

УДК 541.64:547(245+246+258.11)

**ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА
НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ**

*Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Семчиков Ю. Д.,
Модева Ш. И., Егорочкин А. Н., Калинина Г. С.,
Лютин Е. Г.*

Изучено влияние соединений кремния, германия и олова на сополимеризацию метакриловой и акриловой кислот с виниловыми мономерами. Установлено, что хлориды и трехзамещенные гидриды кремния, германия и олова приводят к уменьшению содержания звеньев кислоты в сополимере, причем величина эффекта существенно зависит от природы заместителя и основного элемента модификатора системы. Отличительной особенностью новых модификаторов является воздействие на сополимеризацию в катализитических количествах, не превышающих 1% в мономерной смеси. Показано образование комплексов с переносом заряда между непредельными кислотами и соединениями элементов группы IVB. Высказано предположение, что изменение состава сополимера является следствием взаимодействия модификатора с переходным комплексом, в результате чего понижается уровень его резонансной стабилизации.

В подавляющем большинстве случаев для управления реакцией роста при радикальной сополимеризации требуются концентрации комплексообразователей, соизмеримые с концентрацией мономера [1]. В последнее время появились работы, где при использовании в качестве комплексообразователей, регуляторов состава сополимеров — тиоспиртов [2, 3], ароматических углеводородов [4, 5], полиенов [6] — показано, что предельные изменения в составе сополимера наблюдаются при содержании указанных соединений менее 1% от содержания мономера. Совокупность этих работ позволяет говорить о развитии нового этапа исследований по разработке способов управления формированием цепи в радикальной сополимеризации, перспективного в практическом отношении, поскольку использование катализитических количеств модификатора снимает проблему удаления его из конечного продукта. В связи с изложенным особо актуальной представляется задача расширения круга модификаторов и мономеров, для которых характерны указанные выше явления.

В данной работе рассматривается возможность использования в качестве модификаторов при сополимеризации метакриловой (МАК) и акриловой (АК) кислот с метилметакрилатом (ММА), бутилакрилатом (БА), стиролом и винилацетатом (ВА) каталитических количеств элементоорганических соединений и галогенидов кремния, германия и олова. Последние имеют вакантные *d*-орбитали, как и сера, соединения которой являются весьма эффективными регуляторами состава сополимеров АК и МАК [2, 7].

Методика очистки мономеров, растворителей, полимеров и техника анализа состава сополимеров описаны в работе [7]. Инициатор ДАК очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола. Приготовление реакционных смесей и заполнение ампул осуществляли в атмосфере аргона. Полимеризацию проводили в вакууме до конверсии не выше 5%. Скорость полимеризации изучали дилатометрически. Константы сополимеризации рассчитывали аналитическим методом [8]. УФ-спектры

мономеров, соединений кремния, германия и их смесей записывали на спектрофотометре «Perkin — Elmer-402» в гексане. Спектры люминесценции $(C_6H_5)_3SiH$ и его смеси с МАК в гексане снимали на двойном монохроматоре ДМР-4. Возбуждение осуществляли четвертой гармоникой лазера ЛТИПЧ-4.

Изучен широкий круг соединений элементов группы IVB, отличающихся природой заместителей при центральном атоме, а также природой самого элемента. Установлено, что во всех системах, где проявляется изменение состава сополимера, предельные изменения величин эффективных

Рис. 1. Зависимость величин эффективных констант сополимеризации от концентрации модификатора
 a : стирол — МАК — $(C_6H_5)_3GeH$; 1, 1' — 30, 2, 2' — 60 и 3, 3' — 90°; 1—3 — r_1 , 1'—3' — r_2 ; 6: ВА — МАК — C_6SiH ; 60°;
 $1 = r_1^{\text{eff}}$, $2 = r_2^{\text{eff}}$; n_d , n_k — число молей модификатора и МАК соответственно. $[ДАК] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Кривые состава сополимера MMA — МАК, полученного в присутствии гидридов (a) и хлоридов элементов группы IVB (b):

a : 1 — в массе, 2 — $(C_6H_5)_3SiH$; 3 — $(C_6H_5)_3GeH$, 4 — $(C_6H_5)_3SnH$; 6: 1 — в массе, 2 — $SiCl_4$, 3 — $GeCl_4$; $n_d : n_k = 0.01$; $[ДАК] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 60°

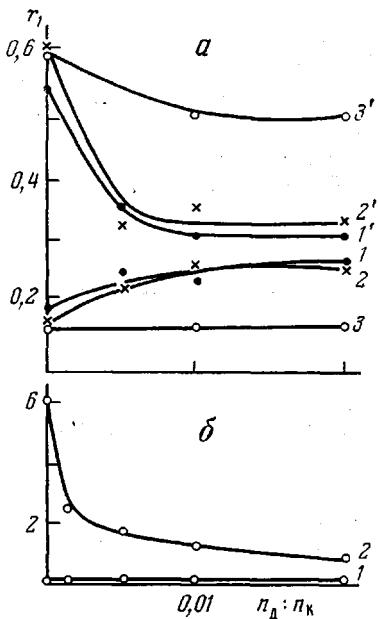


Рис. 1

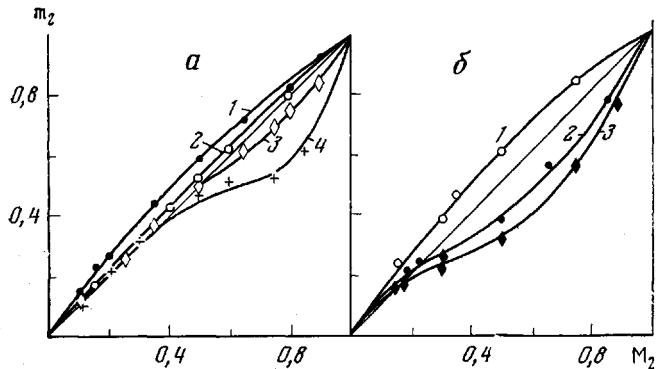


Рис. 2

относительных активностей наблюдаются при соотношении вводимой добавки и непредельной кислоты $n_d : n_k = (0.5-1) \cdot 10^{-2}$, что иллюстрируется примерами, приведенными на рис. 1. Совокупность полученных результатов по сополимеризации при оптимальной концентрации различных модификаторов представлена в таблице.

Как видно из данных таблицы и рис. 2, уменьшение содержания МАК в сополимере зависит от природы элемента группы IVB в изученных соединениях. Наибольшие эффекты наблюдаются для производных Ge, Sn, что, по-видимому, обусловлено большей склонностью их к образованию меж-

**Значения эффективных констант сополимеризации МАК и АК с ММА, ВА, стиролом и ВА в присутствии соединений группы IVB
($n_d : n_k = 1 \cdot 10^{-2}$, 60° , [ДАК] = $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л)**

Мономер		Модификатор	$r_1^{\text{ЭФ}}$	$r_2^{\text{ЭФ}}$	Характер процесса
M ₁	M ₂				
ММА	МАК	—	0,60±0,06	1,30±0,07	Гетерогенный
		(C ₂ H ₅) ₄ Si	0,60±0,06	1,30±0,07	
		(C ₂ H ₅) ₃ SiH	0,65±0,02	1,01±0,01	
		(C ₆ H ₅) (CH ₃) ₂ SiH	0,68±0,07	0,45±0,12	
		(C ₂ H ₅) ₃ SiH	0,68±0,01	0,94±0,02	
		(CH ₃) ₂ ClSiH	0,99±0,04	0,69±0,04	
		Cl ₃ SiH	0,94±0,02	0,40±0,02	
		(C ₂ H ₅) ₃ GeH	0,64±0,02	0,60±0,03	
		(C ₂ H ₅) ₄ Ge	0,60±0,06	1,30±0,07	
		(C ₆ H ₅) ₃ GeH	0,76±0,02	0,65±0,01	
		(C ₆ H ₅) ₃ SnH	0,34±0,02	0,60±0,03	
		SiCl ₄	0,59±0,03	0,42±0,03	
		GeCl ₄	1,06±0,10	0,20±0,04	
		—	0,15±0,05	3,26±0,16	Гетерогенный
ВА	МАК	GeCl ₄	0,04±0,03	0,58±0,07	
		—	0,16±0,02	0,62±0,03	Гомогенный
Ст *	МАК	(C ₂ H ₅) ₃ SiH	0,19±0,02	0,21±0,02	
		(C ₆ H ₅) (CH ₃) ₂ SiH	0,40±0,01	0,20±0,01	
		(C ₆ H ₅) ₃ SiH	0,24±0,02	0,22±0,02	
		(CH ₃) ₂ ClSiH	0,23±0,02	0,21±0,03	
		Cl ₃ SiH	0,25±0,06	0,06±0,06	
		(C ₆ H ₅) ₃ GeH	0,26±0,02	0,35±0,03	
		SiCl ₄	0,50±0,05	0,15±0,04	
		GeCl ₄	0,34±0,08	0,08±0,04	
		—	0,01±0,01	6,23±0,88	Гетерогенный
		(C ₆ H ₅) (CH ₃) ₂ SiH	0,01±0,01	1,60±0,34	
ВА	МАК	Cl ₃ SiH	0,01±0,01	0,67±0,28	
		(C ₂ H ₅) ₄ Si	0,01±0,01	6,23±0,88	
ВА	АК	GeCl ₄	0,01±0,01	0,80±0,05	Гетерогенный
		—	0,08±0,02	1,89±0,12	
		(C ₆ H ₅) ₃ GeH	0,07±0,03	0,80±0,13	

* Стиrol.

молекулярных комплексов за счет взаимодействий ($p \rightarrow d$) σ -типа по сравнению с соединениями кремния [9].

Анализируя влияние природы заместителей в трехзамещенных гидридах кремния и германия на способность последних изменять состав сополимера (таблица, рис. 3), можно сделать вывод, что содержание кислоты уменьшается симбатно способности этих соединений к образованию молекулярных комплексов. Действительно, хорошо известно, что комплексообразующая способность кремний- и германийорганических соединений, как правило, возрастает при повышении акцепторных свойств заместителей [9, 10]. Так, при переходе от соединений типа R_nSi (R=алкил, арил) к R_{4-n}Cl_nSi и к SiCl₄ стабильность молекулярных комплексов с *n*-донорами увеличивается. Имеются также наблюдения, что при замене в SiCl₄ атомов хлора на атомы водорода способность кремнийорганического соединения к комплексообразованию повышается, по-видимому, из-за стерических эффектов [10]. В соответствии с этим по эффективности влияния на состав сополимера справедлив ряд



Отсутствие эффекта при сополимеризации МАК — МАК, ВА — МАК в присутствии тетраэтильных производных кремния и германия (таблица), по-видимому, обусловлено как низкой способностью к комплексообразова-

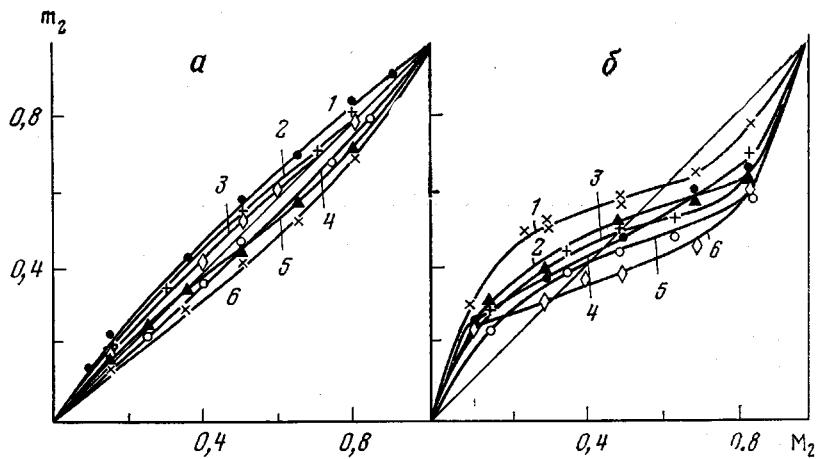


Рис. 3. Кривые состава сополимеров MMA – MAK (a) и стирол – MAK (b), полученных в присутствии различных гидридов кремния:
1 — в массе, 2 — $(C_2H_5)_3SiH$, 3 — $(C_6H_5)_2SiH$, 4 — $(CH_3)_2ClSiH$, 5 — $(C_6H_5)_2SiH$,
6 — Cl_3SiH ; $n_d : n_K = 0,01$; $[ДАК] = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 60°

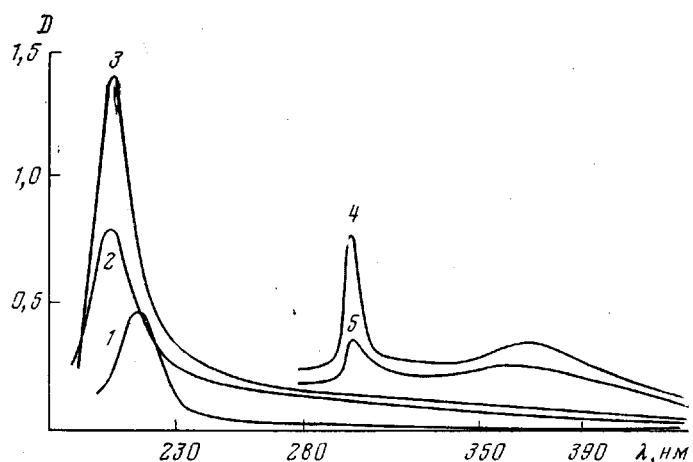


Рис. 4. УФ-спектры поглощения растворов в гексане:
1 — MAK (10^{-4} моль/л), 2 — Cl_3SiH (10^{-4} моль/л), 3 — $GeCl_4$
(10^{-4} моль/л), 4 — MAK ($4,5$ моль/л) + Cl_3SiH ($0,1$ моль/л) и 5 —
MAK ($4,5$ моль/л) + $GeCl_4$ ($0,1$ моль/л); 20°

нию тетраалкильных соединений этих элементов, так и стерическими эффектами этильных групп, которые препятствуют сближению молекул донора и акцептора на оптимальное расстояние, необходимое для образования комплекса.

Существенное изменение констант сополимеризации с изменением температуры реакции свидетельствует о слабых межмолекулярных взаимодействиях (рис. 1, a).

Непосредственно наличие донорно-акцепторного взаимодействия между соединениями кремния и германия с непредельными кислотами установлено путем УФ-спектроскопических исследований. На рис. 4 приведены характерные полосы переноса заряда с максимумом в области ~ 360 нм, появляющиеся в смеси мономер – модификатор и отсутствующие в спектрах индивидуальных веществ. Обнаружение полосы переноса заряда комплексов мономеров с алкильными и арильными производными Si и Ge осложнено двумя обстоятельствами: малой интенсивностью полосы и наложением интенсивного поглощения акцептора. Наличие межмолекулярных

взаимодействий в последнем случае установлено по изменению интенсивности спектров люминесценции (рис. 5). Как видно из рисунка, введение МАК вызывает тушение люминесценции $(C_6H_5)_3SiH$. Поскольку из спектров поглощения следует, что низший электронный уровень у МАК выше, чем у $(C_6H_5)_3SiH$, то обычного тушения путем передачи энергии от $(C_6H_5)_3SiH$ к МАК быть не может, а понижение интенсивности связано с образованием комплекса [11]. Таким образом, из электронных спектров со всей очевидностью вытекает наличие донорно-акцепторного взаимодействия в системе непредельная кислота — добавка.

Как уже отмечалось выше, регулирующая способность модификаторов проявляется при введении их в мономерную смесь в катализитических количествах. Это делает невозможным объяснение уменьшения содержания звеньев кислоты в сополимере из-за изменения реакционной способности комплексно-связанного мономера, так как свыше 99% мономера находится в свободном состоянии. Вместе с тем даже при концентрациях 0,5–1 мол.% содержание модификатора на несколько порядков превышает концентрацию радикалов в системе.

На основании вышеизложенного мы предполагаем, что в процессе регулирования состава сополимера определяющим является изменение реакционной способности либо активного центра, оканчивающегося звеном АК или МАК, либо переходного комплекса в результате взаимодействия с модификатором ($p \rightarrow d$) σ -типа. Возможность такого взаимодействия вытекает из сходства электронных структур радикала роста и мономера и наличия межмолекулярного взаимодействия последнего с добавкой. В любом случае нарушается система сопряжения димерной и цепочечной форм, в которой существуют МАК и АК в отсутствие модификатора [3]. Кроме того, мы предполагаем возможность двоесвязанности в комплексе за счет $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия, что приводит к снижению уровня его резонансной стабилизации. Об этом, в частности, свидетельствует увеличение скорости гомополимеризации МАК в 1,3 раза в присутствии $(C_6H_5)_3GeH$ при мольном соотношении добавки и МАК, равном $5 \cdot 10^{-3}$ (60° , $[ДАК] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л). В то же время эти модификаторы не изменяют реакционной способности активного центра, оканчивающегося звеном MMA, что подтверждается отсутствием эффекта при сополимеризации MMA со стиролом в присутствии $(C_6H_5)_3SiH$ и $(C_6H_5)_3GeH$. Указанные модификаторы не изменяют и скорости гомополимеризации MMA и стирола.

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

Поступила в редакцию
11 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
2. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, В. М. Солдатов, Докл. АН СССР, 194, 1338, 1970.
3. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. П. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., A13, 1414, 1971.
4. Е. М. Шайхутдинов, Б. А. Жубанов, С. Х. Хусаинова, Высокомолек. соед., B15, 869, 1973.
5. Е. М. Шайхутдинов, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, С. Х. Хусаинова, Высокомолек. соед., A19, 1861, 1977.
6. С. Р. Рафиков, А. И. Воробьева, В. А. Подгородецкая, Высокомолек. соед., B20, 245, 1978.

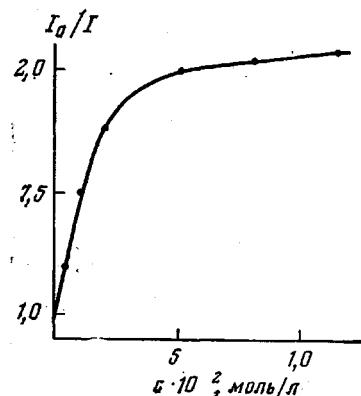


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции $(C_6H_5)_3SiH$ ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) от концентрации МАК в растворе гексана при 20°

7. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, А. Н. Егорочкин, Т. Е. Сухова, Б. А. Кузнецов, А. Ю. Лаптев, Высокомолек. соед., A21, 327, 1979.
8. А. И. Езриевов, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., A11, 1570, 1969.
9. E. A. V. Ebsworth, In *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, ed. by A. G. Mac. Diarmid, v. 1, N. Y., 1967, p. 1.
10. Н. М. Аллагова, Ю. М. Кеслер, Ж. структ. химии, 5, 332, 1964.
11. Б. Рэнби, Я. Рабек, *Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров*, «Мир», 1978, стр. 33.

**INFLUENCE OF SILICON, GERMANIUM AND TIN COMPOUNDS
ON THE COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED ACIDS**

*Smirnova L. A., Knyazeva T. Ye., Semchikov Yu. D.,
Modeva Sh. I., Yegorochkin A. N., Kalintina G. S.,
Lyutin Ye. G.*

Summary

The influence of silicon, germanium and tin compounds on the copolymerization of methacrylic and acrylic acids with vinyl monomers has been studied. It was found that chlorides and trisubstituted hydrides of silicon, germanium and tin decreased the content of acid units in copolymers. The effect depends essentially on the nature of the substituent and central element of the modifier and on the temperature. The important feature of new modifiers is an activity in catalytic quantities (<1% in monomer mixture). The formation of charge-transfer complexes between unsaturated acids and compounds of elements of IV B group was shown. It is assumed that the change of copolymer composition is caused by the interaction of the modifier with transitional complex resulting in the lowering of the level of its resonance stabilization.
