

**ИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ, ОЛОВА, СВИНЦА
И ХЛОРИДА КРЕМНИЯ**

*Разуваев Г. А., Жильцов С. Ф., Семчиков Ю. Д.,
Мазанова Л. М., Воскобойник Г. А., Соколова В. А.,
Соболева Э. Б.*

Ранее было показано, что органические производные ртути в сочетании с хлоридами непереходных [1] и переходных [2, 3] элементов являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации виниловых мономеров. Эти системы интересны в том отношении, что они представляют собой один из редких примеров эффективного инициирования радикальной полимеризации соединениями, не содержащими перекисных или азо-групп; кроме того, они обладают рядом специфических свойств,

Таблица 1

Условия полимеризации MMA и стирола, инициированной системами
 $R_nM - SiCl_4$ в присутствии кислорода воздуха

| Опыт, № | Мономер | Инициатор | Концент- рация R_nM , моль/м ³ | T° | Время, ч | Конвер- сия, % | $M \cdot 10^{-5}$ |
|------------|---------|--|--|--------|----------|-------------------|-------------------|
| 1 | MMA | изо- Pr_2Hg | 28,0 | 20 | 24 | 0 | |
| 2 | | изо- Pr_2Hg | 28,0 | 30 | 19 | 15,0 | |
| 3 * | | изо- Pr_2Hg | 28,0 | 50 | 2 | 3,5 | |
| 4 | | $SiCl_4$ | 46,7 | 70 | 2 | 1,0 | |
| | | $SiCl_4$ | 46,7 | 70 | 4 | 2,3 | |
| | | $SiCl_4$ | 46,7 | 70 | 5 | 2,7 | |
| 5 | | изо- $Pr_2Hg - SiCl_4$ | 14,0 | 30 | 10 | 23,0 | 3,2 |
| 6 | | изо- $Pr_2Hg - SiCl_4$ | 28,0 | 30 | 5 | 25,0 | 1,8 |
| 7 | | изо- $Pr_2Hg - SiCl_4$ | 46,7 | 20 | 24 | Блок ** | 6,0 |
| 8 * | | изо- $Pr_2Hg - SiCl_4$ | 46,7 | 20 | 48 | Блок ** | 7,0 |
| 9 | | изо- $Pr_2Hg - SiCl_4$ | 46,7 | 50 | 1 | 25,0 | |
| 10 * | | изо- $Pr_2Hg - SiCl_4$ | 46,7 | 50 | 1 | 15,0 | |
| 11 | Стирол | изо- $Pr_2Hg - SiCl_4$ | 43,6 | 50 | 25 | 80,0 | |
| 12 | | изо- $Pr_2Hg - SiCl_4$ | 43,6 | 50 | 46 | Блок ** | 10,0 |
| 13 | MMA | Et_4Pb | 46,7 | 50 | 6 | 3,1 | |
| 14 * | | Et_4Pb | 46,7 | 50 | 6 | 5,6 | |
| 15 | | $Et_4Pb - SiCl_4$ | 46,7 | 50 | 3 | 31,0 | |
| 16 * | | $Et_4Pb - SiCl_4$ | 46,7 | 50 | 3 | 29,0 | |
| 17 | | $Et_4Pb - SiCl_4$ | 46,7 | 50; 20 | 5; 24 | Блок ** | 12,8 |
| 18 * | | $Et_4Pb - SiCl_4$ | 46,7 | 50; 20 | 5; 24 | Блок ** | 13,0 |
| 19 * | | (n -Bu) ₄ Sn | 28,0 | 60 | 6 | 1,5 | |
| 20 * | | (n -Bu) ₄ Sn-SiCl ₄ | 46,7 | 50 | 6 | 5,4 | |
| 21 | | (n -Bu) ₄ Sn-SiCl ₄ | 46,7 | 50 | 6 | 5,0 | |

* В вакууме.

** Количество остаточного мономера в блоках полимеров, выдержанных при 100–115° в течение 1,5 ч, составляет 0,8–1,5% [7]. Блок полимеров в опытах 17 и 18 был получен при полимеризации MMA при 50° за 5 ч и последующей дополимеризации при 20° в течение 1 сут.

принципиально отличающих их от других инициаторов (способность инициировать полимеризацию в присутствии кислорода, способность макромолекул, полученных в их присутствии, к вторичному росту [4], а также их биологическую активность [5]). Представлялось принципиально важным установить, являются ли указанные системы единичными или их особенности можно распространить и на другие соединения. В настоящей работе показано, что аналогичные инициирующие системы могут быть образованы с участием алкилов свинца и олова, а в качестве сокатализатора наряду с описанными ранее соединениями можно использовать $SiCl_4$.

Приведена общая характеристика активности отдельных представителей этой группы инициирующих систем. На примере системы $R_nM-SiCl_4$ рассмотрены специфические свойства, а также приведены более подробные данные по механизму инициирования.

Данные табл. 1 характеризуют процесс полимеризации MMA и стирола, инициируемый указанными системами в вакууме и в присутствии кислорода воздуха. Компоненты инициирующей системы, как и во всех последующих опытах, взяты в эквимольном соотношении. Как видно из табл. 1 (опыты 7, 8, 12, 17, 18), система $R_nM-SiCl_4$ инициирует глубокую полимеризацию MMA и стирола при умеренных температурах ($20-50^\circ$).

Таблица 2
Грибостойкость полимеров, полученных на системе $R_nM-SiCl_4$
($[R_nM]=46,7$ моль/м³)

| Образец, № | Полимер | R_nM | Степень роста плесени по методу (балл) | | Характеристика устойчивости образца |
|------------|---------|----------------------------|--|---|-------------------------------------|
| | | | А | Б | |
| 1 | ПММА | изо- Pr_2Hg | 0 | 0 | Грибостойкий |
| 2 | ПММА | (n -Bu) ₄ Sn | 0 | 0 | То же |
| 3 | ПММА | Et ₄ Pb | 0 | 0 | Ингибиционная зона $0,1-0,4$ см |
| 4 | ПС * | изо- Pr_2Hg | 0 | 0 | Грибостойкий |
| 5 | ПММА | Инициатор ДЦПК | 0 | 3 | Негрибостойкий |

* Образец очищен трехкратным переосаждением.

ММ блоков полимеров можно варировать в довольно широком диапазоне ($6 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^6$) в зависимости от природы инициатора и условий получения. По основным физико-химическим и физико-механическим свойствам (термостабильности, удельной ударной вязкости $(20,5-21) \cdot 10^3$ н·м/м²), теплостойкости по Вика ($114-116^\circ$) блочные образцы ПММА мало отличаются от стандартных образцов, полученных на дициклогексилпероксидикарбонате (ДЦПК). В отличие от последних, полимеры, синтезированные на системе $R_nM-SiCl_4$, проявляют биостойкость к плесневым грибам (табл. 2). Оценка грибостойкости в баллах по ГОСТ 9.049-75 методами А и Б описана в работе [6].

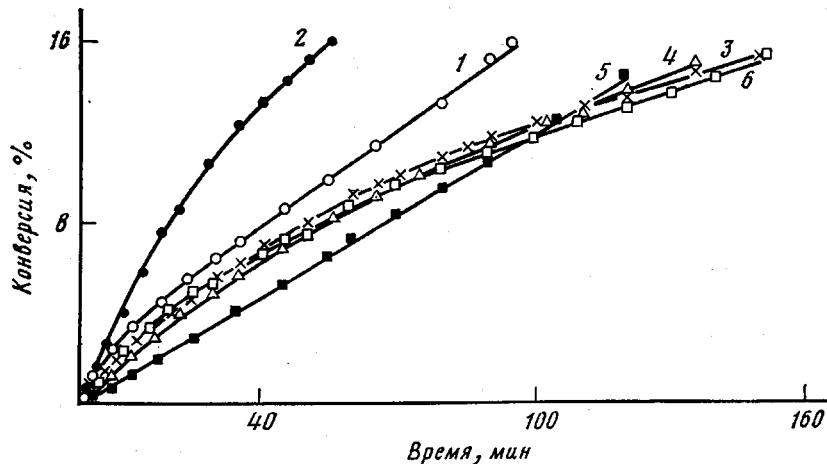
Как видно из табл. 2, все испытанные образцы, кроме стандартного (опыт 5), грибостойки. Образец 3, полученный на системе Et₄Pb-SiCl₄, обладает фунгицидностью (наличием вокруг образца ингибиционной зоны, где рост плесени подавлен). Очевидно, из всех исследованных составляющих R_nM свинецорганические производные наиболее активны в смысле придания полимерам биологической устойчивости. Существенно важным является факт сохранения биостойкости у трижды переосажденного образца (опыт 4), что можно считать косвенным доказательством вхождения гетероатомов металлов в макромолекулярную цепь. Последнее подтверждается результатами спектроскопических исследований. Методом эмиссионной спектроскопии было показано присутствие линий Hg (253,6 нм) и Si (251,4; 251,6 и 252,4 нм) в специально полученных образцах ПММА и ПС с молекулярной массой $(1,2-3,8) \cdot 10^4$, переосажденных 4 раза. Придание специфических свойств (биологической активности) полимерам за счет фрагментов инициатора в макромолекулах является принципиальной особенностью рассмотренных систем. Создается перспектива использования их для получения грибостойких материалов повышенной чистоты.

Характерной особенностью исследованных систем является также способность инициировать процесс полимеризации без индукционного периода в присутствии кислорода воздуха. В случае ди-*n*-пропилртути и тетра-

этилсвинца кислород не влияет на скорость процесса (рисунок, кривые 3 и 4, 5 и 6). В ряде случаев, напротив, отмечается сокаталитическое действие кислорода, например, на систему из дизопропильтита и хлорида кремния (рисунок, кривые 1 и 2, табл. 1, опыты 7 и 8, 9 и 10).

Другой характерной чертой является способность к вторичному росту и связанная с этим возможность блок-сополимеризации.

На примере системы $\text{изо-Pr}_2\text{Hg} - \text{SiCl}_4$ более детально изучены некоторые кинетические характеристики, свидетельствующие о радикальном механизме инициирования (табл. 3 и 4). Состав сополимера и относительные активности мономеров близки соответствующим величинам для радикального процесса, что является важным доказательством в пользу



Влияние кислорода воздуха на кинетику полимеризации MMA, инициированную системой $\text{R}_n\text{M} - \text{SiCl}_4$ (50° , $[\text{R}_n\text{M}] = 46,7$ моль/м³): 1 – изо- Pr_2Hg , вакуум; 2 – то же, O_2 ; 3 – Et_4Pb , вакуум; 4 – то же, O_2 ; 5 – Et_4Pb , вакуум; 6 – то же, O_2

радикального механизма инициирования. Методом ингибиции были определены скорости инициирования v_{ii} и отношение $k_p/k_0^{1/2}$ при полимеризации MMA в присутствии системы $\text{Et}_4\text{Pb} - \text{SiCl}_4$ (табл. 4). В качестве ингибиторов использованы гальваниоксид (ГВ) и 2,2,6,6-тетраметиляпиперидиноксид-1 (ТМПО).

Значение $k_p/k_0^{1/2}$ составляет величину от 0,038 до 0,042, что совпадает с соответствующими данными для процесса инициирования перекисью бензоила (табл. 4) и с литературными данными для свободнорадикальной полимеризации [9]. Порядок по инициатору при полимеризации MMA на системе изо- $\text{Pr}_2\text{Hg} - \text{SiCl}_4$ составляет 0,5, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве цепей. Температурная зависимость начальной скорости

Таблица 3
Сополимеризация MMA со стиролом в присутствии изо- $\text{Pr}_2\text{Hg} - \text{SiCl}_4$
([изо- $\text{Pr}_2\text{Hg}] = 45,15$ моль/м³; 50°)

| Состав исходной смеси, мол. % | Конверсия, % | | Состав сополимера, мол. % | | r_1 | r_2 |
|-------------------------------|--------------|-----|---------------------------|--------|-----------------|-----------------|
| | | | MMA | стирол | | |
| MMA | стирол | | | | | |
| 30 | 70 | 4,7 | 33,6 | 66,4 | $0,50 \pm 0,02$ | $0,61 \pm 0,02$ |
| 50 | 50 | 4,3 | 47,9 | 52,1 | | |
| 70 | 30 | 5,4 | 63,8 | 36,2 | | |

Примечание. Для перекиси бензоила (ПБ) значения $r_1 = 0,46$ и $r_2 = 0,50$ [8].

Таблица 4

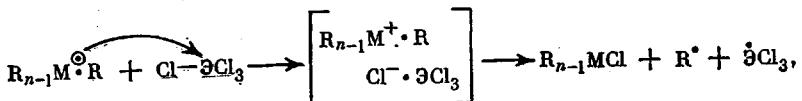
Скорости полимеризации MMA в стационарных условиях v_n и скорости инициирования на системе $\text{Et}_4\text{Pb} - \text{SiCl}_4$ ($[\text{Et}_4\text{Pb}] = 28,0 \text{ моль/м}^3; 50^\circ$)

| Инициатор | Ингибитор | v_n , моль/ $\text{м}^3 \cdot \text{с}$ | v_{ii} , моль/ $\text{м}^3 \cdot \text{с}$ | $k_p/k_o^{1/2}$ |
|--|-----------|--|---|-----------------|
| $\text{Et}_4\text{Pb} - \text{SiCl}_4$ | ГВ | 0,280 | 0,0007 | 0,042 |
| $\text{Et}_4\text{Pb} - \text{SiCl}_4$ | ТМПО | 0,233 | 0,0005 | 0,038 |
| ПБ * | ТМПО | 0,145 | 0,0002 | 0,035 |

* $[\text{ПБ}] = 60,0 \text{ моль/м}^3$.

полимеризации подчиняется уравнению Аррециуса. Энергия активации процесса составляет 44,4 кДж/моль.

Таким образом, исследованные двухкомпонентные системы, включающие металлоорганическое соединение ртути, олова, свинца и хлорид переходного или непереходного элемента, являются активными свободно-радикальными инициаторами процессов полимеризации. Наиболее вероятным источником радикалов служит взаимодействие компонентов инициатора по механизму одноэлектронного переноса



где $\text{Э}=\text{Si}, \text{Sn}$. Компоненты этих инициирующих систем достаточно устойчивы на воздухе, что значительно упрощает использование их как инициаторов полимеризации виниловых мономеров.

Мономеры очищали вакуумной ректификацией (для MMA $n_D^{20} 1,1130$; для стирола $n_D^{20} 1,5469$). Чистоту контролировали хроматографически. Полимеризацию проводили в массе, в запаянных ампулах-дилатометрах. Молекулярную массу ПММА рассчитывали по формуле [10]: $[\eta] = 7,5 \cdot 10^{-3} M^{0.7}$. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде. Термостабильность образцов ПММА определяли на дериватографе; удельную ударную вязкость — на маятниковом копре МК-0,5-1. Анализ на содержание атомов Hg и Si в полимере проводили на спектрографе ИСП-28. Состав сополимеров MMA со стиролом определяли элементным анализом; r_1 и r_2 рассчитывали по методу Майо-Льюиса.

ЛИТЕРАТУРА

- Жильцов С. Ф., Соколова В. А., Мазанова Л. М., Рябов А. В. Тр. по химии и хим. технологиям. Горький, 1974, вып. 2, с. 31.
- Жильцов С. Ф., Соколова В. А., Мазанова Л. М., Рябов А. В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., Иваново, 1976, т. 19, № 4, с. 665.
- Imoto M., Nakamura Y., Ouchi T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, № 4, p. 1280.
- Разуваев Г. А., Жильцов С. Ф., Соколова В. А., Мазанова Л. М., Семчиков Ю. Д. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2, с. 353.
- Рябов А. В., Жильцов С. Ф., Соколова В. А., Мазанова Л. М., Ческидова И. П. А. с. 526625 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1976, № 32, с. 75.
- Разуваев Г. А., Жильцов С. Ф., Лядкова Л. И., Кащаева В. Н., Соколова В. А., Мазанова Л. М. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 3, с. 575.
- Малышева В. А., Замотова А. В., Киселева Р. Л., Кашеварова Ю. А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972, с. 213.
- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 205.
- Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. А. Физика и химия макромолекул. М.: Химия, 1965.
- Шагенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 177.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского
Горьковский педагогический институт
им. М. Горького

Поступила в редакцию
9.XI.1981