

УДК 541.64:547(322+35)

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА РАДИКАЛЬНУЮ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛХЛОРИДА
С *n*-БУТИЛВИНИЛДИФЕНИЛОВОМ**

Л. И. Валуев, В. Б. Можжухин, Н. А. Платэ

Изучено влияние предельных и непредельных электронодонорных соединений на радикальную сополимеризацию винилхлорида и *n*-бутилванилдифенилолова. Показано, что все используемые добавки образуют комплексы с оловосодержащим мономером, активность которых выше активности *n*-бутилванилдифенилолова. Связывание оловосодержащего мономера в комплекс приводит к некоторому увеличению скорости сополимеризации и молекулярного веса сополимера и к значительному обогащению сополимера звеньями *n*-бутилванилдифенилолова.

Интерес к исследованию радикальной сополимеризации винилхлорида (ВХ) с оловосодержащими виниловыми мономерами обусловлен двумя причинами. Во-первых, изучение сополимеризации таких систем в присутствии электронодонорных соединений позволяет в значительной степени расширить общие представления о механизме комплексно-радикальной полимеризации, развитые в работах [1–3]. Кроме того, сополимеризация ВХ с ненасыщенными оловосодержащими соединениями представляет интерес как способ получения так называемых самостабилизованных полимеров [4–6]. В литературе описана радикальная сополимеризация этилена, ВХ, метилметакрилата (ММА) и стирола с различными виниловыми производными оловоорганических соединений и показано, что во всех изученных случаях константа сополимеризации винилстанианов близка к нулю [4–8]. В настоящей работе предпринята попытка изменения реакционной способности виниловых производных алкилстанианов с помощью электронодонорных добавок.

ВХ (ТУ МХП № 3897-53) пропускали через 30–35 %-ный раствор KOH, сушили сульфатом кальция и многократно переконденсировали в вакуумной установке. Хроматографически чистый ВХ хранили в емкостях вакуумной установки, снабженной манометрической системой для дозировки ВХ. *n*-Бутилванилдифенилолово (*n*-БВДФО), т. кип. 139–140°/0,06 тор, n_D^{20} 1,5784, синтезировали по методике [6]. Растворители и инициатор полимеризации — ДАК, очищали по общепринятым методикам. Сополимеризацию проводили в вакууме (10^{-3} – 10^{-4} тор) в среде дихлорэтана при 60° до конверсий 3–3,5 %. Сополимер переосаждали из дихлорэтана в метанол. С целью увеличения растворимости сополимеров реакцию сополимеризации проводили в условиях, способствующих получению сополимеров с невысокой молекулярной массой. Скорость сополимеризации определяли гравиметрически, а состав сополимера — по результатам элементного анализа. Молекулярные массы сополимеров определяли визкозиметрически в циклогексаноне при 25°. Предполагая, что присутствие небольшого количества звеньев оловоорганического мономера не оказывает существенного влияния на величины K и α в уравнении Марка — Кунна — Хаувинка, в расчетах использовали их значения для ПВХ.

Для выяснения влияния комплексообразования на параметры сополимеризации ВХ с *n*-БВДФО было изучено действие различных органических электронодонорных соединений на скорость сополимеризации, молекулярную массу и состав образующихся сополимеров (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что введение в исходную мономерную смесь электронодонорных соединений приводит к некоторому возрастанию скорости сополимеризации и молекулярной массы сополимеров, а также к значительному обогащению сополимеров звеньями *n*-БВДФО. Кроме того, из таблицы видно, что действие больших количеств добавок аналогично действию значительно меньших количеств.

Таблица 1

Зависимость параметров сополимеризации ВХ с *n*-БВДФО от природы и концентрации электронодонорного соединения

([ДАК]= $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[n\text{-БВДФО}]+[ВХ]=11$ вес.%, мольное отношение $[ВХ]/[n\text{-БВДФО}]=0,018$)

Электронодонорное соединение	Мольное отношение [добавка] / $[n\text{-БВДФО}]$	Содержание олова в сополимере, вес.%	Скорость сополимеризации, мг/час	ММ
Отсутствует	0	1,60	5,69	7000
ДМСО	116	5,41		
То же	2	6,35	8,94	8000
Диметилформамид (ДМФ)	107	5,70		
То же	2	5,65	7,70	8000
Ацетоуксусный эфир (АУЭ)	66	8,75		
То же	2	4,35	9,24	9500
Ацетонитрил (АцН)	2	5,94	6,20	8000
Этилацетат (ЭА)	2	6,23	10,17	8000

вию значительно меньших количеств. Это значит, что наблюдаемые изменения параметров сополимеризации вряд ли могут быть объяснены изменением каких-либо физических свойств растворителя, например его диэлектрической проницаемости, а, вероятно, обусловлены специфическим взаимодействием используемых соединений с *n*-БВДФО. Предварительными опытами было установлено, что все используемые добавки не оказывают практически никакого влияния на скорость гомополимеризации ВХ и на молекулярную массу образующегося полимера.

Таблица 2

Частоты поглощения функциональных групп электронодонорных соединений и их комплексов с *n*-БВДФО

Система	Функциональная группа	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
ДМСО	>S=O	1068	
ДМСО + <i>n</i> -БВДФО	>S=O	1010	-58
ЭА	>C=O	1748	
ЭА + <i>n</i> -БВДФО	>C=O	1722	-26
ДМФ	>C=O	1680	
	-N(CH ₃) ₂	1100	
ДМФ + <i>n</i> -БВДФО	>C=O	1660	-20
	-N(CH ₃) ₂	1115	+15
АцН	-C≡N	2258	
АцН + <i>n</i> -БВДФО	-C≡N	2268	+10
АУЭ	>C=O	1747	
АУЭ + <i>n</i> -БВДФО	>C=O	1740	-7

зывают практически никакого влияния на скорость гомополимеризации ВХ и на молекулярную массу образующегося полимера.

Для выяснения природы взаимодействия добавок с *n*-БВДФО были изучены ИК-спектры используемых соединений и их смесей с *n*-БВДФО. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Видно, что в смесях полоса поглощения функциональных групп электронодонорных соединений смещается в сторону более длинных волн в том случае, если функциональная группа содержит кислород, или в сторону

более коротких длин волн в том случае, когда функциональная группа содержит азот. Аналогичное смещение полосы поглощения валентных колебаний функциональных групп при добавлении к полярным мономерам координационно-ненасыщенных соединений, например $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ и т. п., наблюдали в работах [1–3]. Авторы показали, что этот эффект обусловлен образованием координационных комплексов. Следовательно, можно сделать вывод о том, что и в данном случае ответственным за сме-

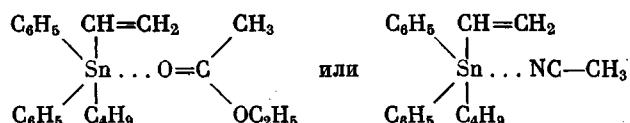
Таблица 3

Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси
в системе ВХ(M_1) – η -БВДФО – ДМСО
(Мольное отношение $[\eta\text{-БВДФО}]/[\text{ДМСО}] = 1:2$)

η -БВДФО в мономерной смеси, мол. %	η -БВДФО в сополимере, мол. %	r_1 *	r_2
1,0	1,9		
1,8	6,3		
3,0	6,7		
4,0	8,0	$0,35 \pm 0,11$	~ 0
5,0	9,1		

* В системе ВХ – η -БВДФО $r_1 = 2,0$, $r_2 = 0$ [6].

щение полос поглощения функциональных групп используемых добавок является образование координационного комплекса между электронодонорным соединением и оловоорганическим мономером предполагаемого строения



Таким образом, наблюдаемые изменения составов сополимеров ВХ с η -БВДФО обусловлены образованием комплекса между η -БВДФО и вводимой добавкой, причем чем выше прочность комплекса, которая пропор-

Таблица 4

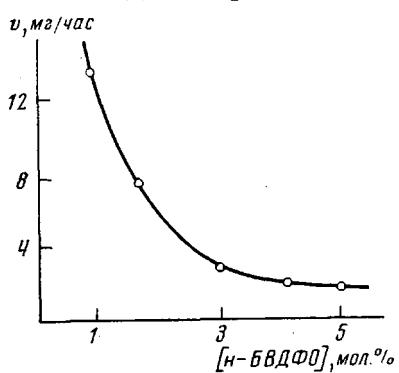
Зависимость параметров сополимеризации и частоты поглощения функциональных групп от природы электронодонорного соединения
(Мольное отношение [добавка]/[η -БВДФО] = 2)

Добавка	Δv , cm^{-1}	Содержание олова в сополимере, вес. %	Скорость сополимеризации, мг/час	ММ
ЭА	-26	5,23	10,17	8000
ММА	-15	18,00	18,10	7500
АцН	+10	5,94	6,20	8000
АцН	+6	12,00	7,31	7500

циональна величине смещения полосы поглощения функциональной группы [9], тем в большей степени сополимер обогащается звеньями оловоодержащего мономера. Особенность изученной системы состоит еще и в том, что используемый инициатор полимеризации также является электронодонорным соединением и способен конкурировать с вводимой добавкой при образовании комплекса с η -БВДФО. Полоса поглощения группы $C \equiv N$ в ИК-спектрах ДАК смещается от 2250 до 2255 cm^{-1} при связывании ДАК в комплекс с η -БВДФО. Связывание инициатора в комплекс обычно приводит к изменению скорости его распада, т. е. скорости инициирования, а следовательно, и к изменению скорости полимеризации и молекулярной массы полимера [10].

Для выяснения влияния комплексообразования на активность олово-органического мономера для системы ВХ (M_1) – κ -БВДФО (M_2) – диметилсульфоксид (ДМСО) была исследована зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси и оценены константы сополимеризации, приведенные в табл. 3.

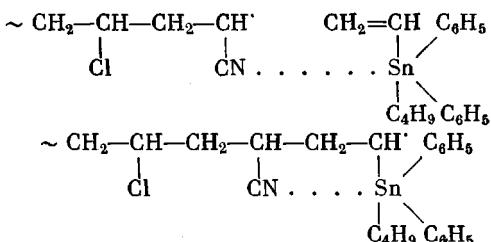
Из таблицы видно, что комплексообразование приводит к уменьшению значения r_1 , а значит, к увеличению активности η -БВДФО при его сополимеризации с ВХ. Значение константы $r_2=0$ свидетельствует о том, что комплексообразование не приводит к возможности гомополимеризации η -БВДФО. При этом, несмотря на повышение активности η -БВДФО,



Зависимость скорости сополимеризации от концентрации *n*-БВДФО в исходной мономерной смеси в системе BX - *n*-БВДФО - ДМСО

На рис. 10 указывают меньшие величины смещения полос поглощения функциональных групп в случае MMA и АН, их использование приводит к большему «кажущемуся» увеличению активности н-БВДФО.

Можно предположить, что больший эффект непредельных соединений обусловлен следующим. ММА или АН как более активные по сравнению с ВХ мономеры (константы сополимеризации ВХ (M_1) с MMA составляют $r_1=0,1$, $r_2=12,5$, с АН — $r_1=0,02$, $r_2=3$ [11]) легко присоединяются к винилхлоридному радикалу, чем ВХ. Поскольку каждая молекула MMA или АН связана в комплекс с оловоорганическим мономером, это приводит к увеличению времени контактирования двойной связи этого мономера с активным концом цепи, т. е. к кажущемуся увеличению активности η -БДФО. Таким образом, активный мономер в данном случае выступает в роли своеобразного носителя, способствующего вхождению в полимерную цепь малоактивного мономера.



Известной аналогией этому явлению, по-видимому, может служить более высокая реакционная способность диаллиловых соединений по сравнению с соответствующимиmonoаллиловыми соединениями [12].

Таким образом, из полученных результатов следует, что использование как предельных, так и непредельных органических электронодонорных соединений приводит к увеличению активности оловоорганического мономера при его сополимеризации с ВХ.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, С. Ю. Федорова, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A15, 1360, 1973.
 2. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., 9, A-1, 833, 1971.
 3. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1969.
 4. Н. А. Платэ, Т. Б. Заварова, В. В. Мальцев, К. С. Минскер, Г. Ф. Федосеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 803, 1969.
 5. В. А. Яшков, В. В. Мальцев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B13, 866, 1971; B14, 780, 1972.
 6. В. А. Яшков, Диссертация, 1972.
 7. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Н. П. Запевалова, Ж. общ. химии, 30, 186, 1960.
 8. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., B14, 595, 1972.
 9. S. Tusuike, S. Okamura, J. Polymer Sci., B5, 95, 1967.
 10. М. Б. Лачинов, Б. М. Абу Эль Хаир, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., A15, 504, 1973.
 11. К. С. Минскер, Энциклопедия полимеров, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 455.
 12. E. J. Goethals, E. De Witte, IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, Preprints, v. 3, p. 207.
-