

УДК 541.64+547.322

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
И АКРИЛОНИТРИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

© 1993 г. Д. Ф. Гришин, А. Б. Радбиль

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Бинарный элементоорганический инициатор триизобутилбор-ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфурма оказывает регулирующее действие на сополимеризацию хлористого аллила с метилметакрилатом. Рост цепи происходит в координационной сфере металла в циклическом шестичленном реакционном комплексе с участием элементоорганического соединения, растущего макрорадикала и мономера. Наблюдается выравнивание относительных активностей мономеров и проявляется тенденция к чередованию мономерных звеньев в сополимере. В случае сополимеризации акрилонитрила с аллилхлоридом образование циклического комплекса в стадии роста цепи невозможно по стерическим причинам и эффективное регулирующее действие элементоорганических соединений не проявляется.

Инициирующие системы на основе элементоорганических соединений групп III - V способны эффективно инициировать гомо- и сополимеризацию виниловых мономеров в широком диапазоне температур от -40 до +60°C [1 - 3]. Указанные инициаторы характеризуются высокой селективностью к мономеру: с очень высокой скоростью полимеризуют метилакрилат, несколько менее активны по отношению к MMA, винилацетату и винилхлориду, инертны в случае стирола, диенов и олефинов. Такая избирательность связана, с одной стороны, с тем, что мономер принимает непосредственное участие в стадии генерирования радикалов, ведущих полимеризацию [4], с другой стороны - может быть обусловлена участием компонентов инициатора в стадии роста цепи [2, 5].

В настоящей работе исследовано влияние бинарного инициатора триизобутилбор (ТББ)-ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфурма (ДПС), как наиболее эффективного из элементоорганических инициаторов этого типа [1 - 4], на сополимеризацию MMA или акрилонитрила (АН) с хлористым аллилом (АХ). Интерес к хлористому аллилу вызван тем, что аллиловые мономеры как правило полимеризуются с невысокими скоростями с образованием низкомолекулярных продуктов. Можно предположить [6], что элементоорганический инициатор, в состав которого входят атомы с вакантными *p*- и *d*-орбиталами, позволит увеличить скорость полимеризации и конверсию,

а также будет оказывать регулирующее действие на состав сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику сополимеризации исследовали дилатометрическим методом при остаточном давлении 1.33 Па. Состав сополимеров анализировали по стандартной методике [7], образцы очищали двукратным переосаждением и сушили до постоянной массы при пониженном давлении. Характеристическую вязкость определяли в хлороформе при 298 К. ТББ - коммерческий продукт с $T_{\text{кип}} = -46^{\circ}\text{C}$ /15 Па. ДПС синтезировали по методике [8]. Количество инициатора от 0.1 до 0.8 мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На примере мономерной пары АН-АХ установлено, что конверсия при сополимеризации указанных мономеров на элементоорганическом инициаторе ТББ-ДПС значительно выше, чем в случае классического радикального инициатора ДАК. Скорость сополимеризации на инициирующей системе ТББ-ДПС независимо от состава мономерной смеси на порядок выше, чем в случае ДАК (рис. 1). Это, несомненно, связано как с особенностями генерирования радикалов в указанной системе [4], так и с активированием растущих макрорадикалов и мономеров компонентами элементоорганического инициатора. Атом бора в ТББ за счет вакантных *p*-орбиталей может коор-

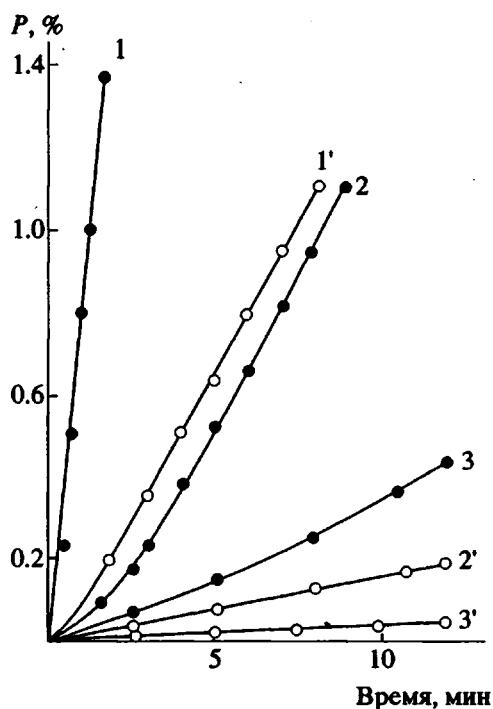
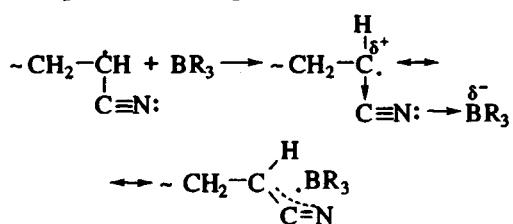


Рис. 1. Зависимость конверсии P от времени при сополимеризации АН с АХ. Инициатор ДПС-ТББ (1, 1'), ДАК-ТББ (2, 2') и ДАК (3, 3'). $[ДАК] = [ДПС] = 0.1$ мол. %, $[ТББ] = 0.8$ мол. %. Состав мономерной смеси, мол. доли: $[АН] : [AX] = 0.90 : 0.10$ (1-3) и $0.55 : 0.45$ (1'-3'). $T = 298$ К.

динироваться с радикалом роста АН, увеличивая его электроноакцепторные свойства



Аналогичное взаимодействие возможно и с атомом сурьмы ДПС за счет вакантных d -орбиталей элемента в пероксиде.

Таблица 1. Влияние состава мономерной смеси на предельную конверсию и характеристическую вязкость сополимеров АХ с АН или MMA (инициатор ТББ (0.4 мол. %)-ДПС (0.1 мол. %), 293 К)

Сомономер	Содержание сомономера в исходной смеси с АХ, мол. %	Предельная конверсия, %	$[\eta]$, дл/г
MMA	84	99	1.89
	43	80	0.19
	20	5	0.13
АН	89.7	87	
	78.8	71	
	55.4	37	
	15.6	2	

Комплексообразование макрорадикалов с компонентами инициатора как кислотами Льюиса повышает электрофильность радикалов роста и увеличивает их реакционную способность по отношению к π -связи мономера. В результате скорость полимеризации и конверсия возрастают. Увеличение конверсии при сополимеризации АН-АХ во времени при введении катализитических количеств ТББ и ДАК как инициатору (рис. 1, кривые 2, 2') подтверждает активную роль вакантных орбиталей атома бора в изменении реакционной способности макрорадикалов и, как следствие, приводит к повышению константы скорости роста.

Скорость сополимеризации АХ с АН (рис. 2а) и предельная конверсия (табл. 1) синхронно уменьшаются с уменьшением содержания АН в мономерной смеси. Это указывает на более высокую реакционную способность акрилонитрила по сравнению с аллилхлоридом. Характер зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси подтверждает этот вывод. На всей кривой состава сополимер обогащен АН как более активным мономером (рис. 2а). Рассчитанные по методу Келена-Тюдеша [9] значения относительной активности АН существенно выше, чем для АХ (табл. 2), причем как для ДАК, так и для элементоорганического инициатора.

В отличие от акрилонитрила при сополимеризации MMA с АХ ход кривых состава в случае классического радикального инициатора (ДАК) и элементоорганического (ТББ-ДПС) существенно различаются (рис. 2б). При синтезе сополимера MMA с АХ на бинарной инициирующей системе ТББ-ДПС кривая состава имеет S-образный характер с прямолинейным участком, на котором состав сополимера не зависит от состава мономерной смеси (рис. 2б, кривая 2). Произведение относительных активностей стремится к нулю ($r_{AX} \cdot r_{MMA} \rightarrow 0$), что свидетельствует о тенденции к чередованию мономерных звеньев в сополимере. Значения эффективных констант сополимеризации (табл. 2) обоих мономеров меньше единицы. Причем относительная активность MMA изменяется наиболее значительно в сторону уменьшения по сравнению с аналогичным значением при использовании в качестве инициатора ДАК.

Такой ход кривой состава еще раз указывает на участие компонентов инициатора в стадии роста цепи и характерен для комплексно-радикальной или, точнее, координационно-радикальной сополимеризации [6, 11]. Экстремальный характер зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси (рис. 2б, кривая 3) подтверждает это заключение.

Полученные данные позволяют предположить, что рост цепи происходит в шестичленном циклическом реакционном комплексе с участием макрорадикала мономера-акцептора, элементоорганического соединения и сомономера-донора

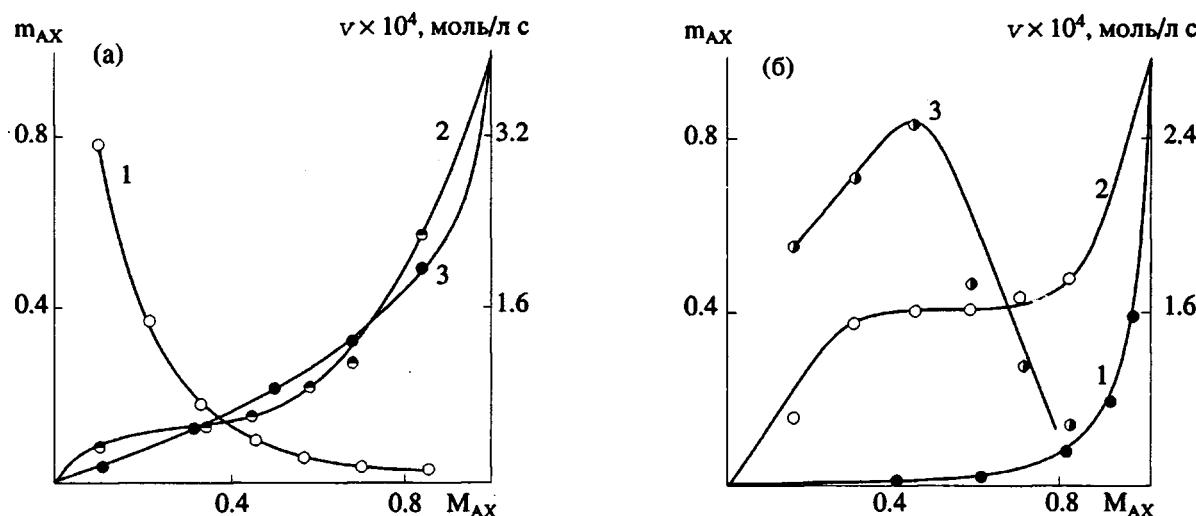
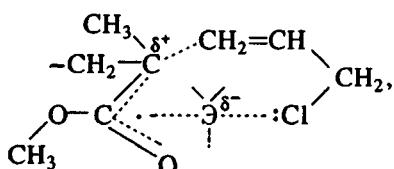


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (1) и состава сополимера (2, 3) от состава мономерной смеси АН-АХ (а) и ММА-АХ (б). Инициатор ТББ-ДПС (1, 2) и ДАК (3). $T = 298\text{ K}$.

(АХ) непосредственно в координационной сфере гетероатома (бора в ТББ и сурьмы в элементоорганическом соединении)



где Э – бор, сурьма.

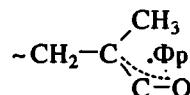
Координируясь с метилметакрилатным радикалом (мономер с электроно-акцепторной группой), элементоорганическое соединение одновременно ориентирует молекулу электронодонорного мономера (АХ) таким образом, что создаются наиболее выгодные со стерической точки зрения условия для роста цепи. Кроме того, значительная делокализация неспаренного электрона в циклическом переходном комплексе должна способствовать снижению энергии активации роста. Все это в совокупности приводит к увеличению скорости сополимеризации и повышает тенденцию к чередованию мономерных звеньев.

Аналогичное, но восьмичленное циклическое переходное состояние было предложено В.А. Кабановым [11] для объяснения увеличения константы роста при полимеризации ММА в присутствии кислот Льюиса, а также Ю.Д. Семчиковым с сотр. [12, 13], которые предложили девятивалентный реакционный комплекс для объяснения влияния галогенидов элементов группы IV на сополимеризацию акриловой кислоты с винилацетатом.

Нами предложен шестичленный реакционный циклический комплекс. В нем элементоорганическое соединение, с одной стороны, координирует макрорадикал ММА с делокализованным по

карбонильной группе неспаренным электроном, с другой стороны, удерживает в своей координационной сфере молекулу АХ за счет неподеленной электронной пары атома хлора. Известно [14], что шестичленные циклические системы наиболее устойчивы с термодинамической точки зрения.

Комплексообразование компонентов элементоорганического инициатора ТББ-ДПС с полиметилметакрилатным радикалом однозначно доказано методом ЭПР [5]



(Фр – фрагмент элементоорганического инициатора).

Элементоорганические соединения бора и сурьмы оказывают регулирующее действие при использовании их даже в катализитических количествах, поэтому можно предположить, что одна и та же молекула инициатора будет последовательно участвовать в нескольких актах стадий роста.

Следует отметить, что при сополимеризации АН с АХ образование циклического реакционно-

Таблица 2. Значения эффективных констант сополимеризации АХ (M_1) с АН или с ММА на различных инициаторах

Сомономер (M_2)	Инициатор	r_1	r_2
АН	ДАК	0.05	3.00
	ДАК-ТББ	0.08	3.80
	ДПС-ТББ	0.15	3.75
ММА	ДАК [10]	0.05	48.10
	ДПС-ТББ	0.03	0.57

го комплекса невозможно по стерическим причинам, что подтверждает и данные работы [15]. Этим обусловлены различия в зависимостях скорости сополимеризации и состава сополимера от состава мономерной смеси в случае АН и ММА (рис. 2). Ускорение роста цепи при сополимеризации АН с АХ в присутствии элементоорганического соединения, как уже отмечено выше, связано с изменением энергии сопряжения и полярности радикала роста АН в результате взаимодействия с компонентами элементоорганического инициатора. Аналогичная трактовка была предложена С. Бемфордом для объяснения увеличения скорости гомополимеризации АН в присутствии солей лития [16].

Таким образом, особенности инициирования (ко)полимеризации [4, 17] и роста цепи с участием бинарных инициирующих систем триалкилбор-элементоорганический пероксид позволяет предположить, что указанные инициаторы по механизму полимеризации занимают промежуточное положение между традиционными радикальными инициаторами (азосоединения, ацильные пероксиды) и координационно-ионными катализаторами Циглера–Натта (металлоорганические соединения) и могут быть отнесены к инициирующим системам координационно-радикального типа. Способность указанных систем эффективно инициировать сополимеризацию виниловых мономеров с этиленом и другими олефинами при умеренном давлении и комнатной температуре [18, 19] подтверждают высказанное предположение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 115.
2. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.Ю. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 2. С. 395.
3. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Бобина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 41.
4. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Черкасов В.К. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 113.
5. Гришин Д.Ф., Черкасов В.К., Размаев П.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 12. С. 63.
6. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
7. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988. С. 163.
8. Додонов В.А., Дрегичь А.И., Аксенова И.Н., Семенчукова Л.Л. А. с. 1567584 СССР // Б.И. 1990. № 20. С. 99.
9. Kelen T., Tudos F., Turcsanyi B. // React. Cinet. and Catal. Lett. 1975. V. 2. No. 4. P. 439.
10. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1984.
11. Kabanov V.A. // Intern. Symp. in Makromol. Chem. IUPAC. Budapest, 1969. P. 435.
12. Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2137.
13. Булгакова С.А., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 691.
14. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.
15. Семчиков Ю.Д. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1974.
16. Bamford C.H., Jenkins A.D., Jonston R. // Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 241. P. 364.
17. Додонов В.А., Морозов О.С., Гришин Д.Ф., Лютин Е.Г., Вышинский Н.Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1123.
18. Гришин Д.Ф., Додонов В.А. // Пласт. массы. 1992. № 2. С. 5.
19. Гришин Д.Ф., Жислина В.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 8. С. 47.

Some Specific Features of Allyl Chloride Copolymerization with Methyl Methacrylate and Acrylonitrile in the Presence of Organoelement Compounds

D. F. Grishin and A. B. Radbil'

Lobachevski State University, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – Binary organoelement initiator triisobutylboron-di-(*tret*-butylperoxy)triphenyl antimony shows a regulating effect on allyl chloride copolymerization with methyl methacrylate. Chain growth occurs in the coordination sphere of the metal via cyclic a six-membered reaction complex containing an organoboron compound, a growing macroradical, and a monomer. The similarity of the reactivity ratios of the monomers is observed as well as a tendency for the monomer units in the copolymer to alternate. In the course of acrylonitrile copolymerization with allyl chloride, the formation of a cyclic complex in the chain growth step is impossible for steric reasons, and hence, no effective regulating action of organoelement compounds is found.