,30	13,54	86,46	10,27	67,65

Таблица 2

Константы сополимеризации

Система	r ₁	r ₂	1/r ₂	
<i>n</i> -Винилфенилтрифенилолово + стирол (M ₂):	в растворе	2,86 ± 0,04	0,826 ± 0,004	1,21
	в массе	2,67 ± 0,07	0,71 ± 0,01	—
<i>n</i> -Винилфенилтрициклогексиллово + стирол (M ₂):	в растворе	1,6 ± 0,1	0,96 ± 0,01	1,04
	в массе	4,7 ± 0,1	0,897 ± 0,004	1,11
<i>n</i> -Винилбифенилтрифенилолово + стирол (M ₂):	в растворе	4,7 ± 0,1	0,76 ± 0,01	—
	в массе	4,7 ± 0,1	0,76 ± 0,01	—
<i>n</i> -Винилфенилтрифенилсвинец + стирол (M ₂):	в растворе	1,22 ± 0,0	0,978 ± 0,0	1,02

Сравнение относительных реакционных способностей оловоорганических мономеров показывает, что наиболее реакционно-способным является *n*-винилфенилтрифенилолово ($1/r_2 = 1,21$). Увеличение объема заместителя и уменьшение степени сопряжения двойной связи с заместителем приводит к понижению активности мономера (табл. 2).

Таблица 3

Сополимеризация *n*-винилфенилтрифенилолова (M_1) со стиролом (M_2) (в толуоле при 60°)

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Превращение, %	Состав сополимера, мол. %		Растворимость	$[\eta]_{20^\circ}$ в бензоле
M_1^0	M_2^0			m_1	m_2		
4,80	95,20	5,5	13,5	6,78	93,22	Растворим	0,93
		9,5	15,38	7,20	93,80	То же	1,11
		17,0	23,97	5,63	94,37	80 % растворяется	1,27
20,60	79,40	27,0	59,60	5,46	94,54	Нерастворим	—
		9,5	20,72	22,20	77,80	Нерастворим	—
		17,0	50,00	24,68	75,32	То же	—
		27,0	61,80	20,13	79,87	» »	—

Таблица 4

Сополимеризация *n*-винилфенилтрициклогексиллолова (M_1) со стиролом (M_2) (в толуоле при 60°)

Состав исходной смеси, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Превращение, %	Состав сополимера, мол. %		$[\eta]_{20^\circ}$ в бензоле
M_1^0	M_2^0			m_1	m_2	
8,7	91,3	6,0	11,8	10,5	89,5	0,68
		9,0	14,6	14,8	85,2	0,86
		18,5	23,1	11,7	88,3	0,90
		25,5	29,3	9,1	90,9	0,92
22,1	77,9	6,0	15,4	25,0	75,0	0,63
		9,0	19,8	25,4	74,6	0,95
		18,5	32,0	26,8	73,2	0,97
		25,5	38,0	31,1	68,9	1,25

Таблица 5

Сополимеризация *n*-винилдифенилтрифенилолова (M_1) со стиролом (M_2) (в толуоле при 60°)

Состав исходной смеси, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Превращение, %	Состав сополимера, мол. %		Растворимость	$[\eta]_{20^\circ}$ в бензоле
M_1^0	M_2^0			m_1	m_2		
4,50	95,50	6	9,4	5,58	94,42	Растворим	—
		12	13,5	6,98	93,02	То же	0,62
		18	22,5	10,27	89,73	» »	0,78
		25	27,4	7,51	92,49	» »	0,88
18,98	81,02	6	8,35	32,74	67,26	Растворим	—
		12	28,3	34,67	65,33	Нерастворим	—
		18	30,0	25,44	74,56	То же	—
		25	33,1	21,83	78,17	» »	—

Замена атома олова на свинец приводит к значительному уменьшению активности мономера; при этом активности *n*-винилфенилтрифенилсвинца и стирола близки между собой (табл. 2).

Исследование зависимости состава сополимера от продолжительности полимеризации подтверждает вывод о большей активности

оловосодержащих мономеров по сравнению со стиролом, так как содержание олова в сополимерах превышает содержание олова в исходной смеси, а с увеличением продолжительности полимеризации содержание олова уменьшается. Постоянство состава сополимеров *n*-винилфенилтрифенилолова и стирола после полимеризации в течение 17 час., вероятно, связано с интенсивным образованием сшивок в результате отрыва углеводородных радикалов, о чем свидетельствует образование нерастворимого полимера. Повышение вязкости сополимеров с увеличением времени полимеризации можно связать с увеличением разветвленности полимерных цепей, которое в конечном счете приводит к «сшитому» состоянию.

Выводы

1. Изучена сополимеризация олово- и свинецсодержащих мономеров со стиролом, определены значения констант сополимеризации r_1 и r_2 , рассчитаны относительные реакционные способности мономеров к радикалу стирола.

2. Показано, что *n*-винилфенилтрифенилсвинец менее активен, чем *n*-винилфенилтрифенилолово по отношению к радикалу стирола: свинецсодержащий мономер по своей активности близок к стиролу.

3. Изученные оловоорганические мономеры по активности в сополимеризации со стиролом образуют ряд: *n*-винилфенилтрифенилолово > *n*-винилбифенилтрифенилолово > *n*-винилфенилтрициклогексиллолово.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Т. М. Киселёва, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., **2**, 1639, 1960.
2. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
3. Г. А. Штрайхман, Диссертация, 1950.

COPOLYMERIZATION OF ORGANOMETALLIC MONOMERS WITH STYRENE

M. M. Koton, L. F. Dokukina

Summary

A study of the copolymerization of tin- and lead-containing monomers with styrene showed that organotin monomers are more active than styrene, while the lead-containing monomers approach styrene in activity. The reactivity of organotin monomers depends on the structure of the substituent at the tin atom. An increase in bulk of the substituent and decrease in degree of conjugation of the double bond with the substituent leads to a fall of monomer activity in the copolymerization reaction.