

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 3

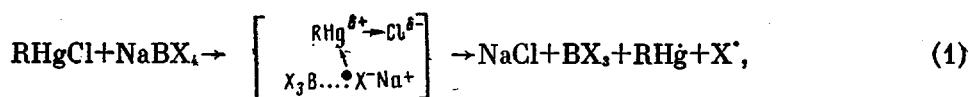
УДК 541.64 : 547.25

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ, ОЛОВА И СВИНЦА

*Разуваев Г. А., Жильцов С. Ф., Лядкова Л. И.,
Кашаева В. Н., Соколова В. А., Мазанова Л. М.*

Изучена инициирующая способность бинарных систем на основе смешанных металлоорганических соединений ртути, олова и борогидрида или тетрафенилбората натрия в реакциях полимеризации виниловых мономеров. Установлено, что на стадии инициирования в полимерную цепь входит органометаллический радикал в качестве концевого звена. Это обстоятельство обуславливает стойкость образующихся полимеров по отношению к плесневым грибам. Показано, что эти полимеры можно использовать и для инициирования вторичной полимеризации с целью получения блок-сополимеров.

Ранее было показано, что в реакциях ртутьорганических хлоридов $RHgCl$ ($R-n-C_3H_7$, изо- C_3H_7 , $C_6H_5CH_2$, C_6H_5) с борогидридом [1] и тетрафенилборатом натрия [2] генерируются свободные радикалы



где $X = H, C_6H_5; 2BH_3 \rightarrow B_2H_6$.

При проведении этих реакций в среде виниловых мономеров образующиеся радикалы инициируют их полимеризацию [3, 4]. Настоящая работа посвящена более детальному изучению инициирующих бинарных систем на основе смешанных металлоорганических соединений ртути, олова и свинца и борогидрида или тетрафенилбората натрия в реакциях полимеризации виниловых мономеров.

Начальная скорость полимеризации MMA в растворе диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима) в объемном отношении 2 : 1 соответственно зависит от природы R ртутьорганического хлорида и практически не зависит от лиганда X комплексного соединения бора (табл. 1). На рис. 1 приведена температурная зависимость начальной скорости полимеризации MMA в диглиме, инициированной системой изо- $C_3H_7HgCl - NaBH_4$, из которой было вычислено значение суммарной энергии активации данного процесса, равное 69,5 кДж/моль. Для системы $C_6H_5HgCl - NaB(C_6H_5)_4$, использованной для инициирования полимеризации MMA в массе, оно выше (95,4 кДж/моль).

Бинарная система не теряет инициирующей активности при замене ртутьорганического хлорида на смешанное олово- или свинецорганическое соединение. На рис. 2 приведена кинетика полимеризации MMA в массе в присутствии системы из бензоата trimetилолова и тетрафенилбората натрия при 30 и 50°.

При полимеризации MMA, инициированной бинарными системами на основе смешанных органических производных ртути, олова и свинца, образуются полимеры, мало отличающиеся по своим физико-химическим свойствам (молекулярной массе, теплостойкости, термостабильности и др.) от полимера, полученного на перекиси бензоила (ПБ). Температура начала их распада в среднем составляет 250°, для образца ПММА, приготовленного на ПБ, она равна 245°.

Одной из особенностей вышеуказанных инициирующих систем является возможность получения биостойких полимеров, обусловленная вхождением атомов металла в полимерную цепь. Органометаллические радикалы

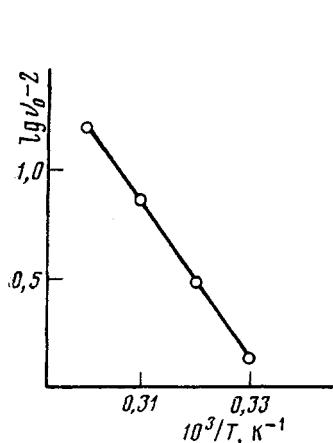


Рис. 1. Температурная зависимость начальной скорости полимеризации MMA, инициированной системой изо- $C_3H_7Hg\cdot Cl-NaBH_4$ (по 0,3 мол% к MMA)

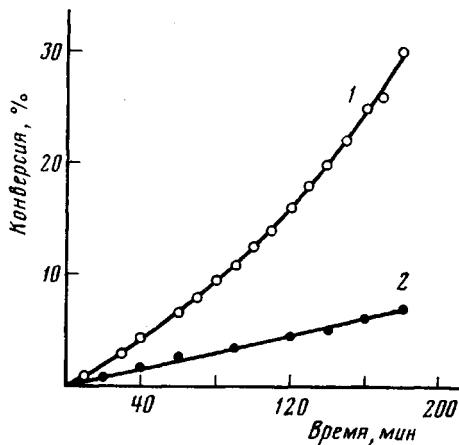


Рис. 2. Кинетика полимеризации MMA в массе при инициировании системой $(CH_3)_2SnOCOC_6H_5-NaB\cdot(C_6H_5)_4$ (по 0,5 мол% к MMA) при 50 (1) и 30° (2)

$(RHg^\cdot, R_2Sn^\cdot, R_3Pb^\cdot)$, образующиеся согласно реакции (1), принимают участие в стадии инициирования полимеризации и, следовательно, входят в макромолекулу полимера в качестве концевого звена. Многократно пересаженные полимеры (до 6 раз) анализировали на содержание ртути и олова методом эмиссионной спектроскопии. Ртуть была идентифицирована по чувствительной линии в спектре с длиной волны 253,6 нм, а олово — по интенсивным линиям 289,4 (Sn_{II}), 303,4 (Sn_I) и 317,4 нм (Sn_{III}).

Пересаженные образцы полимеров проявляют стойкость по отношению к плесневым грибам (табл. 2). Оценка грибостойкости осуществлялась согласно ГОСТ 13410-67 и 9.051-75 по трем методам А-І, А-ІІ и В, описанным ранее [5]. Образцы полимеров обрабатывали суспензией спор следующих штаммов плесени: *Aspergillus niger* V. Tieghem, *Penicillium funiculosum* Thom, *Peacilomyces varioti* Bainir, *Trichoderma lignorum* Perssevr, *Chaetomium globosum* Kunze. Пленки ПММА и ПС, полученные в присутствии ПБ, покрываются плесенью более чем на 25%, т. е. не обладают грибостойкостью. Образцы с оценкой 0 баллов по методу А-І и 0—2 балла по методам А-ІІ и В относятся к практически стойким.

Биостойкие полимеры (0 баллов по трем методам) были получены при сополимеризации бутилметакрилата и метакриловой кислоты, инициированной бензоатом триметилолова в присутствии тетрафенилбората натрия при 60—70°.

ПММА и ПС, синтезированные в присутствии инициирующей системы изо- $C_3H_7HgCl-NaBH_4$, были использованы для защиты проводов типа БПВЛ и хлопчатобумажных нитей от плесени. Длительные испытания защищенных изделий в интервале температур от —60 до +75° показали

Таблица 1

Значения начальных скоростей полимеризации MMA в диглиме при 50° и 0,3% (к массе MMA) инициирующей смеси при эквимольном соотношении ее компонентов

Инициирующая система	$v_0 \cdot 10^5$, моль/л·с	Инициирующая система	$v_0 \cdot 10^5$, моль/л·с
изо-C ₃ H ₇ HgCl – NaBH ₄	30,94	C ₆ H ₅ CH ₂ HgCl – NaBH ₄	23,40
изо-C ₃ H ₇ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄	28,10	C ₆ H ₅ CH ₂ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄	21,52
н-C ₃ H ₇ HgCl – NaBH ₄	26,21	C ₆ H ₅ HgCl – NaBH ₄	19,40
н-C ₃ H ₇ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄	24,40	C ₆ H ₅ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄	18,72

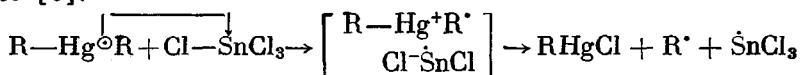
Таблица 2

Условия полимеризации MMA, инициированной бинарной системой с эквимольным соотношением ее компонентов при 50 (опыты 1–6, 8, 9), 60 (опыт 10) и 70° (опыт 7), значения молекулярной массы и характеристика биостойкости образующихся полимеров

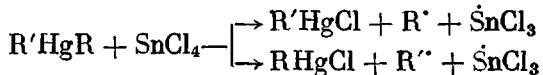
Опыт, №	Инициатор (% к весу MMA)	Время реакции, сек	Конверсия MMA, %	$M \cdot 10^{-5}$	Степень роста плесени (баллы) по методам		
					A-I	A-II	B
1	изо-C ₃ H ₇ HgCl – NaBH ₄ (0,9)	2,5	20,0	5,2	0	0	1
2	изо-C ₃ H ₇ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄ (0,5)	1,0	13,5	5,0	0	0	1
3	C ₆ H ₅ CH ₂ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄ (0,5)	1,0	11,5	—	0	0	1
4	C ₆ H ₅ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄ (0,5)	1,0	10,0	8,2	0	0	1
5	(CH ₃) ₃ SnCl – NaBH ₄ (0,7)	4,0	7,0	5,7	0	0	1
6	(CH ₃) ₃ SnCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄ (1,6)	3,0	30,0	—	0	0	1
7	(CH ₃) ₃ SnOCOC ₆ H ₅ – NaB(C ₆ H ₅) ₄ (1,8)	7,5	Блок ~95	2,4	0	1	1–2
8	(C ₂ H ₅) ₃ PbOCOCH ₃ – NaBH ₄ (1,1)	4,0	13,0	15,0	0	1	2
9	(C ₆ H ₅) ₃ PbCl – NaBH ₄ (0,7)	1,0	6,0	—	0	0	0
10	ПБ (0,7)	2,0	8,5	9,0	1	2	3

положительные результаты. При визуальном осмотре с помощью микроскопа ($\times 60$) появления плесени, шелушения и изменения цвета не обнаружено.

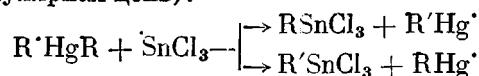
Другой принципиальной особенностью бинарных инициирующих систем на основе ртутьорганических соединений является возможность использования их для получения блок-сополимеров. Макромолекулы, содержащие конечные ртутьорганические группы, представляют собой несимметричное металлоорганическое соединение ртути R'HgR, где R' – макромолекулярная цепь. Следовало ожидать, что такие полимеры будут активными во вторичных процессах полимеризации. Путем «оживления» эти полимеры можно использовать для получения блок-сополимеров. Известно, что соединения R₂Hg в присутствии хлорного олова инициируют радикальную полимеризацию. Источником радикалов является следующий процесс [6]:



Поэтому макромолекулы, содержащие конечные ртутьорганические группы, могут быть «оживлены» при взаимодействии с хлорным олово-



(R' — макромолекулярная цепь).



При полимеризации в среде мономеров нами были получены блок-сополимеры и проведена вторичная полимеризация MMA. Блок-сополимеризация осложняется побочным процессом гомополимеризации, инициированной радикалами R' · и SnCl₃. Впервые на возможность получения блок-сополимеров таким способом было показано при использовании «активных» полимеров, полученных в присутствии диизопропилртуты [7]. В табл. 3 приведены результаты вторичной полимеризации MMA в присутствии «активного» ПММА.

Таблица 3

Значения молекулярной массы «активного» ПММА и продуктов вторичной полимеризации MMA, проведенной в масле (опыты 1–3 и 7) или в ацетоне * (опыты 4–6) при 50° в присутствии 1% (к массе MMA) SnCl₄·5H₂O

Опыт, №	Инициатор для получения «активного» ПММА	$M \cdot 10^{-5}$ «активного» ПММА	ПММА : вес. ч	Время полимеризации, час	Конверсия, %	$M \cdot 10^{-5}$ вторичного ПММА
1	C ₆ H ₅ CH ₂ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄	5,00	1 : 5	15	60	9,72
2	изо-C ₃ H ₇ HgCl – NaBH ₄	4,85	1 : 5	15	60	9,89
3	изо-C ₃ H ₇ HgCl – NaBH ₄	4,85	1 : 10	15	60	9,80
4	C ₆ H ₅ CH ₂ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄	5,00	1 : 5	15	61	8,70
5	C ₆ H ₅ CH ₂ HgCl – NaB(C ₆ H ₅) ₄	5,00	1 : 5	30	78	15,00
6	ПБ	9,00	1 : 5	15	16	7,90
7	(CH ₃) ₃ SnOCOC ₆ H ₅ – NaB(C ₆ H ₅) ₄	3,50	1 : 11	18(70°)	47	7,30

* Ацетон : MMA = 1 : 1 об. ч.

Таким образом, из данных табл. 3 видно, что при контакте MMA с «активным» ПММА, содержащим олово- и ртутьорганические концевые группы, в присутствии SnCl₄·5H₂O происходит увеличение молекулярной массы. Это свидетельствует о вторичной полимеризации MMA, инициированной «оживленным активным» ПММА (опыты 1–5 и 7).

Контакт с MMA неактивного ПММА, т. е. не содержащего ртутьорганических концевых групп и полученного в присутствии ПБ, не приводит к увеличению молекулярной массы (табл. 3, опыт 6). Ее снижение происходит за счет вклада низкомолекулярных фракций, образующихся при инициировании полимеризации MMA хлорным оловом.

В табл. 4 приведены результаты полимеризации MMA, метакриловой кислоты (МАК) и акрилонитрила (АН), инициированной соответственно «активным» ПС и ПММА. Блок-сополимеры выделяли методом селективной экстракции и дробного осаждения в подходящих растворителях.

Таким образом, мы показали возможность использования инициирующих систем на основе ртутьорганических соединений для получения биостойких полимеров и некоторых блок-сополимеров. В обычных условиях бинарные системы RHgCl – NaBX₄ удобны в обращении. По скорости инициирования они не уступают перекиси бензоила. Данные инициирующие системы могут быть рекомендованы для получения биостойких полимеров и некоторых других полимеров с заданными свойствами.

MMA обрабатывали последовательно раствором щелочи, водой, сушили гидридом кальция и перед употреблением переконденсировали в вакуумированной системе (n_D^{20} 1,1130). Акрилонитрил сушили едким калием, очищали перегонкой (n_D^{20} 1,3911). Стиrol очищали от ингибиторов 10%-ным раствором KOH и 3–4%-ным раствором H₂SO₄, промывали водой, сушили Na₂SO₄ и перегоняли в вакууме (n_D^{20} 1,5469). Чистоту мономеров контролировали хроматографически. Полимеризацию осуществляли дилатометрически. Компоненты инициирующей смеси, взятые в отдельности, практически не вызывали полимеризацию MMA и стирола.

Таблица 4

Полимеризация MMA, MAK, (AH), инициируемая «активными» ПС и ПММА в присутствии 1% (к весу мономеров) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 70° (опыт 1) и 50° (опыты 2 и 3)

Опыт, №	«Активный» полимер (инициатор)	Соотношение «активный» полимер : мономер, вес. ч.	Время полимеризации, час	Конверсия, % от «активного» полимера	Фракционный состав продуктов полимеризации	Наименование (количество фракций), %	Состав блок-сополимера, %
1	ПСТ (<i>uzo</i> - $\text{C}_5\text{H}_7\text{HgCl} - \text{NaBH}_4$)	ПСТ : MMA = 1 : 4	7	55	1. Растворимая в ацетонитриле 2. Растворимая в циклогексане 3. Нерастворимая	ПММА (38) ПС (42) Блок-сополимер (20)	— — [MMA] : [стирол] = 40 : 60
2	ПММА ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCl} - \text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)	ПММА : смесь * = 1 : 10	15	120	1. Растворимая в ацетоне 2. Растворимая в спирте 3. Нерастворимая	ПММА + сополимер с низким содержанием MAK (38) ПМАК (40) Блок-сополимер (22)	[MMA] : [MAK] = 6 — [MMA] : [MAK] = 62 : 38
3	ПММА (<i>uzo</i> - $\text{C}_5\text{H}_7\text{HgCl} - \text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)	ПММА : AH = 1 : 10	15	63	1. Растворимая в ацетоне 2. Нерастворимая	ПММА (60) Блок-сополимер + ПАН (40)	— —

* MAK : ацетон = 1 : 1 об. ч.

При получении блок-сополимеров синтез исходных «активных» полимеров, содержащих ртутьорганические концевые группы, был осуществлен при 70° в присутствии 0,5% (к весу мономера) инициатора RHgCl-NaBX₄ при эквимольном соотношении его компонентов. По достижении 10%-ной степени превращения мономера в полимер, последний высаживали эфиром, очищали от остаточного мономера перекристаллизацией (ПММА из ацетона, ПС из бензола) и анализировали на содержание ртути методом эмиссионной спектроскопии. При осуществлении блок-сополимеризации очищенные «активные» полимеры растворяли в мономерах, содержащих SnCl₄·5H₂O, и проводили полимеризацию. Блок-сополимеры выделяли и очищали в аппарате Сокслетта. Нерастворимый сухой остаток после экстракции, содержащий блок-сополимеры (табл. 4), анализировали на состав в опыте 1 элементарным методом по содержанию кислорода, в опыте 2 — потенциометрическим титрованием раствора в ДМФ 0,1 н. спиртовым раствором NaOH в присутствии тимолфталеина и в опыте 3 — методом ИК-спектроскопии (с использованием характеристических частот (1730 C=O и 2250 cm⁻¹ C≡N)). Характеристическую вязкость ПММА определяли в вискозиметре Уббеледе, молекулярную массу рассчитывали по формуле [8]: $[\eta] = 7,5 \cdot 10^{-5} M^{0,7}$.

Горьковский государственный
педагогический институт
им. М. Горького

Поступила в редакцию
20 XII 1979

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

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Жильцов, Л. И. Качаева, Л. Ф. Кудрявцев, В. Н. Кашаева, Г. Г. Петухов, Ю. А. Каплин, Ж. общ. химии, 44, 2496, 1974.
2. Л. И. Качаева, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Л. Ф. Кудрявцев, Г. Г. Петухов, Ж. общ. химии, 42, 1029, 1972.
3. Г. Г. Петухов, В. Н. Кашаева, С. Ф. Жильцов, Л. И. Качаева, Л. Ф. Кудрявцев, Химия и химич. технол., 17, 106, 1974.
4. В. А. Соколова, С. Ф. Жильцов, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., B15, 92, 1973.
5. С. Ф. Жильцов, В. А. Соколова, Л. М. Мазанова, И. П. Ческидова, А. В. Рябов, Пласт. массы, 1976, № 6, 18.
6. В. А. Соколова, С. Ф. Жильцов, Л. М. Мазанова, А. В. Рябов, ВИНТИ, Деп. № 3027-75, 1975.
7. Г. А. Разуваев, Ю. Д. Семчиков, С. Ф. Жильцов, В. А. Соколова, Л. М. Мазанова, Докл. АН СССР, 231, 353, 1976.
8. А. И. Шатеншней, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 177.

SYNTHESIS OF BIORESISTANT POLYMERS AND BLOCK COPOLYMERS USING INITIATORS ON THE BASIS OF MIXED ORGANOMETALLIC COMPOUNDS OF MERCURY, TIN AND LEAD

Razuvaev G. A., Zhil'tsov S. F., Lyadkova L. I., Kashaeva V. N.,
Sokolova V. A., Mazanova L. M.

Summary

The initiating capacity of binary systems on the basis of mixed organometallic compounds of mercury, tin and lead and sodium borohydride and tetraphenylborate in the polymerization of vinyl monomers has been studied. The incorporation of organometallic fragment into polymer chain as an end unit was found resulting in resistance of polymers towards the mould fungies. The possibility of using of these polymers for the initiation of secondary polymerization and synthesis of block copolymers was shown.