

ЛИТЕРАТУРА

1. M. C. Gallazzi, L. Roggy, G. Natta, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
2. Е. И. Тилякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшuler, Докл. АН СССР, 124, 595, 1959.
3. Е. И. Тилякова, Б. А. Долгоплоск, Р. Н. Ковалевская, Т. Г. Журавлева, Докл. АН СССР, 129, 1306, 1959.
4. В. Л. Шмонина, Ф. Е. Куперман, Е. В. Сахарова, Е. И. Тилякова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A9, 1602, 1967.
5. E. O. Fischer, C. Bürgel, Z. Naturforsch., 16b, 77, 1961.
6. M. Honda, J. Körbl, V. Vazant, K. Grüber, Chem. listy, 51, 2259, 1957.
7. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Переильман, Т. В. Роде, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1079.
8. M. Fineiman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 529, 1950.
9. S. Goldwasser, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1766, 1939.
10. G. Lefebvre, F. Dawans, J. Polymer Sci., A2, 3277, 1964.
11. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер и др., Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.

УДК 541. 64:124/.128

НОВЫЙ ИНИЦИATOR РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Т. М. Фрунзе, А. А. Сахарова, Э. Ч. Тевдорадзе,
М. Е. Вольпин*

Недавно было показано, что металлическая ртуть в присутствии нуклеофильных реагентов (например иодистого натрия) реагирует при комнатной температуре с галоидными алкилами с образованием ртутьорганических соединений [1]. В случае бензильных галогенидов, кроме ртутьорганических соединений, образуются продукты сдвоивания соответствующих радикалов [2]; это можно объяснить следующей схемой реакции:



включающей стадию образования свободных бензильных радикалов.

В настоящей работе мы исследовали возможность использования такой системы (галоидалкил + ртуть + иодистый натрий) для инициирования радикальной полимеризации. В качестве мономера был выбран метилметакрилат (ММА). Проведение полимеризации при комнатной температуре исключает возможность протекания термической полимеризации MMA. Мы исследовали влияние галоидного алкила и растворителя на инициирующую способность системы (табл. 1).

Действительно, оказалось, что полимеризация MMA инициируется галоидным алкилом в присутствии ртути и NaI. Способность системы инициировать полимеризацию зависит от стабильности радикалов, образующихся в качестве промежуточных продуктов в этой реакции. Так, наиболее активными инициаторами являются бензилгалогениды. В системе с их участием образуется полиметилметакрилат (ПММА) с наибольшими выходами и молекулярными весами (для данных систем).

Наличие всех компонентов системы является необходимым условием для проявления инициирующего действия. В тех же условиях, но при исключении одного из компонентов инициирующей системы, полимериза-

Таблица 1

Полимеризация MMA с различными инициирующими системами

Опыт, №	Исходный алкилгалогенид	Растворитель	Выход ПММА, %	Мол. вес	Примечание
1	<i>n</i> -C ₄ H ₉ I	Этанол	0		
2	<i>n</i> -C ₄ H ₉ I	Диметоксизетан	7,5	500	Молекулярный вес определен криоскопически
3	<i>n</i> -C ₄ H ₉ I	Дистиллированная вода	0		
4	Иодбензол	Этанол	1		
5	"	Диметилформамид	13		
6	Бензилхлорид	Этанол	51	80 000	Молекулярный вес определен методом светорассеяния
7	"	"	59 *		
8	"	Диметилформамид	61	80 000	То же
9	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	Этанол	51		

* Все опыты проведены на воздухе, кроме опыта 7, который проведен в токе аргона.

Таблица 2

Влияние изменения компонентов инициирующей системы на полимеризацию MMA

Опыт, №	Алкилгалогенид	Металл	Нуклеофильный катализатор	Растворители	Добавки	Выход ПММА, %
1	Бензилхлорид	Hg	NaI	Диметилформамид	—	61
2	"	Hg	NaI	Этанол	—	51
3	"	Hg	NaI	"	ДФПГ *	0
4	"	Hg	NaI	"	ГХ **	0
5	—	Hg	NaI	Диметилформамид	—	0
6	—	Hg	NaI	Этанол	—	0
7	—	—	—	"	Hg ₂ I ₂	0
8	—	Hg	—	"	H ₂ gI ₂	0
9	—	—	NaI	"	H ₂ gI ₂	0
10	Бензилхлорид	—	NaI	"	H ₂ gI ₂	0
11	"	Hg	—	"	H ₂ gI ₂	0
12	"	Hg	NaBr	"	—	16
13	"	Hg	NaCl	"	—	1

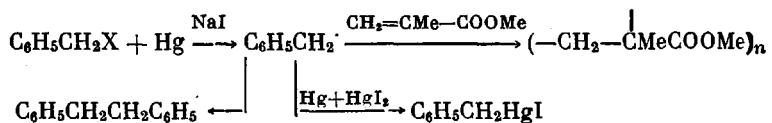
* ДФПГ — дифенилпикрилгидразил.

** ГХ — гидрохинон.

ция MMA не идет (табл. 2). Поскольку было установлено, что наиболее активной является система, включающая бензилгалогенид, эта часть работы была проведена на примере системы, включающей хлористый бензил. Так, в отсутствие иодистого натрия или металлической ртути (при прочих равных условиях) полимеризация вообще не идет. Большое влияние на ход полимеризации оказывают анионы — нуклеофильные катализаторы. По активирующему влиянию они располагаются в ряд I > Br > Cl (табл. 2). Как видно из этой таблицы, полимеризация MMA не пошла при замене ртути или NaI иодистой ртутью.

Полученные данные согласуются с предположением о том, что полимеризация MMA инициируется свободными радикалами, образующимися при

реакции галоидбензолов с металлической ртутью по общей схеме



В пользу радикального механизма реакции полимеризации свидетельствует и тот факт, что полимеризация ингибируется в присутствии кислорода (см. табл. 1, опыты 6 и 7) и специально добавленных ингибиторов. Так, добавление 1 вес.% дифенилпикрилгидразила или гидрохинона полностью ингибирует полимеризацию. Интересно, что в последнем случае образуется ртутьорганическое соединение, отвечающее по составу продукту иодмеркурирования метилметакрилата $\text{Hg}(\text{CH}_2-\overset{|}{\text{Cl}}-\text{COOCH}_3)_2$.

Радикальный характер полимеризации был доказан и сополимеризацией равномолекулярных количеств ММА и стирола. При проведении этой реакции в тех же условиях на ранних стадиях сополимеризации (выход 3,3%) был получен сополимер с соотношением звеньев, близким к исходному. Элементарный состав полученного сополимера: найдено, %: С 75,06; 74,93; Н 7,97; 8,11; вычислено для сополимера ММА и стирола (1 : 1), %: С 76,47; Н 7,84.

Экспериментальная часть

0,01 M галоидного алкила (арила), 0,05 M металлической ртути, 0,01 M NaI, 0,125 M метилметакрилата в 15 мл растворителя встряхивали в утке при комнатной температуре на быстроходной качалке (120 полных качаний в мин.) в течение 8 час. Реакционная смесь представляла собой слегка окрашенную жидкость, консистенция которой существенно менялась в зависимости от выхода ПММА.

Реакционную смесь растворяли в бензоле, промывали водой с целью удаления неорганических солей, высушивали, и полиметилметакрилат осаждали из бензольного раствора метанолом.

Для характеристики получаемого полиметилметакрилата использовали микронализ, ИК-спектроскопию и термомеханические данные. Молекулярный вес определяли методом светорассеяния и криоскопически.

Выводы

- Показана возможность использования системы галоидный алкил + ртуть + иодистый натрий для инициирования радикальной полимеризации метилметакрилата при комнатной температуре.
- Установлено, что инициирующая способность изученных систем зависит от стабильности образующихся радикалов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в реадцию
7 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

- М. Е. Вольгин, Э. Ч. Тевдорадзе, К. П. Бутин, Ж. общ. химии., 40, 315, 1970.
- М. Е. Вольгин, Э. Ч. Тевдорадзе, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1655.