

УДК 541.64:547.39

**ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ЭФИРОВ И
НИТРИЛОВ АКРИЛОВОГО И МЕТАКРИЛОВОГО РЯДОВ**

*Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Хватова,
Е. Н. Мильченко*

При изучении радикальной сополимеризации в присутствии солей преобладает тенденция подбора мономерных пар, где лишь один из компонентов обладает ярко выраженной способностью к комплексообразованию. Системы, где возможно образование комплексов обоих мономеров, изучены в гораздо меньшей степени [1].

Мы рассмотрели ряд систем последнего типа с целью сравнить активность непредельных эфиров и нитрилов при сополимеризации в присутствии солей. Сополимеризации подвергали акрилонитрил (АН), метакрилонитрил (МАН), метилакрилат (МА) и метилметакрилат (ММА) в различных комбинациях в присутствии льюисовых кислот — солей SnCl_4 , AlBr_3 . Значения r_1 , r_2 , рассчитанные методом Джоши-Капура, сведены в таблицу.

Обсуждение результатов удобнее проводить раздельно для систем MMA—АН, MA—АН, с одной стороны, и MMA—МАН—с другой, ввиду своеобразия поведения последней при радикальной сополимеризации. При рассмотрении механизма сополимеризации мы будем исходить из того, что при концентрации соль/мономер = 0,2–0,3 подавляющее количество актов роста цепи проходит с участием одной молекулы комплексообразователя [1] и что роль последнего заключается в дополнительной делокализации

Значения относительных активностей

$M_1 - M_2$	Соль *	Мольное соотношение соль: $(M_1 - M_2)$	$T, ^\circ\text{C}$	Инициирование	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
MMA — МАН	В массе	—	50	ДАК ** (0,5 вес. %)	$0,73 \pm 0,05$	$0,68 \pm 0,04$	0,50
	SnCl_4	0,2	50		$1,02 \pm 0,09$	$0,44 \pm 0,09$	0,44
	AlBr_3	0,3	40	УФ-облучение	$2,17 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,02$	0,98
MMA — АН	В массе	—	50	ДАК (0,5 вес. %)	$2,12 \pm 0,04$	$0,236 \pm 0,04$	0,500
	SnCl_4	0,3	50		$4,80 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,02$	0,576
МА — АН	В массе	—	40	ДАК (0,2 вес. %)	$0,81 \pm 0,13$	$1,33 \pm 0,16$	1,07
	SnCl_4	0,3	40		$1,45 \pm 0,22$	$0,7 \pm 0,13$	1,02
	AlBr_3	0,3	40	УФ-облучение	$1,95 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,01$	0,35

* Концентрация соли отвечает значениям, близким к предельным по величине влияния на состав сополимера, что установлено предварительными испытаниями.

** ДАК — динитрил азоизомасляной кислоты.

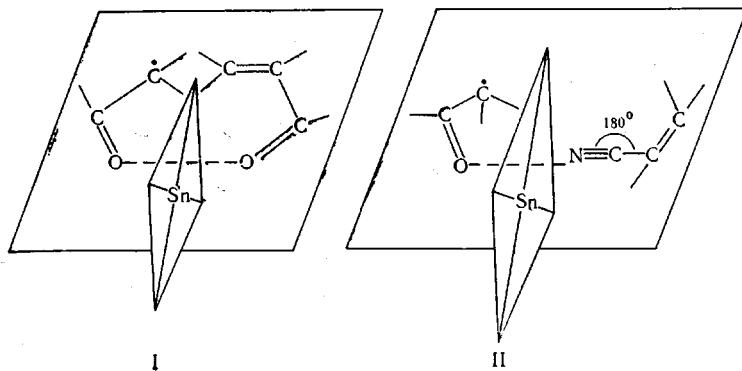
электронов мономеров и радикалов, координированных на молекуле соли.

Результаты сополимеризации MMA — АН и МА — АН в присутствии солей позволили сделать вывод о том, что независимо от того, какой из мономеров активней при сополимеризации в массе, в присутствии солей всегда активнее эфир, что проявляется в тенденции к обогащению сополимеров эфиrom, а также в увеличении r_1 (M_1 — MMA и МА) и уменьшении r_2 *. Увеличение r_1 свидетельствует о том, что в присутствии соли радикал эфира предпочтительнее взаимодействует со своим мономером.

Ранее показано, что при сополимеризации акриловых и метакриловых эфиров в присутствии льюисовых кислот активности мономеров сравниваются и $r_1, r_2 \rightarrow 1$ [1]. Это свидетельствует о том, что в присутствии комплексообразователя теряется избирательность присоединения, несмотря на большую реакционную способность метакрилатов, и является веским доказательством одновременного координирования на молекуле соли в переходном комплексе как мономера, так и радикала эфира [1].

Сопоставляя рассмотренные данные с нашими, можно предположить, что обнаруженная нами избирательность действия солей при сополимеризации эфиров с нитрилами объясняется невозможностью их одновременного координирования на металле солей в переходном комплексе. Эта гипотеза может быть пояснена на примере SnCl_4 .

Известно, что для соединений Sn характерно координационное число 6 и комплексы октаэдрического строения [3]. Допустив, что связь $\text{Sn} \leftarrow 0$ (или N) имеет σ природу, приходим к выводу, исходя из принципа наибольшего перекрывания, что ось орбитали неподеленной пары O(N) должна совпадать или лежать близко с линией связи. Учитывая ориентацию орбиталей неподеленных пар относительно связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ [4], приходим к следующим возможным структурам октаэдрических комплексов радикалов эфира с молекулами эфира или нитрила, координированных на SnCl_4 .



Из приведенных схем видно, что при одновременном координировании мономера и радикала эфира (I) возможно их взаимодействие, т. е. акт роста. Следовательно, комплекс I может быть переходным. В комплексе с участием нитрила (II) радикал и двойная связь разделены, вследствие чего взаимодействие между ними затруднено при условии одновременного координирования. Еще ярче проявляется разделение двойной связи и активного конца радикала в комплексе двух нитрилов.

Аналогичные рассуждения можно привести для комплексов AlBr_3 . В последнем случае для одновременного координирования двух лигандов на Al необходимо участие d -орбит последнего. Величина r_1 в присутствии льюисовых кислот для всех изученных пар понижается, что свидетельствует о том, что радикал нитрила преимущественно взаимодействует с эфи-

* Уравнение Майо — Льюиса при радикальной сополимеризации в присутствии галогенидов металлов применимо [2].

ром. Это объясняется тем, что в присутствии комплексообразователя электрофильность радикала нитрила повышается настолько, что он испытывает затруднения при взаимодействии с собственным мономером, и конкуренцию выигрывает менее электрофильный эфир. При сополимеризации MMA — МАН в массе $r_1, r_2 < 1$. То же наблюдается при сополимеризации МАН с другими метакриловыми эфирами [5].

С точки зрения схемы Алфрея — Прайса значения $r_1, r_2 < 1$ трудно объяснить при $e_1, e_2 > 0$. Возможно это обусловлено благоприятной стереохимией переходного комплекса при перекрестном росте или тонкими эффектами влияния группы CH_3 на полярность мономеров и радикалов метакрилатов.

По-видимому, в комплексе с AlBr_3 электрофильность радикала MMA возрастает настолько, что возникают существенные затруднения при взаимодействии с электрофильными МАН, а он преимущественно взаимодействует с MMA.

Мономеры MMA, MA, AN, МАН очищали путем ректификации. По данным хроматографического анализа, чистота мономеров не ниже 99,9%. Перед полимеризацией мономеры переконденсировали из объема с осушителем.

SnCl_4 разгоняли над P_2O_5 в вакууме и хранили в темноте; AlBr_3 очищали от шлаков и влаги двукратной возгонкой в вакууме. Инициатор ДАК трижды перекристаллизовывали из раствора изопропилового спирта.

Кинетику сополимеризации снимали дилатометрическим методом. Приготовление смесей и заполнение ампул-дилатометров проводили в атмосфере сухого аргона. Сополимеризацию MMA — AN и MA — AN осуществляли в растворе толуола из-за нерасторвимости комплекса AN — комплексообразователь при комнатной температуре.

Сополимеры 7%-ной конверсии очищали многократным переосаждением. Удаление комплексообразователя контролировали посредством контрольных опытов, заключающихся в введении солей в растворы сополимеров известного состава, последующей их очистке и анализе. Сополимеры анализировали на азот по Кельдалю.

Выводы

При сополимеризации метилметакрилата, метилакрилата с акрилонитрилом и метакрилонитрилом льюисовы кислоты избирательно увеличивают активность непредельных эфиров.

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

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1969; Л. И. Валуев, Диссертация, 1970.
- Shigeru Javimoto, Kiyoishi Ishii, Koichiro Arito, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1577, 1969.
- E. Okawara, M. Wada, Advances Organomet. Chem., 5, 137, 1967.
- К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, изд-во «Мир», 1967.
- G. G. Cameron, N. Grassie, I. E. Lamb, J. C. McNeill, J. Polymer Sci., 36, 173, 1959.

EFFECT OF SALTS ON THE COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ESTERS AND NITRILES

Yu. D. Semchikov, A. V. Ryabov, N. L. Khvatova,
E. N. Mil'chenko

Summary

The effect of Lewis acids on the radical copolymerization of methyl methacrylate (MMA), methyl acrylate (MA), acrylonitrile (AN), methacrylonitrile (MAN) is considered. In the case of radical bulk copolymerization of MMA — AN $r_1^{\text{app}} = 2.12 \pm 0.04$, $r_2^{\text{app}} = 0.236 \pm 0.04$; in the presence of SnCl_4 $r_1^{\text{app}} = 4.80 \pm 0.06$, $r_2^{\text{app}} = 0.12 \pm 0.04$. In the case of bulk copolymerization of MA — AN $r_1^{\text{app}} = 0.81 \pm 0.13$, $r_2^{\text{app}} = 1.33 \pm 0.16$; in the presence of SnCl_4 $r_1^{\text{app}} = 1.45 \pm 0.22$, $r_2^{\text{app}} = 0.7 \pm 0.13$; in the presence of AlBr_3 $r_1^{\text{app}} = 1.95 \pm 0.02$, $r_2^{\text{app}} = 0.18 \pm 0.01$, i. e. Lewis acids in radical copolymerization of the systems studied increase selectively the activity of unsaturated esters.