

УДК 541.64 : 547 (538.141+346)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1-ТРИЭТИЛГЕРМИЛБУТАДИЕНА-1,3 СО СТИРОЛОМ
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

К. А. Макаров, Т. К. Соловьева, А. Ф. Николаев

Синтезированы полимер 1-триэтилгермилбутадиена (ТЭГБ) и его сополимеры со стиролом и метилметакрилатом (ММА), определены константы сополимеризации и факторы активности ТЭГБ и его углеводородного аналога — 1-трет.бутилбутадиена-1,3 со стиролом и MMA.

Показано, что активность элементосодержащих алкадиенов может быть представлена следующими рядами: в реакциях гомополимеризации: Si>Ge>C>Sn; в реакциях сополимеризации: C>Si>Ge>Sn.

Высказано предположение об определяющем влиянии $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения в исследуемых элементосодержащих мономерах на их реакционную способность в реакциях гомополимеризации и сополимеризации.

Известно, что винильные и аллильные производные германий-, кремний- и оловоорганических соединений полимеризуются с трудом, под действием радикальных инициаторов независимо от положения двойной связи относительно атома элемента [1]. Было показано, что переход от винильных кремний- и оловосодержащих мономеров к их алкадиеновым аналогам сопровождается возрастанием сополимеризационной способности последних [2, 3].

Данная работа посвящена изучению сополимеризационной способности 1-триэтилгермил-(станил)-алкадиенов-1,3 и их углеродного аналога — 1-трет.бутилбутадиена-1,3 — с винильными мономерами.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Элементосодержащие мономеры получали гидрометаллизированием соответствующих алкенилацетиленовых углеводородов по реакции

$$(C_2H_5)_3M + HC \equiv C - CR = CH_2 \xrightarrow{H_2PtCl_6} (C_2H_5)_3M - CH = CH - CR = CH_2, \text{ где } R - H, CH_3; M - Si, Ge, Sn.$$

Мономеры имели показатели, соответствующие литературным [4, 5].

1-Трет.бутилбутадиен-1,3 (ТББ) получен согласно методике [6] и после перегонки имел константы чистого вещества.

Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектрами.

Стирол освобождали от ингибитора промыванием 10%-ным раствором NaOH, отмывали водой, сушили и перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 53°/50 тор.

Метилметакрилат (ММА) промывали 5%-ным водным раствором NaOH, отмывали водой до нейтральной реакции и сушили хлористым кальцием. Перед полимеризацией MMA перегоняли под аргоном (т. кип. 100°).

Сополимеризацию 1-триэтилгермилбутадиена-1,3 (ТЭГБ) и ТББ со стиролом и MMA проводили в растворе в этилбензоле при 80°. Концентрация инициатора — перекиси бензоила (ПБ) — составляла 1% от веса мономеров. В сополимеризации использовали сухие и хроматографически чистые мономеры и растворители.

Состав сополимеров определяли из результатов хроматографического анализа смесей непреагировавших мономеров по методике [7], а также из данных эле-

ментного анализа. В работе использовали хроматограф XL-4 (сorbент Resorb W+ +10% ПЭГА, диаметр частиц 0,2–0,3 мм, температура колонки для различных мономеров в пределах от 110 до 160°, скорость газа-носителя (водород) — 1,5 л/час).

Константы сополимеризации рассчитывали по разработанному ранее методу из данных кинетики с применением ЭВМ [8]. В основе расчета лежит минимизация «градиентным» методом суммарного отклонения теоретических кривых от экспериментальных данных. Для построения теоретических кривых использовали точное уравнение состава сополимера.

Обсуждение результатов

Отсутствие в ИК-спектре полимеров и сополимеров полос с частотой 3080–3100 см⁻¹, характерных для валентных колебаний связей C—H группы =CH₂, однозначно свидетельствует об отсутствии полимеров с концевой двойной связью (рис. 1). Кроме того, интенсивное поглощение в области 1615 см⁻¹, соответствующее колебаниям связей C=C с атомом германия в α -положении и отсутствие полос, отвечающих асимметричным колебаниям сопряженной диеновой системы при 1580 см⁻¹, дают основание сделать вывод, что имеет место 3,4-полимеризация по двойной связи, удаленной от атома германия с образованием полимера строения

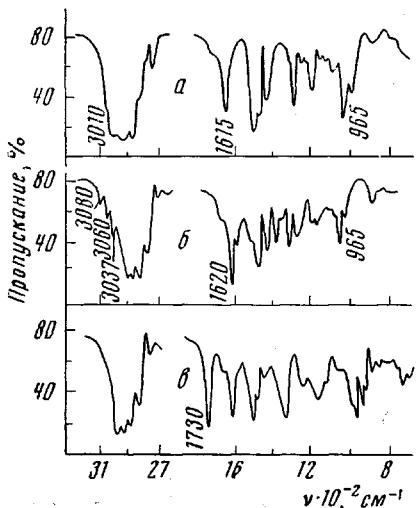


Рис. 1. ИК-спектры продуктов гомополимеризации ТЭГБ (а) и сополимеризации его со стиролом (б) и ММА (в)

Наличие в спектре продуктов сополимеризации ТЭГБ со стиролом (рис. 1, б) и ММА (рис. 1, в) полос 1620 и 965 см⁻¹ указывает на присутствие в макромолекуле двойной связи с атомом германия в α -положении. Присутствие звеньев стирола доказывает поглощение в области 3000 см⁻¹, характерное для ароматических соединений; присутствие звеньев ММА — наличие интенсивной полосы 1730 см⁻¹, присущей карбонильной группировке.

Данные элементного анализа сополимеров ТЭГБ подтверждают выводы об их составе на основании ИК-спектров.

Гомополимер, полученный полимеризацией ТЭГБ за 60 час. при 80°, представляет собой вязкий каучукоподобный продукт с $[\eta]=0,10 \text{ дL/g}$. Сополимеры со стиролом и ММА — белые порошкообразные вещества, $[\eta]=0,10–0,40 \text{ дL/g}$.

Сравнение полимеризационной способности ТЭГБ с другими элементо-диенами [2, 3] приводит к следующему ряду активности: Si>Ge>C>Sn, в основном совпадающему с рядом винильных элементосодержащих мономеров [9]. Меньшая активность оловосодержащих мономеров, наблюдаемая в случае элементоалкадиенов, возможно, обусловлена гомолитическим расщеплением связи Sn—C в триэтилстанилбутадиене (ТЭОБ), приводящим к образованию ингибирующих продуктов [10].

В табл. 1 представлены константы сополимеризации 1-триэтилгермил-(станил)-алкадиенов и их углеродного аналога (ТББ) со стиролом и ММА; для сравнения приведены данные по сополимеризационной способности кремнийсодержащих алкадиенов — 1-триэтилсилилбутадиена-1,3 (ТЭКБ) и 1-триэтилсилил-3-метилбутадиена-1,3 (ТЭКМБ).

Сравнение полученных констант сополимеризации со стиролом позволяет представить активность элементосодержащих алкадиенов (по величи-

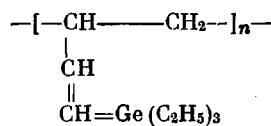


Таблица 1

Константы сополимеризации элементосодержащих алкадиенов
со стиролом и ММА

Мономеры	M ₁	r ₁	r ₂	1/r ₂	Q ₁	e ₁
С т и р о л (M ₂)						
ТЭКБ	H	2,17	0,45	2,22	1,96	-0,651
ТЭГБ	H	1,20	0,72	1,39	1,89	-1,184
ТЭОБ	H	0,91	0,83	1,22	1,83	-1,32
ТЭКМБ	CH ₃	1,10	0,64	1,56	2,56	-1,41
ТББ		2,46	0,40	2,50	2,76	-0,927
М М А (M ₂)						
ТЭКБ	H	1,10	0,871	1,15		
ТЭОБ	H	0,80	0,17	5,89		
ТЭКМБ	CH ₃	0,98	0,18	5,55		
ТББ		0,38	0,58	1,73		

Таблица 2

Значения индивидуальных констант роста цепи при гомополимеризации
(k₁₁, k₂₂) и сополимеризации (k₁₂, k₂₁) для элементосодержащих
соединений при 80°

Мономер (индекс в константе 1)	Полимерный радикал (индекс в константе 2)						
	MMA	стирол	ТББ	ТЭКБ	ТЭГБ	ТЭОБ	ТЭКМБ
ТЭКБ	738	657	—	209	—	—	—
ТЭГБ	—	410	—	—	43	—	—
ТЭКМБ	3580	460	—	—	—	—	16,9
ТЭОБ	4680	356	—	—	—	26,5	—
Стирол	1620	295	35,6	96,4	35,8	29	15,4
ТББ	1110	737	87,5	—	—	—	—
MMA	643	547	230	190	—	33,1	17,2

не 1/r₂) следующим рядом: C>Si>Ge>Sn, отличающимся от рядов для винильных и аллильных производных этих же элементов положением углеродного аналога — Si>C>Ge>Sn. Последний ряд построен нами по величинам 1/r₂ и Q в соответствии с литературными данными [11—13]. Даные по сополимеризации с MMA приводят к обратному ряду активности (табл. 1).

Активность непредельных соединений в радикальных реакциях гомо- и сополимеризации определяется активностью его мономерной и радикальной форм. Величина этой активности может быть оценена из данных расчета констант индивидуальных актов (k₂₁; k₁₂ и т. д.). Результаты таких расчетов по известным формулам [14] с использованием констант сополимеризации (табл. 1) приведены в табл. 2.

Ряды активности, полученные на основании этих констант, хорошо согласуются с экспериментальными рядами гомополимеризации.

Как видно из табл. 2, константы k₂₁ имеют тенденцию к убыванию слева направо в горизонтальном ряду, соответствующем уменьшению реакционной способности полимерных радикалов. В вертикальном ряду наблюдается заметное убывание констант скоростей элементосодержащих алкадиенов со стиролом в порядке Si>Ge>Sn, соответствующем уменьшению активности мономеров.

Понижение активности элементосодержащих мономеров при взаимодействии с полистирольным радикалом можно объяснить уменьшением степени сопряжения в этом ряду. Изучение физических и химических свойств триэтилсилил-(гермил-, станил-)бутадиенов [4] говорит о возможности существования в этих соединениях $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжения π -электронов двойной связи с вакантными d -орбиталами атома элемента. Уменьшение величины сопряжения мономеров, очевидно, связано с уменьшением $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в этом ряду. В пользу этого свидетельствует изменение констант сополимеризации r_1 , r_2 и величин дипольных моментов μ (рис. 2), часто используемых для характеристики величины указанного взаимодействия [4].

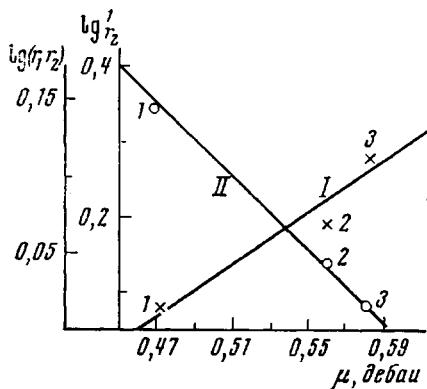


Рис. 2

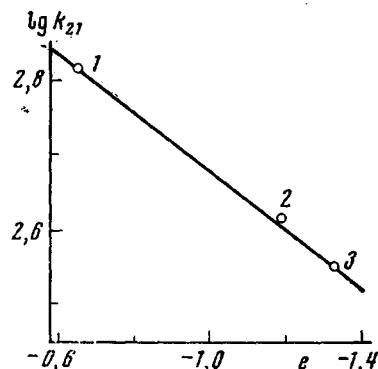


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $lg(1/r_2)$ (I) и $lg(r_1r_2)$ (II) при сополимеризации элементосодержащих алкадиенов со стиролом от μ . Здесь и на рис. 3: 1 – ТЭКБ, 2 – ТЭГБ, 3 – ТЭОБ

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости присоединения полистирольного радикала к молекулам элементосодержащих диенов от их полярности

Уменьшение реакционности радикалов элементосодержащих мономеров при взаимодействии со стиролом (величины k_{12} в табл. 2) не может быть объяснено согласно теории идеальной радикальной реакционной способности изменением эффектов сопряжения. Очевидно, здесь в силу вступает полярный фактор. Уменьшение скорости взаимодействия радикалов элементодиенов со стиролом ($e = -0,8$) свидетельствует о падении в этом ряду акцепторных свойств элементо-группы, что находится в соответствии с величинами e для этих мономеров. Понижение акцепторных свойств для элементосодержащих алкадиенов в этом ряду теоретически можно объяснить лишь уменьшением $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в том же ряду.

Аналогичная зависимость наблюдается и при взаимодействии полистирольного радикала ($e = -0,8$) с мономерами элементосодержащих алкадиенов (по величинам k_{21} в табл. 2) (рис. 3).

Существование обратного ряда активностей при сополимеризации элементосодержащих алкадиенов (e – отрицательная величина) с MMA ($e=0,4$) подтверждает найденные выше закономерности и свидетельствует о значительном влиянии полярного фактора на сополимеризационную способность элементоалкадиенов. Соблюдение подобных закономерностей для винильных элементосодержащих мономеров [12, 13, 16] говорит о специфическом влиянии элементо-группы на сополимеризационную способность непредельных элементосодержащих мономеров.

Совпадение рядов активности элементосодержащих алкадиенов (табл. 2) и винильных мономеров [9, 11, 12] в реакциях сополимеризации

и гомополимеризации, очевидно, обусловлено увеличением влияния активности мономера на общую скорость процесса, свойственного большинству элементосодержащих непредельных соединений.

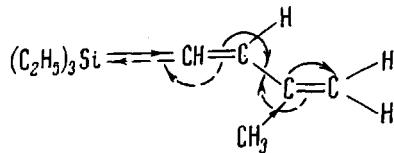
Большая активность элементосодержащих винильных [9] и алкадиеновых (табл. 2) мономеров в реакции гомополимеризации по сравнению с углеродными аналогами и совпадение этих рядов говорит о большем влиянии электронных эффектов, поскольку, как показано выше, в ряду элементо-алкадиенов стерические препятствия практически не влияют на скорость процесса.

Повышенная сополимеризационная способность углеродного аналога (ТББ) связана со специфическим понижением уровня переходного состояния вследствие акцепторно-донорного эффекта. Действительно, для большинства алкадиенов заместители, приводящие к увеличению электронной насыщенности системы, увеличивают сополимеризационную способность этих соединений [17, 18].

Сложноэфирная группировка ММА имеет высокую электроотрицательность и увеличивает скорость сополимеризации с мономерами, обладающими большими различиями в зарядах двойных связей, например, ТЭОБ ($e = -1,32$) (табл. 1).

Замена бутадиенового радикала ($e_{\text{тэкв}} = -0,65$) изопреновым ($e_{\text{тэкв}} = -1,41$) незначительно уменьшает реакционность кремнийсодержащего мономера со стиролом и резко увеличивает скорость сополимеризации с ММА, что также свидетельствует в пользу чувствительности элементо-алкадиенов к изменению полярности реагирующих систем.

Понижение скорости гомополимеризации и сополимеризации со стиролом для ТЭКМБ по сравнению с ТЭКБ может быть обусловлено влиянием стерических препятствий CH_3 -группы, находящейся рядом с центром расщущего радикала и меньшей поляризацией двойной связи в случае изопренпроизводных



Сравнение сополимеризационной активности непредельных элементосодержащих мономеров по отношению к стирольному (акрилатному) радикалу приводит к следующему ряду активности для кремний-(германий-, олово-)содержащих углеводородов: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}->\text{CH}_2=\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}->\text{CH}_2=\text{CH}->\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2->\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, обусловленному, очевидно, большим влиянием активности мономеров на скорость сополимеризации.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность М. Д. Стадничку, В. С. Завгороднему и З. Н. Коляскиной за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
13 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 979.
2. К. А. Макаров, В. С. Завгородний, Е. Н. Мальцева, А. Ф. Николаев, А. А. Петров, А. И. Андреев, Высокомолек. соед., А12, 1429, 1970.
3. К. А. Макаров, Т. К. Соловьева, М. Д. Стадничук, А. Ф. Николаев, А. А. Петров, Высокомолек. соед., А13, 1857, 1971.

4. М. Д. Стадничук, Диссертация, 1969.
5. Е. Н. Мальцева, В. С. Завгородний, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 39, 152, 1969.
6. З. Н. Коляскина, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 32, 1089, 1962.
7. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., Б10, 757, 1968.
8. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. М. Дынькин, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., А13, 2739, 1971.
9. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 178.
10. М. М. Котон, Т. М. Киселева, J. Polymer Sci., 52, 237, 1961.
11. C. E. Scott, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
12. Y. Minoura, Y. Sakamoto, J. Polymer Sci., 7, A-1, 3287, 1970.
13. Y. Minoura, Y. Sakamoto, Y. Suzuki, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2757, 1966.
14. Ю. Л. Спирин, Высокомолек. соед., А10, 1699, 1968.
15. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
16. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Докл. АН СССР, 177, 853, 1967.
17. K. Miyata, A. Terada, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2989, 1966.
18. Г. М. Томашевская, Диссертация, 1971.