

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 12

УДК 541.64:547.344

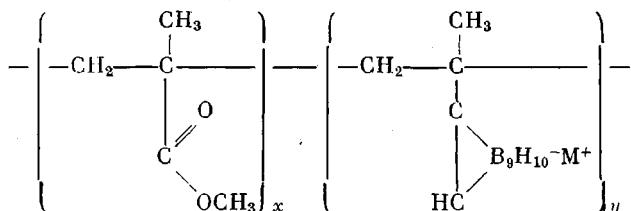
СОПОЛИМЕРЫ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ИЗОПРОПЕНИЛДИКАРБАУНДЕКАБОРАТАМИ

*Сахарова А. А., Мельник О. А., Фрунзе Т. М.,
Калинин В. Н.*

Ранее [1, 2] мы сообщали о новом методе синтеза полимерных фосфинокарбоновых комплексов Rh(I) — катализаторов гидрирования и изомеризации олефинов и диенов. Этот метод основан на сополимеризации метилметакрилата (ММА) с солями 1-изопропенил-(3)-1,2-дикарбаундекабората и последующем взаимодействии полученных сополимеров с комплексами переходных металлов, в частности с $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$. В настоящей работе исследованы некоторые закономерности образования указанных сополимеров.

Сведения о полимеризации и сополимеризации непредельных производных дикарбаундекаборатов в литературе отсутствуют.

Известно, что 1-изопропенил-*o*-карборан не сополимеризуется с MMA по радикальному механизму вследствие сильного электроноакцепторного эффекта карбонового ядра и стерических препятствий [3]. Нами впервые показано, что переход от нейтральных клоzo-карбонов к отрицательно заряженным нидо-карбоновым структурам облегчает протекание реакции сополимеризации их ненасыщенных производных. Так, соли 1-изопропенил-(3)-1,2-дикарбаундекабората, не полимеризуясь по радикальному и ионному механизмам, вступают в реакцию сополимеризации с MMA, образуя сополимеры, содержащие дикарбаундекаборатные фрагменты



где $M=K, Cs, N(\text{CH}_3)_4$; $x=80-93$, $y=20-7$.

Методика синтеза и характеристика солей 1-изопропенил-(3)-1,2-дикарбаундекабората приведены в работе [2]. Сополимеризацию мономеров проводили в растворе абсолютного метанола ампульным методом при $60-80^\circ$ в присутствии ДАК. Выпавшие сополимеры очищали пересаждением серным эфиrom из растворов в ДМФА. Они растворимы в ДМФА, ДМСО и нерастворимы в бензоле, хлорированных углеводородах, ацетоне, спиртах.

Данные по сополимеризации представлены в таблице. Найдено, что полученные сополимеры при всех исходных соотношениях мономеров обогащены звеньями MMA. Выход и ММ сополимеров уменьшаются с ростом мольной доли дикарбаундекабората, а также с увеличением ион-

ного радиуса катиона в мономере, что обусловлено, по всей вероятности, стерическими факторами. При одинаковом соотношении мономеров в исходной реакционной смеси содержание дикарбаундекаборатных звеньев в сополимерах (m_2) выше в случае калиевой соли, а наименьшее значение оно имеет для тетраметиламмониевой (ионные радиусы катионов 1,33 и 3,47 Å соответственно).

Были исследованы зависимости выхода, приведенной вязкости и состава от условий проведения реакции для всех синтезированных сополимеров.

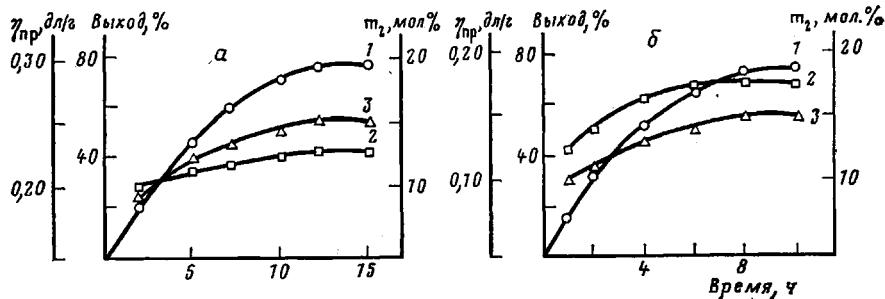


Рис. 1. Зависимость выхода (1), приведенной вязкости (2) и состава сополимера (3) от продолжительности реакции при 60 (а) и 80° (б). 0,5 вес.% ДАК, 50%-ный раствор мономеров в метаноле

лимеров. На рис. 1 и 2 приведены данные по сополимеру, полученному с использованием 20 мол.-% калиевой соли 1-изопропенил-(3)-1,2-дикарбаундекабората в реакционной смеси. Зависимости, полученные для других сополимеров, носили аналогичный характер.

Как видно из рис. 1, увеличение продолжительности процесса сополимеризации приводит к повышению выхода, приведенной вязкости и

Сополимеризация MMA (M_1) и солей 1-изопропенил-(3)-1,2-дикарбаундекабората (M_2) (8 ч, 80°, 0,5 вес.% ДАК, $[M]^* = 50$ об.-%)

Катион (ионный радиус, Å)	M_2 , мол. %	Выход сополимера, %	Содержание бора, %	m_2 , мол. %	$M_w \cdot 10^{-3}**$
K^+ (1,33)	20	72,0	12,25	15	52
	30	68,2	15,08	19	38
	50	62,3	15,81	20	36
	70	60,1	15,80	20	—
Cs^+ (1,65)	20	65,6	8,41	11	33
	30	60,8	11,40	15	—
	50	60,1	12,13	17	27
	70	59,7	12,10	17	—
$\overset{+}{N}(CH_3)_4$ (3,47)	20	60,5	6,16	7	28
	30	58,3	10,70	13	—
	50	55,7	11,18	14	25

* Суммарная концентрация мономеров в растворе,

** Определяли методом Арчибальда в ультрацентрифуге МОМ 3180 в ДМФА.

содержания дикарбаундекаборатных звеньев в сополимере. После ~12 ч реакции при 60° или 8 ч при 80° эти параметры остаются практически постоянными.

С повышением температуры до 80° (рис. 1, б) наблюдается увеличение скорости реакции и понижение приведенной вязкости сополимеров, что может быть объяснено более интенсивным разложением инициатора.

Заметно влияет на процесс сополимеризации и концентрация инициа-

тора (рис. 2, а). Как и следовало ожидать, при малых количествах инициатора (0,1–0,2 вес. %) образуются сополимеры с наибольшей вязкостью, но с малыми выходами, что обусловлено небольшим содержанием свободных радикалов в системе. При содержании ДАК 0,5–1,0 вес. % получены сополимеры с высоким выходом и содержанием звеньев карбонового мономера, но с несколько меньшей ММ. Дальнейшее увеличение количества инициатора не оказывает существенного влияния на состав сополимеров, в то время как приведенная вязкость уменьшается и выход также несколько понижается.

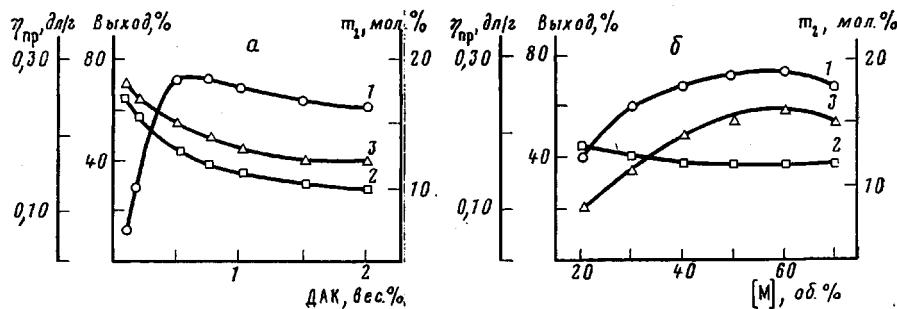


Рис. 2. Зависимость выхода (1), приведенной вязкости (2) и состава сополимера (3) от концентрации инициатора (а) и от суммарной концентрации мономеров в растворе (б). Продолжительность реакции 8 ч, 80°, 50%-ный раствор мономеров в метаноле (а), 0,5 вес. % ДАК (б)

Изучение влияния суммарной концентрации мономеров в растворе на процесс сополимеризации (рис. 2, б) показало, что при возрастании концентрации мономеров от 20 до 60 об. % увеличиваются выход сополимеров и содержание в них дикарбаундекаборатных звеньев. При концентрации мономеров более 60 об. % наблюдается уменьшение этих параметров, по-видимому, за счет возрастания вязкости системы. Приведенная вязкость сополимеров понижается в интервале концентраций мономеров 20–40 об. %, затем практически не меняется.

Таким образом, варьируя условия сополимеризации, можно получать сополимеры MMA и изопропенилдикарбаундекаборатов с высоким выходом и ММ, содержащие определенное число дикарбаундекаборатных звеньев. Указанные сополимеры использованы в качестве полимерной матрицы в синтезе полимерных металлокарбоновых комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин В. Н., Мельник О. А., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М., Захаркин Л. И., Борунова Н. В., Шарф В. З. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, № 9, с. 2151.
2. Калинин В. Н., Мельник О. А., Сахарова А. А., Фрунзе Т. М., Захаркин Л. И., Борунова Н. В., Шарф В. З. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, № 9, с. 2442.
3. Reed S. F. J. Polymer Sci. A-1, 1971, № 9, p. 825.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
18.XII.1984