

УДК 541.64+547.313

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И АКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1994 г. Д. Ф. Гришин\*, А. Б. Радбиль\*, Т. И. Радбиль\*\*

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

\*\*Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина  
606006 Дзержинск Нижегородской области

Поступила в редакцию 28.10.93 г.

Каталитические количества некоторых элементоорганических соединений III - V групп позволяют проводить сополимеризацию аллилхлорида и аллилового спирта с (мет)акрилатами с высоким выходом в широком диапазоне составов. В случае MMA и аллилхлорида введение алкильных производных бора, алюминия и висмута оказывает существенное влияние на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси, а также на кинетику сополимеризации, молекулярную массу и некоторые физико-химические свойства сополимеров. Полученные результаты объяснены в рамках концепции координационно-радикального механизма (со)полимеризации мономеров в присутствии металлоорганических соединений как слабых кислот Льюиса.

Известно [1], что в отличие от мономеров винилового ряда, легко полимеризующихся под действием радикальных инициаторов, аллиловые мономеры полимеризуются по радикальному механизму с низкими скоростями и как правило образуют олигомерные продукты. Эти особенности обусловлены строением молекул аллиловых соединений и связаны с деградационной передачей цепи на мономер.

Между тем проблема гомо- и сополимеризации аллиловых мономеров достаточно актуальна, поскольку использование их в качестве сополимеризационных добавок позволяет повысить физико-химические, оптические и изоляционные свойства полимерных материалов [2].

Наиболее эффективные способы превращения аллиловых соединений в высокомолекулярные полимерные продукты состоят либо в применении больших доз излучения высокой энергии [3], либо в использовании комплексобразователей – протонных и апротонных кислот Льюиса [4], в частности галогенидов металлов II - III групп.

В настоящей работе приведены данные о сополимеризации аллилхлорида (АХ) и аллилового спирта (АС) с MMA и акрилонитрилом (АН) в присутствии каталитических количеств алкильных и арильных производных элементов III - V групп, в том числе пероксидов. Ранее установлено [5], что некоторые элементоорганические соединения (ЭОС), в частности триалкилбораны и элементоорганические пероксиды, способны образовывать комплексы с растущими макрорадикалами, изменяя их реакционную спо-

собность, и тем самым регулируют состав и строение сополимеров в случае виниловых мономеров и (мет)акрилатов [6].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику (со)полимеризации исследовали дилатометрическим методом (остаточное давление 1.33 Па,  $T = 293 - 313$  К). Состав сополимеров анализировали по прописям [7]; образцы очищали двукратным переосаждением из соответствующих растворителей и сушили до постоянной массы. ЭОС синтезировали по стандартным методикам [8, 9]. Характеристическую вязкость, термомеханические данные и физико-химические свойства определяли соответственно методикам [7, 10, 11].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что введение ЭОС существенно влияет на рост цепи при сополимеризации аллиловых мономеров и (мет)акрилатов. Наиболее заметно это влияние в случае мономерной пары MMA-АХ (рис. 1а). Ход кривых состава при использовании классического радикального ДАК и элементоорганического инициатора триизобутилбор (ТББ) – ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфур (ДПС) значительно различается (кривые 4, 6). Сополимеризация в присутствии ДАК приводит к одностороннему обогащению сополимера MMA во всем диапазоне составов. При синтезе сополимера на бинарной инициирующей системе ТББ-ДПС, которая оказывает эффективное регулирующее действие на сополимеризацию

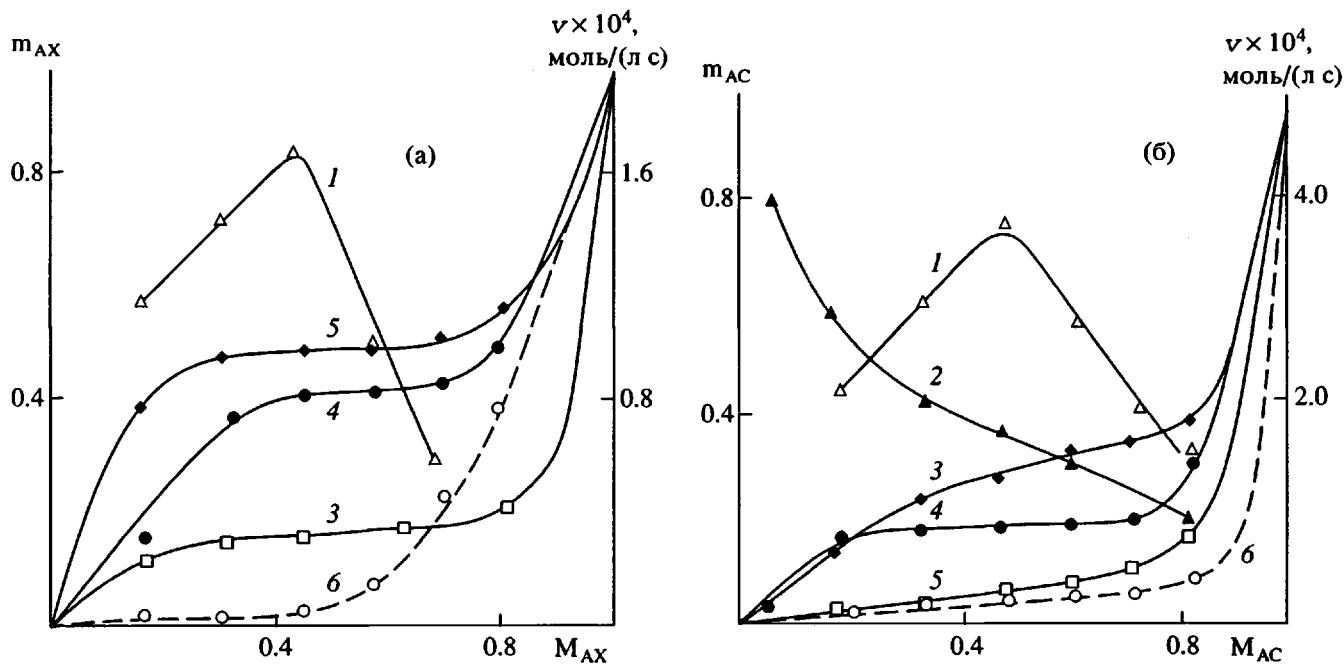


Рис. 1. Зависимости скорости сополимеризации (1, 2) и состава сополимера (3 - 6) MMA-AX (а) и MMA-AC (б) от состава мономерной смеси. Инициатор: 1, 4 - ТББ-ДПС; 2, 5 - ДАК-ТББ; 3 - ДАК-ДПС; 6 - ДАК. [ДАК] = [ДПС] = 0.1 мол. %, [ТББ] = 0.4 мол. %.

виниловых мономеров [6, 12], кривая состава имеет S-образный характер. При содержании MMA в мономерной смеси от 30 до 70 мол. % состав сополимера постоянен, что указывает на тенденцию к чередованию мономерных звеньев в сополимере. Эффективные значения относительных активностей (табл. 1) для обоих мономеров меньше единицы,  $r_1 r_2 \rightarrow 0$ .

Полученные данные однозначно свидетельствуют об участии компонентов элементоорганического инициатора в стадии роста цепи, что характерно для координационно-радикальной сополимеризации [4, 13]. Этот вывод подтверждается и тем, что кривая зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси проходит через максимум в области эквимолярного соотношения мономеров (рис. 1).

Аналогичные кинетические зависимости наблюдаются для мономерной пары MMA-AC (рис. 1б). Прямолинейный участок на кривой состава сдвинут в область, обогащенную MMA как более активным мономером. Можно предположить, что в данном случае вклад в брутто-процесс сополимеризации комплексно-радикальной составляющей менее существенен, чем для мономерной пары AX-MMA. Косвенным доказательством реализации координационно-радикального механизма сополимеризации MMA с AC служит и отклонение системы от дифференциальной схемы Майо-Льюиса при расчете констант сополимеризации методом Келена-Тюдеша [14].

Исследование раздельного влияния компонентов бинарного элементоорганического инициатора ТББ-ДПС на состав сополимеров MMA с AC и AX показало, что и ТББ, и ДПС проявляют регулирующее действие при сополимеризации MMA с аллиловыми мономерами. Причем, если для мономерной пары MMA-AC элементоорганический пероксид оказывает более существенное регулирующее действие, чем ТББ (рис. 1б, табл. 1), то в случае сополимеризации MMA с AX триизобутилбор значительнее активнее как регулятор состава, чем ДПС (рис. 1, табл. 1).

Различный характер влияния компонентов элементоорганической инициирующей системы ТББ-элементоорганическая перекись на состав сополимера отмечен и ранее на примере сополимеризации MMA с (мет)акриловыми кислотами и стиролом [15] и связан как с особенностями строения сополимеризующихся мономеров, так и механизмом координационного взаимодействия ЭОС с мономерами и соответствующими макрорадикалами.

В отличие от сополимеризации аллиловых мономеров с MMA при сополимеризации AX и AC с акрилонитрилом влияние элементоорганического инициатора на формирование макромолекул менее существенно. Так, анализ кривых состава мономерной пары AH-AX (рис. 2а) свидетельствует об одностороннем обогащении сополимера AH как более активным мономером. На это же указывают эффективные значения констант сополимеризации AH и AX (табл. 1), которые

Таблица 1. Эффективные значения относительных активностей мономеров

Мономер		Инициатор + добавка (мол. %)*	$r_1$	$r_2$	$T, K$
$M_1$	$M_2$				
MMA	AX	ДАК	16.2	0.1	313
		ТББ (>0.13) + ДПС (0.1)	0.57	0.03	293
		ТББ (<0.03) + ДПС (0.1)	8.7	0.10	293 - 313
		ТББ (0.4) + ДАК	0.11	0.08	313
		ТББ (0.4) + ДАК	0.16	0.13	313
		ТЭС (0.4)	**		313
	AC	ТЭА (0.4)	**		313
		ДАК	21.0	0.09	313
		ДПС (0.1) + ДАК	1.43	0.06	313
		ТББ (0.4) + ДАК	16.0	0.06	313
AH	AX	ТББ (>0.03) + ДПС (0.1)	**		313
		ДАК	3.00	0.05	333
		ТББ (0.4) + ДАК	3.80	0.08	313
		ТББ (0.4) + ДПС (0.1)	3.75	0.15	293
	AC	ДАК	3.96	0.11	333
		ДПС (0.1) + ТББ (0.4)	1.0	0	293

\* [ДАК] = 0.1 мол. %; ТББ – трибутилвисмут, ТЭС – триэтилсурьма, ТЭА – триэтилалюминий.

\*\* Не подчиняются дифференциальной схеме Майо–Льюиса.

практически идентичны таковым при полимеризации с ДАК. Скорость сополимеризации и конверсия синхронно уменьшаются с увеличением содержания AX в исходной смеси мономеров.

В случае мономерной пары AH–AC кинетические зависимости (рис. 2б) аналогичны описанным выше, хотя ход кривой состава заметно отличается как от случая AH–AX, так и для мономерной пары AH–AC при использовании ДАК как инициатора. Рассчитанные на основании экспериментальных данных значения относительных активностей AH и AC (табл. 1) свидетельствуют о том, что константа скорости присоединения аллильного радикала к “своему” мономеру в пределах ошибки близка к нулю, а константа скорости присоединения акрилонитрильного радикала к “своему” и “чужому” мономерам одинаковы. Следовательно, при любом соотношении мономеров в исходной смеси содержание AC в сополимере не может превышать 50%.

Как следует из приведенных данных, элементоорганический инициатор оказывает наиболее существенное влияние на состав сополимера и скорости сополимеризации в случае мономерной пары MMA–AX (рис. 1а, табл. 1). Именно эта пара мономеров была выбрана в качестве модельной для исследования влияния каталитических

количество ЭОС III и V групп на стадию роста цепи при сополимеризации аллиловых мономеров и акрилатов.

Установлено, что добавки алкильных производных бора, алюминия и висмута на уровне 0.4 мол. % и выше эффективно регулируют состав сополимера MMA–AX (рис. 3). В широком диапазоне мономерных смесей состав сополимера постоянен, что указывает на чередование мономерных звеньев. Некоторые различия в регулирующем действии выбранных ЭОС, вероятно, связаны с различными координационными возможностями гетероатомов (элементов III и V групп), входящих в состав ЭОС, а также реакционной способностью исследуемых ЭОС [16, 17].

Как и в случае бинарного элементоорганического инициатора ТББ–ДПС (рис. 1), при полимеризации AX с MMA в присутствии катализитических количеств ТББ и ТЭС зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси имеет экстремальный характер с максимумом в области эквимолярного соотношения мономеров в смеси (рис. 3). Это также подтверждает координационно–радикальный характер сополимеризации [4]. Причем абсолютные значения скоростей сополимеризации на порядок выше, чем в отсут-

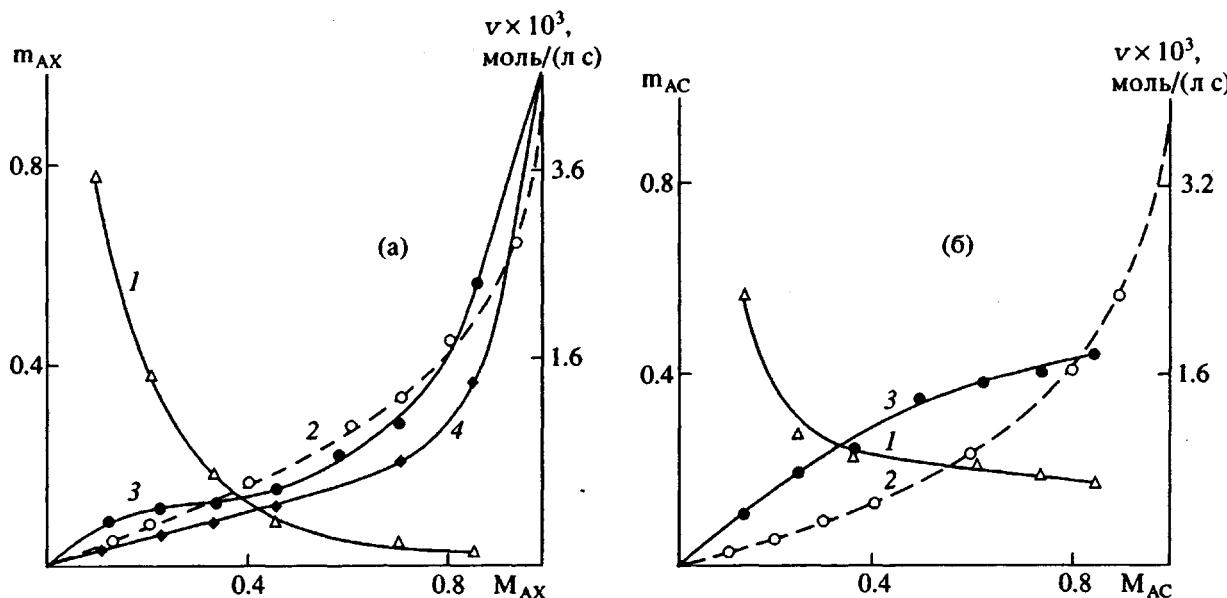


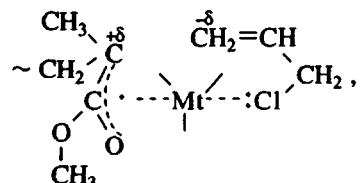
Рис. 2. Зависимости скорости сополимеризации (1) и состава сополимера (2, 4) АН-АХ (а) и АН-АС (б) от состава мономерной смеси. Инициатор: 1, 3 – ТББ-ДПС; 2 – ДАК; 4 – ДАК-ТББ. [ДАК] = [ДПС] = 0.1 мол. %, [ТББ] = 0.4 мол. %.

ствие металлоорганических соединений (МОС). Ускоряющее действие МОС [18] и галогенидов металлов как кислот Льюиса [19] отмечали и ранее на примере (ко)полимеризации виниловых мономеров.

В отличие от алкильных производных металлов V группы трифенилвисмут и трифенилсурьма практически не влияют на зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси и кинетику сополимеризации, а трифенилсурьма даже несколько ингибирует процесс. Исчезновение регулирующего эффекта МОС при переходе от алкильных производных к фенильным, несомненно, связана как с  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -сопряжением вакантной орбитали атома металла и  $\pi$ -электронами фенильного кольца, так и со стерическими факторами. В совокупности это приводит к снижению координационной способности МОС.

Тот факт, что катализитические количества алкильных производных некоторых элементов III и V группы оказывают эффективное влияние на сополимеризацию MMA с АХ, указывает на то, что ЭОС, координируясь с растущим макрорадикалом, изменяет его реакционную способность и тем самым непосредственно влияет на рост цепи. Сравнение электронного строения MMA и АХ [20], а также то, что во всех случаях наиболее существенно изменяется относительная активность MMA (табл. 1), позволяет считать, что ЭОС образуют комплекс с метилметакрилатным радикалом. Об этом же свидетельствуют и результаты исследования сополимеризации MMA с другими виниловыми мономерами методом ЭПР [21].

В совокупности полученные данные позволяют предположить, что рост цепи происходит в шестичленном циклическом реакционном комплексе с участием макрорадикала мономера-акцептора (MMA), ЭОС и сомономера-донора (АХ) непосредственно в координационной сфере гетероатома



где Mt – металл III или V группы.

Координируясь с метилметакрилатным радикалом (мономер с электроно-акцепторной группой), ЭОС одновременно ориентирует молекулу электроно-донорного 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 вызывает увеличение скорости сополимеризации и обусловливает синтез композиционно однородного сополимера.

Циклический механизм роста цепи был предложен ранее [22–25] для объяснения особенностей гомо- и сополимеризации виниловых мономеров в присутствии комплексообразователей.

Комплексующее действие ЭОС приводит к наличию в цепях сополимера MMA-АХ фрагмен-

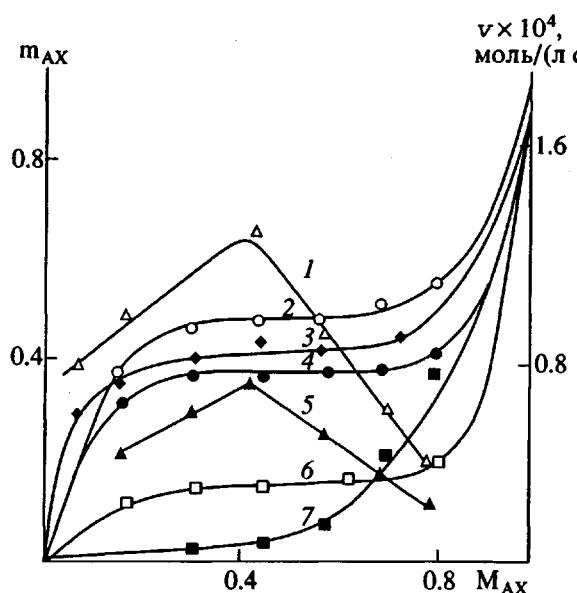


Рис. 3. Влияние ЭОС на зависимость скорости сополимеризации (1, 5) и состава сополимера (2 - 4, 6, 7) от состава мономерной смеси. Инициатор ДАК (0.1 мол. %), ЭОС (0.4 мол. %): 1, 3 – трибутильвисмут; 2 – ТББ; 4 – триэтилалюминий; 5, 6 – триэтилсурьма; 7 – без ЭОС.  $T = 313$  К.

тов с двойной связью (от 1 до 5%) в зависимости от состава мономерной смеси и ЭОС. В соответствии с предлагаемой схемой образующиеся в результате отрыва атома водорода от AX (“дегра-

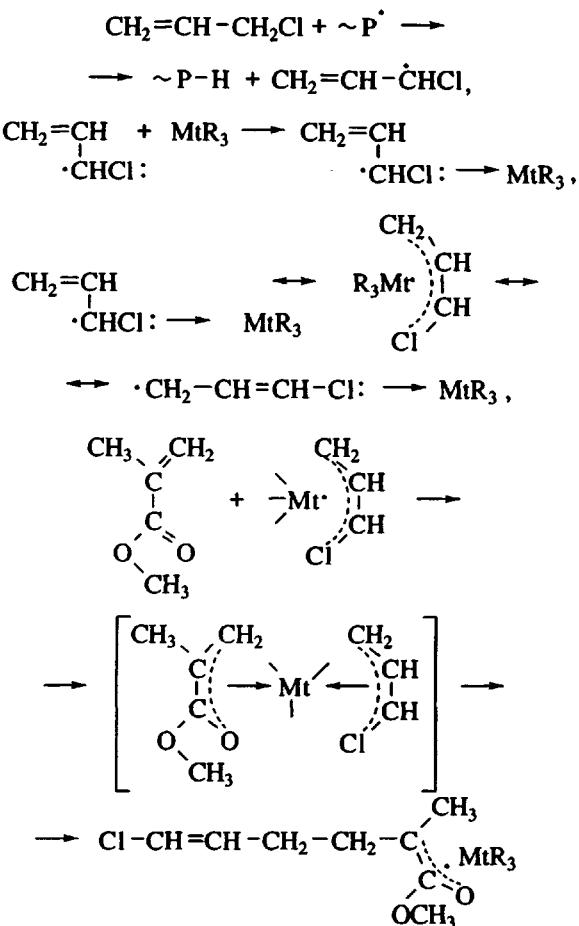
Таблица 2. Влияние ЭОС на характеристическую вязкость сополимеров MMA с аллиловыми мономерами (инициатор ДАК,  $T = 298$  К)

ЭОС (мол. %)	Характеристическая вязкость (дл/г) сополимеров на основе	
	MMA-AX*	MMA-AC**
Трифенильвисмут (0.4)	0.223/0.127	–
Трифенильсурьма (0.4)	0.160/0.177	–
ТЭС (0.4)	–/0.722	–
ТББ (0.4)	–/0.620	–
ТББ (2.4)	0.193/0.164	–
ТББ (0.4)	0.436/0.260	0.344/0.291
ТББ (0.13)	–/0.698	–
ТББ (0.026)	–/0.719	0.355/0.311
ТЭА (0.4)	0.857/0.903	–
ДПС (0.1)	1.186/0.826	0.639/0.465
Без ЭОС	1.360/0.970	0.655/0.527

\* В числителе 44 мол. % AX, в знаменателе – 57 мол. % AX.

\*\* В числителе 48 мол. % AC, в знаменателе – 61 мол. % AC.

дационная” передача цепи) радикалы аллильного типа в присутствии ЭОС как кислоты Льюиса могут вновь инициировать полимеризацию по схеме циклоприсоединения



( $\sim \text{P}^\cdot$  – растущий макрорадикал).

В результате координации с аллильным радикалом МОС смещает на вакантные орбитали металла электронную плотность, что увеличивает электроно-акцепторные свойства (электрофильность) макрорадикала и повышает его реакционную способность по отношению к  $\pi$ -связи мономера.

Возможность инициирования полимеризации аллильными макрорадикалами в присутствии галогенидов металлов как кислот Льюиса отмечена в работах [23, 26].

Как и следовало ожидать, ЭОС существенно влияют не только на зависимость состава сополимера и скорости сополимеризации от состава мономерной смеси, но и регулируют молекулярную массу сополимера (табл. 2). Так, добавки органических соединений II и V группы существенно понижают значения характеристической вязкости сополимеров. На примере ТББ показано, что характеристическая вязкость значительно понижается с увеличением концентрации ЭОС. Фенильные производные сурьмы и висмута являются наиболее активными передатчиками цепи.

**Таблица 3.** Некоторые физико-механические свойства ПММА и сополимера ММА-АХ, синтезированных на системе ТББ-ДПС

Полимер	Физико-механические свойства						Литература
	$M \times 10^{-5}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_\tau, ^\circ\text{C}$	пределная прочность, МПа	модуль упругости, МПа	относительное удлинение, %	
<b>ММА-АХ</b>							
10% АХ	1.3	50	132	36.3	1600	4.6	-
12% АХ	-	56	132	-	-	-	-
14% АХ	-	67	132	-	-	-	-
<b>ПММА</b>	3.6	124	-	87	3100	3.2	[27]
<b>ПММА*</b>	30	116	193	82.5	3250	5.1	[28]

\* Синтезирован в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната.

ЯМР-спектры, полученные для сополимеров ММА с АХ, совпадают со спектром синдиотактического ПММА. Это подтверждает радикальный механизм сополимеризации метилметакрилата с хлористым аллилом.

Результаты термомеханических исследований сополимеров ММА-АХ (табл. 3) позволяют говорить о резком понижении температуры стеклования, а также уменьшении предела прочности и модуля упругости сополимеров метилметакрилата с хлористым аллилом по сравнению со свойствами ПММА, полученного как на инициирующей системе ДПС-ТББ [27], так и на классическом радикальном инициаторе [28]. Следовательно, присутствие 0.10 - 0.15 мол. долей АХ в сополимере с ММА оказывает существенное влияние на свойства сополимера. Это влияние на первый взгляд аналогично действию пластификаторов.

С другой стороны, следует отметить, что столь низкие температуры стеклования не характерны для синдиотактического ПММА [28]. Кроме того, не совсем логичным с точки зрения действия пластификаторов является значительное повышение температуры стеклования с увеличением содержания АХ в сополимере и вместе с тем неизменность температуры течения (табл. 3). Таким образом, механизм влияния хлористого аллила на свойства сополимеров ММА с АХ, синтезированных в присутствии ЭОС, представляется чрезвычайно сложным. Можно предположить, что это связано с одновременным протеканием в системе нескольких процессов, один из которых – структурирование.

Понижение температуры стеклования является существенной особенностью полученного сополимера метилметакрилата с хлористым аллилом. Оно позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния сополимера и тем самым повысить его морозостойкость,

что имеет важное прикладное значение для поликарилатов.

Авторы выражают признательность Ю.А. Курскому (НИИ полимеров им. В.А. Каргина) за регистрацию ЯМР-спектров и их интерпретацию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аллиловые мономеры: синтез и применение / Обзорная информация. Сер. "Реакционноспособные олигомеры и полимерные материалы на их основе". М.: НИИГЭХим, 1989. С. 1.
2. Воробьев А.И. // Химия и физ. химия высокомолек. соед. Уфа: Башкирский гос. ун-т, 1987. С. 32.
3. Долматов С.А., Полак Л.С. // Нефтехимия. 1963. № 3. С. 683.
4. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
5. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.Ю., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 470.
6. Гришин Д.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 35. № 6. С. 3.
7. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988. С. 128, 161, 163.
8. Несмеянов А.Н., Соколик Р.Л. Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). М.: Наука, 1964. С. 499.
9. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии (сульма, висмут). М.: Наука, 1976. С. 506.
10. Сборник методик по оценке качества и переработываемости поливинилхлорида. Дзержинск: НИИХП, 1976. С. 45.
11. Сборник методик по испытанию органического стекла и склеивающихся полимеров. Дзержинск: НИИХП, 1976. С. 48.
12. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 2. С. 395.

13. Alternating copolymerization / Ed. by Cowie J.M.G. New York; London: Plenum Press, 1985. P. 276.
14. Kelen T., Tudos T., Turcsanju B. // React. Cinet. and Catal. Lett. 1975. V. 2. № 4. P. 439.
15. Гришин Д.Ф., Чиняева О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 156.
16. Гилеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975.
17. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
18. Гришин Д.Ф., Вацурина С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1236.
19. Bamford C.H., Jenkins A.D., Jonston R. // Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 241. P. 364.
20. Эйзнер Ю.А., Ерусалимский Б.Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л.: Химия, 1976.
21. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 33.
22. Kabanov V.A. Intern. Symp. in Macromol. Chem. IUPAC. Budapest, 1960. P. 435.
23. Зубов В.П. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1970.
24. Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2137.
25. Семчиков Ю.Д. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Горький: ГГУ, 1974. С. 20.
26. Куликов В.Ф., Савинова И.В., Зубов В.П., Кабанов В.А., Полак Л.С., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 299.
27. Орлова З.В. Дис. ... канд. хим. наук. Дзержинск: НИИ полимеров им. В.А. Каргина, 1983. С. 113.
28. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М.: Химия, 1981.

## Copolymerization of Allylic Monomers and Acrylates in the Presence of Elementoorganic Compounds

D. F. Grishin\*, A. B. Radbil\*\*, and T. I. Radbil\*\*\*

\*Lobachevsky Nizhniinovgorodsky State University,  
pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

\*\*Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology,  
Dzerzhinsk, Nizhnegorodskaya oblast', 606006 Russia

**Abstract** – A catalytic quantity of several elementoorganic compounds of the 3 - 4 groups promoted the copolymerization of allyl chloride and allyl alcohol with methylacrylates in high yields and in a wide range of composition. In the case of MMA and allyl chloride, the introduction of boron, aluminum and bismuth alkyl derivatives had a considerable influence on the dependence of the monomer mixture, and also on the kinetics of copolymerization, the molecular weight, and several physical chemical properties of the copolymers. The results obtained were explained using the coordination radical mechanism conception of the copolymerization of monomers in the presence of organometallic compounds acting as weak Lewis acids.