

4. *Laptnski T.* // РЖХим. 1971. 12К460.
5. *Новикова О. Г., Яковлев А. Д., Толмачев И. А., Шангин Ю. А., Мысленникова В. А., Чирво Т. Н.* // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1986. № 5. С. 48.
6. *Яковлев А. Д.* Порошковые краски. Л., 1987. 216 с.
7. *Мартынов М. А., Вылегжанина К. А.* Рентгенография полимеров. Л., 1972. 93 с.
8. Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена П. М., 1981. 552 с.
9. *Дехант И., Даць Р., Киммер Р., Школьтке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 208 с.
10. *Соголова Т. И., Акугин М. С., Цванкин Д. А., Кербер М. Л., Муджири Б. Г., Чердабаев А. Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2505.
11. *Новикова О. Г., Шангин Ю. А., Яковлев А. Д., Барапов В. Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 759.
12. *Охрименко И. С., Верхоланцев В. В.* Химия и технология пленкообразующих веществ. Л., 1978. 392 с.
13. *Вундерлих В.* Физика макромолекул. М., 1976. 623 с.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
24.10.89

УДК 541.64:547.254.6

© 1990 г. И. Г. Красносельская, Со Зен Ук, Л. Д. Туркова,
Б. Л. Ерусалимский

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРОВ ПИРИДИНОВОГО РЯДА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИБУТИЛДИМАГНИЙОИДА

Изучено влияние катализитических количеств электронодоноров пиридинового ряда на полимеризацию в системе метилметакрилат – трибутилдимагнийиодид – толуол. Показано, что все электронодоноры (2-, 4-, 2-метил-5-винилпиридины и незамещенный пиридин) понижают эффективность процесса полимеризации, что связано с частичным расходованием инициатора на образование винилпиридиновых активных центров, пассивных по отношению к MMA, и в комплексообразовании растущих ПММА-цепей с электронодонорами, понижающем их относительную активность.

Как было недавно показано [1], электронодоноры пиридинового ряда существенно влияют на полимеризацию акрилонитрила (АН) в толуоле, инициированную трибутилдимагнийиодидом (ТМИ), причем характер этого влияния определяется природой конкретного электронодонора (ЭД). Так, при соотношении ЭД : ТМИ = 10, пиридин и 4-винилпиридин (4-ВП) резко ускоряют процесс полимеризации и повышают предельную конверсию мономера, а 2-винилпиридин (2-ВП) и 2-метил-5-винилпиридин (МВП) вызывают появление отчетливого индукционного периода, вслед за которым скорость полимеризации становится большей, чем в отсутствие ЭД. Детальная интерпретация этих явлений дана в работе [1].

Представляло интерес выяснить, являются ли эти эффекты специфическими для АН или имеющими более общий характер. Для этой цели нами было проведено аналогичное исследование с метилметакрилатом (ММА), имеющим некоторое преимущество перед АН для изучения процессов такого рода. Оно состоит в пассивности MMA по отношению к свежеприготовленным живущим поливинилпиридиновым (ПВП) цепям. Такие ПВП-цепи инициируют полимеризацию АН [2], что вносит известные сложности в интерпретацию наблюдавшихся эффектов. Способность «живущих» цепей ПВП инициировать полимеризацию MMA возникает только после их выдергивания в углеводородной среде, в течение которо-

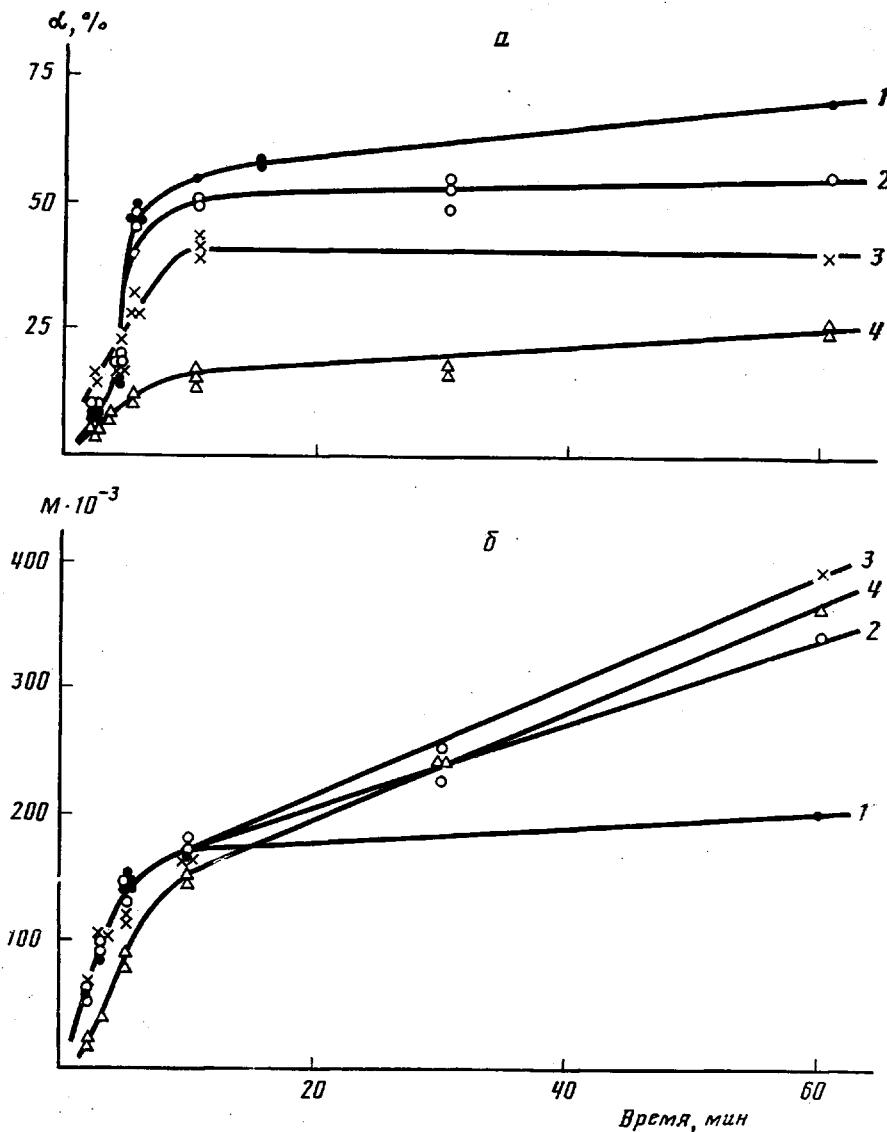
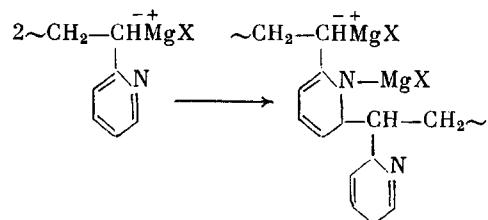


Рис. 1. Изменение конверсии α MMA (а) и молекулярной массы ПММА (б) при полимеризации в толуоле под действием ТМИ в отсутствие ЭД (1) и в присутствии 2-ВП (2, 3), МВП (4). Концентрация мономера 2,0 моль/л, инициатора 0,02 экв/л, 2-ВП 0,05 (2) и 0,10 (3) моль/л, МВП 0,05 моль/л (4). Температура -50°

го часть исходных связей C–Mg превращается в связи N–Mg по реакции:



Эффективность этого процесса невелика, что можно проиллюстрировать следующим примером: свежеприготовленный «живой» поли-2-винилпиридин (П-2-ВП), полученный полимеризацией в системе 2-ВП (0,2 моль/л) – ТМИ (0,004 экв/л) – толуол (10 мин -80° и 120 мин при

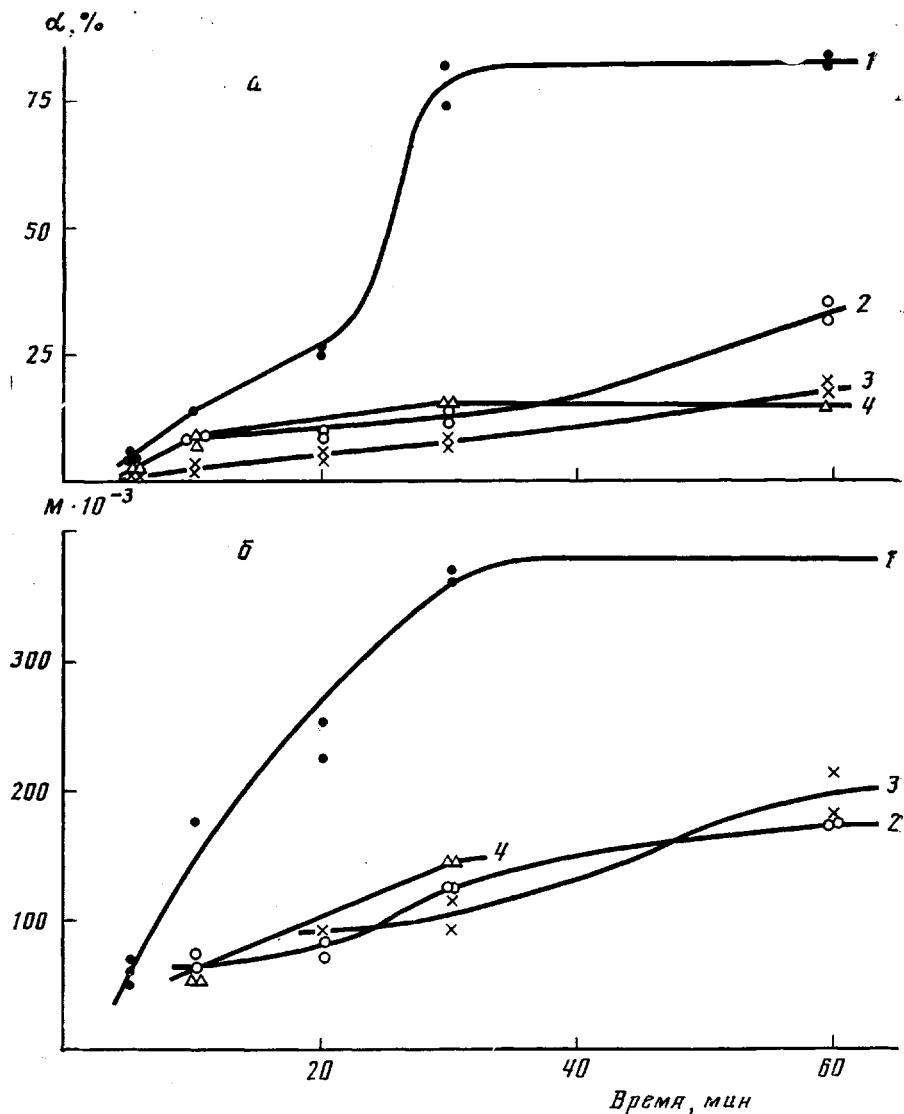


Рис. 2. Изменение конверсии α ММА (а) и молекулярной массы ПММА (б) при полимеризации в толуоле под действием ТМИ в отсутствие ЭД (1) и в присутствии пиридинина (2), 2-ВП (3) и 4-ВП (4). Концентрация мономера 2,0 моль/л, инициатора 0,02 экв/л, ЭД 0,10 моль/л. Температура -75°

-20°), использовали в качестве инициатора полимеризации ММА (1,7 моль/л), проводившейся в течение 30 мин при -50° и 20 мин при -20° . Выход брутто-продукта составлял 16,7% (смесь П-2-ВП и блок-сополимера 2-ВП с ММА) при содержании в нем ММА 5,6% (элементный анализ), что соответствовало конверсии ММА около 1%. Более эффективна эта реакция для систем с участием литийбутила [3].

Результаты, полученные при полимеризации ММА под действием ТМИ в присутствии малых количеств 2-ВП, 4-ВП, МВП и незамещенного пиридинина, показывают, что ЭД-свойства пиридинового ряда проявляют заметное действие и в этом случае, но характер оказываемого ими влияния существенно отличается от того, которое наблюдалось при полимеризации АН.

Подготовка толуола, 2-ВП, 4-ВП, МВП и пиридинина описана в работе

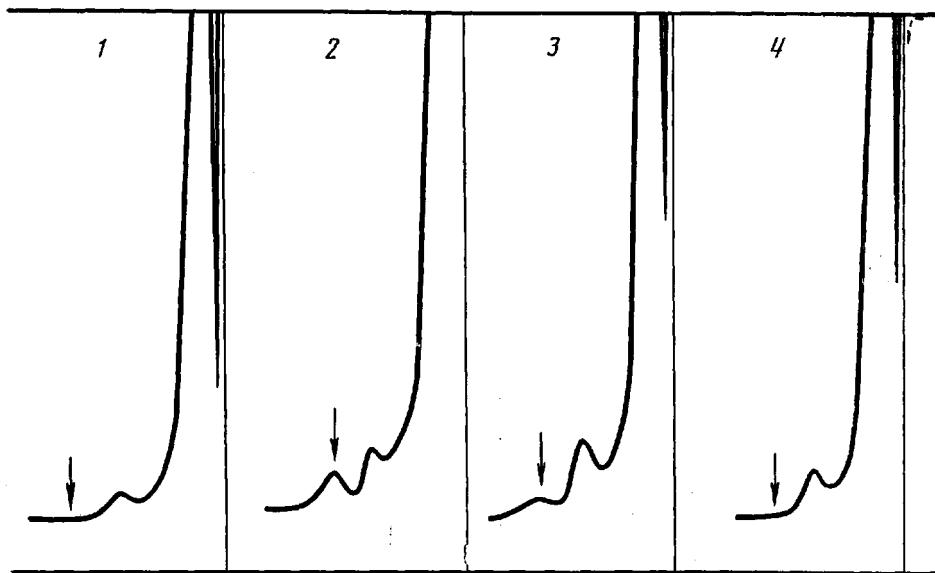


Рис. 3. Пирограммы ПММА, синтезированного при -50° при длительности полимеризации 10 (1), 3 (2, 4), 60 мин (3). Представлены образцы до (2, 3) и после переосаждения (1, 4). Стрелками показано место выхода полимерного 2-ВП. Условия синтеза ПММА указаны на рис. 1 для кривой 2

[1], MMA – в работе [4], синтез ТМИ – в работе [4], методика проведения полимеризации содержится в работе [1]. Характеристическую вязкость ПММА определяли в хлороформе при 25° и ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 0,48 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,80}$ [5]. Полимеры анализировали методом пиrolитической газовой хроматографии (ПГХ) на хроматографе «Цвет-100» [1].

Данные о полимеризации MMA в углеводородной среде под действием безэфирных магнийорганических соединений ограничиваются работой [4], в которой в качестве инициатора был также использован ТМИ. Цикл работ Аллена и сотрудников по полимеризации MMA в толуоле под действием различных алкил- и фенилмагнийгалогенидов был проведен в присутствии катализитических количеств ТГФ [6–8]. В настоящем исследовании были проведены серии опытов при -50 и -75° , результаты которых представлены на рис. 1 и 2. Здесь, в отличие от полимеризации АН [1], все пиридиновые ЭД оказались пассивирующими агентами. Безоговорочная интерпретация этого различия затруднительна, но некоторые предположения могут быть сделаны. Одно из них – роль бидентатности MMA, реализации которой (по-видимому, благоприятствующая реакции роста) препятствует присутствие пиридиновых ЭД, как известно, отличающихся высокой комплексообразующей силой. Для иллюстрации этого приведем константы комплексообразования K некоторых полярных мономеров с пикратом лития, полученные в работе [9] в среде диоксана для комплексов состава 1:1 при 25° .

Мономер K , л/моль	4-ВП	2-ВП	MMA
	6,6	1,1	0,16

Второе предположение – уже отмеченная пассивность растущих цепей с концевыми винилпиридиновыми звенями, содержащими связь C – металл, по отношению к MMA [3]. Возникновение таких цепей, которое в обсуждаемых системах действительно имеет место, равносильно снижению концентрации активных центров, способных к взаимодействию с MMA. Происходит параллельное образование ПММА и ПВП, дока-

занное на примере реакции в присутствии 2-ВП. Так, при обработке петролейным эфиром реакционной смеси, полученной после полимеризации MMA в присутствии 2-ВП, был выделен продукт, содержащий не только ПММА, но и П-2-ВП (данные ПГХ, рис. 3). Относительная доля П-2-ВП падает с возрастанием конверсии MMA (рис. 3, пирограммы 2 и 3), что указывает на преимущественное протекание полимеризации 2-ВП на начальной стадии процесса. Независимое образование ПВП и ПММА подтверждается полным разделением этих полимеров при переосаждении образовавшегося продукта (смесь ПВП с ПММА), полученного на ранней стадии полимеризации (3 мин, рис. 1, кривая 2), из раствора хлороформа в этанол (рис. 3, пирограмма 4). Эти факты можно принять за косвенное свидетельство в пользу второго из наших предположений. Что же касается первого предположения, то оно уместно прежде всего применительно к системе с неполимеризующимися ЭД, т. е. с пиридином. В остальных случаях нельзя игнорировать иммобилизацию доли инициатора, затраченной на образование винилпиридиновых цепей, инертных по отношению к MMA. Конечно, это лишь качественное соображение, так как точная оценка распределения инициатора между присутствующими в системе мономерами не представляется возможной. Следует отметить только вероятность частичной компенсации концентрационного преимущества MMA (в большинстве опытов 20-кратного) более высокой активностью винилпиридинов как электронодоноров. Роль этого фактора проявляется особенно отчетливо в опытах, проведенных при -75° , в случае которых замедляющее действие винилпиридинов на полимеризацию MMA более значительно, чем при -50° (рис. 2), что особенно очевидно при учете значительного различия в эффективности гомополимеризации 2-ВП при той и другой температуре и прочих равных условиях. Так, конверсия 2-ВП при полимеризации в толуоле под действием ТМИ составляет за 30 мин при -75° и -50° 1 и 26 %, соответственно (концентрация мономера 1,5 моль/л, инициатора 0,01 экв/л) [1, 10].

Специального внимания заслуживают результаты, характеризующие ММ полимеров, образующихся при -50° (рис. 1). Значительное возрастание их ММ после практического прекращения полимеризации, причем только в системах с участием винилпиридинов, является указанием на взаимодействие «живущих» ПММА-цепей с пиридиновыми циклами других макромолекул. Возможность такой реакции подтверждена наличием связанного 2-ВП в продукте (элементный анализ) и независимым экспериментом, а именно, проведением полимеризации MMA в сходных условиях (концентрация MMA 2 моль/л, ТМИ 0,01 экв/л, толуол, -50° , 60 мин) в присутствии П-2-ВП ($M=18,6 \cdot 10^4$) при соотношении MMA на одно звено П-2-ВП, равном 15. Как показано методом ПГХ, конечный продукт содержит в данном случае наряду с ПММА привитой полимер П-2-ВП – ПММА. Подробному изучению этот продукт пока не подвергался, так как на данной стадии нашего исследования задача ограничивалась выяснением принципиальной способности «живущих» ПММА-цепей реагировать с П-2-ВП, о чём в литературе до сих пор не упоминалось.

Однако констатация такой способности не является исчерпывающей интерпретацией обнаруженных эффектов. За рамками обсуждения остаются по крайней мере два важных вопроса: чем обусловлена избирательность «живущих» ПММА-цепей по отношению к реакции прививки в системе, содержащей достаточно высокую концентрацию неизрасходованного MMA, и что собой представляет атакуемая хребтовая макромолекула.

Пытаясь ответить на первый из них, сделаем следующие допущения. Полная конверсия MMA не достигается и в отсутствие пиридиновых ЭД, что обусловлено реакцией дезактивации растущих цепей вследствие их взаимодействия с полярными группами макромолекулы, протекающего по хорошо известному механизму [11], чему предшествует образование

внутримолекулярных комплексов. В присутствии ПВП, по-видимому, с такой двухстадийной дезактивацией конкуриует комплексообразование ПММА-цепей с пиридиновыми циклами, отличающимися более высокой электроноодонорной способностью. Эту стадию можно рассматривать как акт, предшествующий реакции прививки. С данной точки зрения наблюдаемые эффекты являются результатом параллельной реализации двух направлений — мономолекулярного обрыва ПММА-цепей и их прививки к ПВП. Причем в первом случае степень протекания этой реакции не отразится на ММ образовавшегося ПММА. В случае прививки ММ конечного продукта возрастет при сохранении постоянства конверсии.

Второй вопрос возникает в связи с тем, что, исходя из выбранных концентрационных условий, естественным кажется преимущественное образование полимеров 2-ВП с невысокими значениями ММ. Если именно они выполняют функцию атакуемых макромолекул на стадии реакций прививки, то к повышению ММ вследствие прививки может привести лишь не менее чем двукратное участие таких молекул в актах подобного рода. Известны примеры образования некоторой доли высокомолекулярных полимеров 2-ВП даже при более низких отношениях мономер : инициатор, чем в рассматриваемом случае. Например, при полимеризации в системе 2-ВП (0,5 моль/л) — литийбутил (0,01 моль/л) — толуол и -20° образуется ПВП с ММ до $9 \cdot 10^4$. Поэтому в сравнимой степени вероятна реализация в обсуждаемых системах актов прививки на ПВП-цепи различной длины, причем с увеличением длины цепи ПВП возрастает вероятность повторной прививки на одну и ту же цепь ПВП.

Изложенные данные показывают, что замедляющему действию электронодоноров пиридинового ряда на полимеризацию ММА под действием ТМИ сопутствует образование П-2-ВП и ПМВП и прививка к ним «живущих» ПММА-цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красносельская И. Г., Туркова Л. Д., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 322.
2. Berger W., Steinbrecher Ch., Adler H.-J., Krasnoselskaja I. G., Erussalimski B. L. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. № 7. S. 396.
3. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 1. С. 5.
4. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л., Новинская Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1730.
5. Bischoff I., Desreux V. // J. Polymer Sci. 1953. V. 10. № 66. P. 437.
6. Allen P. E. M., Batecup B. O. // Europ. Polymer J. 1978. V. 14. № 12. P. 1001.
7. Allen P. E. M. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 1. P. 11.
8. Allen P. E. M., Fischer M. C. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 3. P. 201.
9. Dimov D. K., Petrova E. B., Panayotov I. M., Tsvetanov Ch. B. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2733.
10. Красносельская И. Г., Ерусалимский Б. Л. // Europ. Polymer J. 1977. V. 13. № 9. Р. 775.
11. Ерусалимский Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1571.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
02.11.89