

УДК 541.64:542.952

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК РЕГУЛЯТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ¹

© 1994 г. Д. Ф. Гришин

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

Поступила в редакцию 29.11.93 г.

Рассмотрены особенности гомо- и сополимеризации виниловых мономеров с аллиловыми соединениями, а также олефинами в присутствии органических соединений непереходных металлов. Металлоорганические соединения, координируя с растущими макрорадикалами, изменяют реакционную способность последних и тем самым оказывают непосредственное влияние на формирование макромолекул в стадии роста цепи.

Разработка новых оригинальных инициаторов, которые способны не только активно генерировать радикалы в энергетически выгодных режимах, но и могут непосредственно влиять на формирование макромолекул в стадии роста цепи – актуальная проблема химии полимеров. Определенные перспективы в этом плане открыло применение наряду с обычными радикальными инициаторами (азосоединения, пероксиды) металлоорганических соединений (МОС). Инициаторы на основе МОС нередко подразделяют на две группы: окислительно-восстановительные системы, состоящие из органического производного непереходного металла и окислителя (кислород, пероксиды) и катализаторы Циглера-Натта. Последние преимущественно используются для синтеза (со)полимеров олефинов и диенов и ограничено применимы для (со)полимеризации виниловых мономеров и особенно акрилатов вследствие высокой реакционной способности этих мономеров по отношению к МОС непереходных металлов [1].

Бинарные инициирующие системы с участием МОС II – III группы и окислителей, в том числе (элементо)органических пероксидов (ЭОП), напротив, эффективно инициируют гомо- и сополимеризацию (мет)акрилатов [2 - 4]. Кроме того, за счет вакантных *p*- и *d*-орбиталей компоненты элементоорганического инициатора могут образовывать комплексы с растущими макрорадикалами и мономерами, изменяя их реакционную способность [4]. Тем самым они оказывают непосредственное влияние на состав и строение сополимеров, а также кинетические закономерности процесса (со)полимеризации.

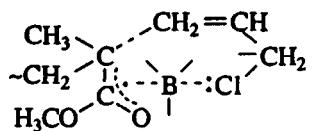
На примере ряда мономерных пар однозначно установлено, что окислительно-восстановительная композиция триалкилбор-пероксид не только эффективно генерирует радикалы в энергетически выгодных режимах [3] и активно инициирует гомо- и сополимеризацию виниловых мономеров [4], но и оказывает непосредственное влияние на зависимость состава сополимера и скорости сополимеризации от состава мономерной смеси [4 - 6]. Наиболее явно регулирующее действие МОС проявляется в случае сополимеризации (мет)акрилатов с электронодонорными мономерами. Так, при сополимеризации MMA с аллилхлоридом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты на всех участках кривой состава сополимер обогащен MMA как более активным мономером ($r_1 = 3.05$, $r_2 = 0.05$). Скорость сополимеризации синхронно уменьшается с увеличением содержания аллилхлорида в мономерной смеси. При использовании бинарного инициатора триизобутилбор (ТББ) + ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфур (ДПС) кривая состава имеет S-образный характер (рис. 1) [7]. Отчетливо прослеживается участок, где состав сополимера не зависит от состава мономерной смеси, а тенденция к чередованию мономерных звеньев близка к предельной. Относительные активности мономеров заметно выравниваются и становятся меньше единицы (табл. 1), произведение $r_1 r_2 \rightarrow 0$. Все это указывает на комплексно-радикальный характер (со)полимеризации. Об этом же свидетельствует отклонение от линейной зависимости расчетных параметров η и ζ при определении констант сополимеризации по методу Келена-Тюдеша [8].

Элементоорганические инициаторы (ЭОИ) оказывают регулирующее действие на состав и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного Фонда Сороса.

строительство сополимера ММА-аллилхлорид при содержании 0.01 - 0.1 мол. %. Столь заметный эффект достаточно низких концентраций инициатора обусловлен координацией растущего макрорадикала с компонентами инициирующей системы. Исследование раздельного влияния компонентов инициатора на зависимость состава сополимера ММА-аллилхлорид от состава мономерной смеси указывает на то, что ТББ, имеющий в своем составе атом бора с вакантной p -орбиталью, играет наиболее активную роль в комплексообразовании с макрорадикалом. Его координация с растущим ПММА-радикалом приводит к перераспределению электронной плотности в радикале, увеличивает электрофильность последнего и повышает его реакционную способность по отношению к π -связи аллилхлорида как электронодонорного мономера [9]. Напротив, при сополимеризации ММА с аллиловым спиртом (АС) или (мет)акриловыми кислотами на бинарном инициаторе ТББ + ЭОП, последний оказывает более сильное влияние на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси [10].

Зависимость скорости сополимеризации аллилхлорида с ММА от исходного состава смеси мономеров имеет ярко выраженный максимум (рис. 1) в области соотношения мономеров, близкой к эквимолярному. Это подтверждает координационно-радикальный характер сополимеризации, а также позволяет предположить, что в стадии роста мономеры и макрорадикалы образуют циклический реакционный комплекс



Циклический механизм роста препятствует деградационной передаче цепи на аллиловый мономер, что позволяет объяснить высокую конверсию при сополимеризации аллилхлорида с ММА и акрилонитрилом [71].

Наличие в составе сополимера ММА-аллилхлорид фрагментов с двойной связью (на уровне 4 - 5%) [9], вероятно, связано с тем, что образующиеся в результате отрыва атома водорода от аллилхлорида радикалы аллильного типа в присутствии элементоорганического соединения могут вновь инициировать полимеризацию по схеме циклоприсоединения

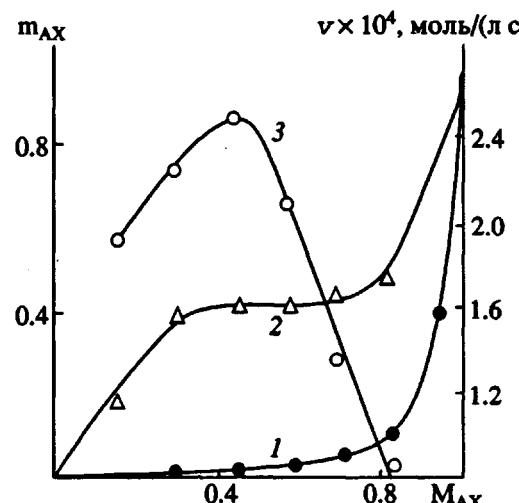
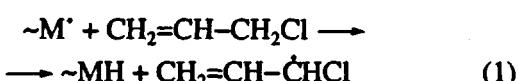
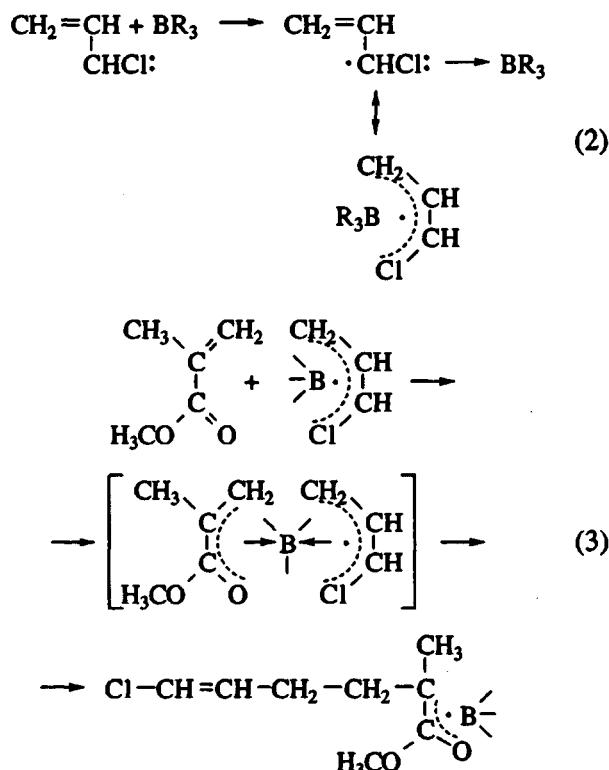


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (1, 2) ММА + аллилхлорид и скорости сополимеризации (3) от состава мономерной смеси. Инициаторы ДАК (1) и ТББ + ДПС (0.1 мол. %) (2, 3). $T = 293$ К.



Координируясь с аллильным радикалом, МОС смешает на вакантные орбитали металла электронную плотность, что увеличивает электрофильность макрорадикала и повышает его реакционную способность по отношению к π -связи мономера. Возрастание реакционной способности радикалов аллильного типа в присутствии галогенидов металлов как кислот Льюиса отмечено ранее в работах В.А. Каргина и В.А. Кабанова с сотр. [11].

Таблица 1. Эффективные значения относительных активностей мономеров в сополимеризации

Пары мономеров		r_1	r_2	Инициатор	Лите-ратура	Пары мономеров		r_1	r_2	Инициатор	Лите-ратура
M_1	M_2					M_1	M_2				
Акрило- -нитрил	Винил- -акетат	4.05	0.06	ДАК	[18]		Стирол	0.46	0.52	ЦПК	[18]
		0.97	0.20	ТББ + ПТБ	[14]			0.37	0.57	ТББ + ДПС	[10]
		0.90	0.04	ТББ + ТБПО	[14]			0.32	0.33	ЦПК + ДПС	[10]
		0.85	0.05	ТББ + ТБПГ	[14]		ВДХ	2.50	0.50	ДАК	[18]
		0.40	0.03	ТББ + ТБПС	[14]			1.04	0.06	ТББ + ДПС	[6]
		0.35	0.42	ТББ + ДПС	[14]		Винил- -хлорид	15.0 6.7	0.02 0.02	ДАК ТББ + ТБПС	[18] [5]
	Аллил- -хлорид	3.05	0.05	ДАК	[18]		АК	1.03	0.03	ТББ + ТБПК	[15]
		3.78	0.15	ТББ + ДПС	[7]		ВДХ	0.03	3.60	ДАК	[8]
		0.04	1.53	ПБЗ	[18]			0.12	0.20	ТББ + ДПС	[6]
		0.15	0.75	ТББ + ТБПО	[14]		ВП	0.12	0.20	ТББ + ДПС	[6]
		0.26	0.67	ТББ + ТБПГ	[14]			0.20	3.02	ДАК	[18]
	ММА	0.10	0.64	ТББ + ДПС	[14]		Стирол	0.32	0.19	ТББ + ПТБ	[25]
		0.15	1.35	ПБЗ	[18]			0.17	0.15	ТББ + ТБПГ	[25]
		0.04	1.53	ТББ + ПТБ	[14]		ВП	0.05	5.20	ЦПК	[18]
	ВДХ	0.04	0.75	ТББ + ТБПО	[14]			0.29	0.94	ТББ + ТБПГ	[25]
		0.15	0.75	ТББ + ТБПГ	[14]		Этилен	1.00	1.30	ДАК	[18]
ММА	МАК	0.26	0.67	ТББ + ТБПС	[14]		Винил- -хлорид	0.22	3.60	ТББ + ДПС	[21]
		0.10	0.64	ТББ + ДПС	[14]			0.20	2.0	Циглер-Натта	[21]
		0.15	5.50	ДАК	[18]		Винил- -хлорид	0.24	3.60	ДАК	[18]
		0.15	0.43	ТББ + ДПС	[15]			0.22	0.50	ТББ + ДПС	[21]
		0.58	1.40	ПБЗ	[18]		Пропен	0.28	0.39	ТББ + ДПС	[21]
	Аллил- -хлорид	0.95	0.99	ДАК + ТББ	[15]		Винил- -хлорид	0.95	1.10	ДАК	[18]
		1.07	0.62	ДАК + ДПС	[15]			1.00	1.30	ТББ + ТБПК	[21]
		0.45	0.28	ТББ + ДПС	[15]		Гексен	0.05	0.65	ТББ + ДПС	[21]
		1.10	0.85	ДАК + ТБПК	[15]		Винил- -хлорид	0.13	0.94	ТББ + ТБПК	[21]
		48.10	0.03	ДАК	[18]		Акрило- -нитрил	0	12.2	ДАК	[18]
		0.57	0.03	ТББ + ДПС	[7]			0.10	4.60	ТББ + ДПС	

Примечание. ПТБ – пероксид *трет*-бутила; ТБПК – *трет*-бутилперокситриметилкремний; ТБПО – *трет*-бутилпероксиэтилолово; ТБПГ – *трет*-бутилперокситриэтилгерманий; ТБПС – *трет*-бутилперокситрифенилсульфур; ПБЗ – пероксид бензоила; ЦПК – циклогексилпероксидикарбонат; АК – акриловая кислота; МАК – метакриловая кислота; ВДХ – винилиденхлорид; ВП – N-винилпирролидон.

В случае акрилонитрила и аллилхлорида, когда образование циклического реакционного комплекса невозможно по стерическим причинам, влияние элементоорганического инициатора на зависимость состава сополимера и скорости сополимеризации от состава мономерной смеси

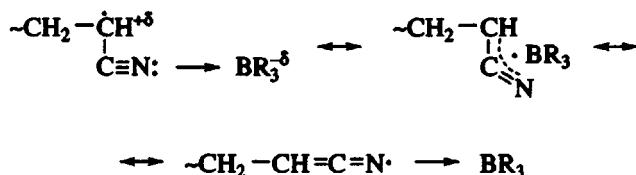
выражено не столь явно (табл. 1). На всех участках кривой состава сополимер обогащен акрилонитрилом как более активным мономером ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$), хотя значения относительных активностей в случае ДАК и ЭОП несколько отличаются между собой. Скорость сополимеризации

аллилхлорида с акрилонитрилом и конверсия при использовании элементоорганического инициатора ТББ + ДПС значительно выше, чем в случае классического радикального инициатора.

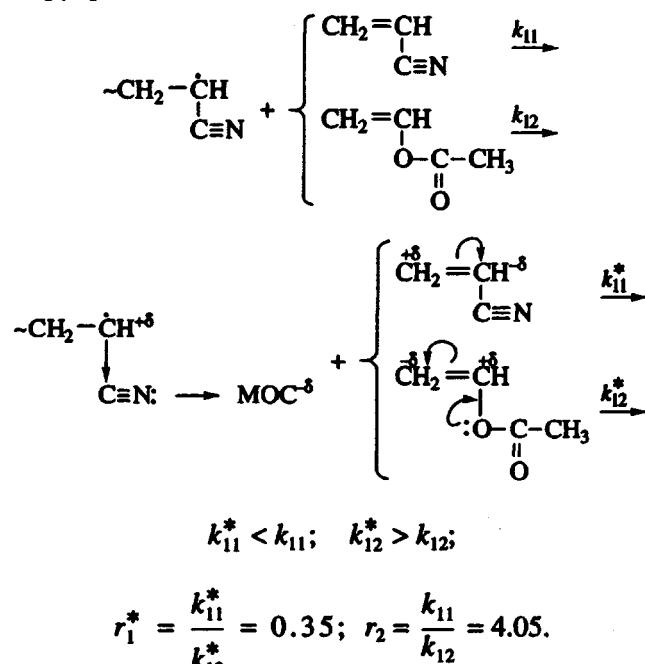
Напротив, при сополимеризации MMA со стиролом как электронодонорным мономером наблюдаются закономерности, аналогичные мономерной паре MMA–аллилхлорид [10, 12]: зависимость скорости сополимеризации от исходного состава мономерной смеси имеет экстремальный характер, что также позволяет предположить образование реакционного комплекса в стадии роста цепи, относительные активности обоих мономеров существенно меньше единицы (табл. 1). Регулирующее действие бороганических соединений на совместную полимеризацию MMA со стиролом впервые было обнаружено Хироокой с сотр. [13] на примере алкилборгалогенидов. Введение последних на уровне 0.5–3.0 мол. % приводит к образованию чередующегося сополимера. Причем алкилборгалогениды оказывают более эффективное влияние на состав сополимера, чем триалкилбораны.

В случае классического радикального инициатора (ДАК) сополимер акрилонитрил–винилацетат при любом составе мономерной смеси обогащен акрилонитрилом как более активным мономером ($r_1 = 4.05$, $r_2 = 0.06$). При использовании элементоорганического инициатора ТББ + ЭОП кривая состава имеет S-образный характер [14]. Имеется участок кривой, где состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси, что предполагает тенденцию к чередованию мономерных звеньев в сополимере и указывает на комплексно-радикальный характер сополимеризации. Об этом же свидетельствует выравнивание относительных активностей мономеров: $r_1 = 0.35$; $r_2 = 0.42$ (для сравнения r_1 и r_2 , рассчитанные по схеме $Q - e$, соответственно равны 4.27 и 0.06), а также отклонение от линейной зависимости при расчете констант сополимеризации по методу Келена–Тюдеша [8].

Столь заметное влияние низких концентраций инициатора (0.01–1.0 мол. %), вероятно, вызвано координацией растущего макрорадикала с компонентами инициирующей системы. При этом активную роль должен оказывать ТББ, имеющий атом бора с вакантной p -орбиталью и элемент в ЭОП с низколежащей вакантной d -орбиталью. Координация ЭОС с растущим макрорадикалом акрилонитрила приводит к перераспределению электронной плотности в реакционной частице



Уменьшение значения относительной активности акрилонитрила в присутствии элементоорганических соединений может быть связано как с понижением k_{11} , так и с ростом k_{12} , либо с одновременным изменением обеих констант в указанных направлениях. Эти изменения обусловлены, как указано выше, повышением электроноакцепторных свойств (электрофильности) координированного с МОС полиакрилонитрильного радикала. Совершенно очевидно, что с ростом электрофильности реакционная способность растущего макрорадикала к π -связи как мономера с сильной электроноакцепторной группой падает, а к винилацетату как электронодонорному мономеру, растет



Результатом этих изменений является значительное уменьшение относительной активности акрилонитрила ($r_1^* < r_2$).

Константа скорости реакции присоединения поливинилацетатного радикала, координированного с МОС, к винилацетату увеличивается ($k_{22}^* > k_{22}$), а к акрилонитрилу как электроноакцепторному мономеру – уменьшается ($k_{21}^* < k_{21}$). Суммарным результатом этого является некоторое изменение относительной активности винилацетата.

Тем самым относительные активности сополимеризующихся мономеров (акрилонитрил и винилацетат) выравниваются и становятся меньше единицы (табл. 1), что обусловливает тенденцию к чередованию мономерных звеньев. Тот факт, что относительная активность акрилонитрила меняется более значительно, чем константа сополимеризации винилацетата, свидетельствует о том, что комплексообразование ЭОС с полиакри-

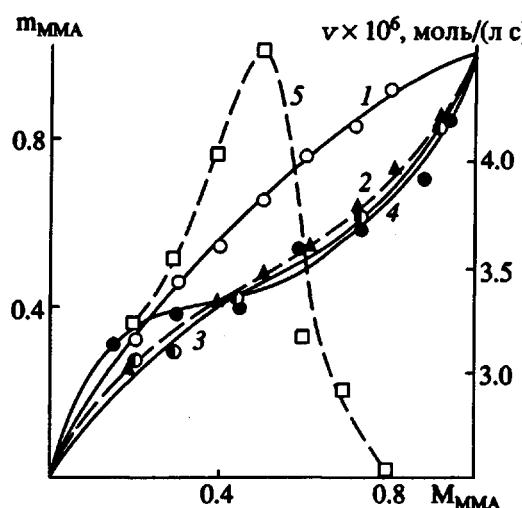


Рис. 2. Влияние элементоорганических соединений на зависимость состава сополимера MMA + стирол (1 - 4) и скорости сополимеризации (5) от состава мономерной смеси. Инициаторы ЦПК + ТББ (1), ЦПК (2), ТББ + ДПС (3, 5) и ЦПК + ДПС (4), $T = 313$ К.

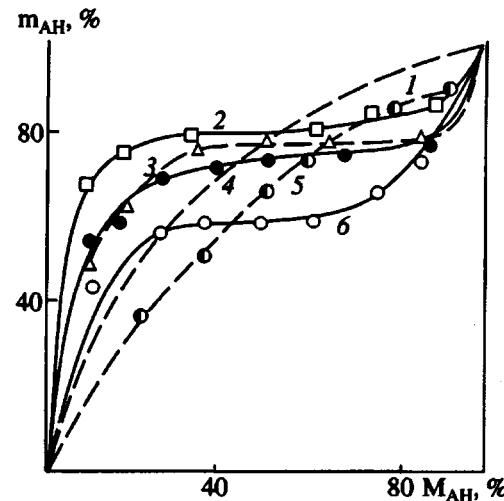


Рис. 3. Влияние элементов IV - V групп в пероксидах на кривую состава акрилонитрил + винилакетат. Инициаторы ДАК (1), ТББ + ТБПК (2), ТББ + ТБПО (3), ТББ + ТБПС (4), ТББ + ПТБ (5) и ТББ + ДПС (6).

лонитрильным радикалом является определяющим в исследуемой системе.

Аналогичные закономерности обнаружены и для сополимеризации акрилонитрила с МАК и АК [15], а также с MMA [5]. Как и для пары акрилонитрил-винилацетат, на кривой состава есть участок, где состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси. Рассчитанные значения относительных активностей приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, значения относительных активностей мономеров в случае элементоорганического инициатора существенно отличаются от расчетных значений по схеме $Q - e$ и литературных данных. Наблюдаемое выравнивание относительных активностей мономеров должно приводить к синтезу композиционно-однородного полимера.

Не менее сильное влияние компоненты элементоорганического инициатора оказывают на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси в случае мономерной пары MMA-МАК [10]. При сополимеризации указанных мономеров без добавок элементоорганических соединений сополимер при любом составе мономерной смеси обогащен звеньями МАК как более активным мономером. В случае бинарного элементоорганического инициатора триизобутилбор + ДПС кривая состава имеет S-образный характер, относительные активности обоих мономеров существенно меньше единицы (табл. 1), $r_1 r_2 \rightarrow 0$, что свидетельствует в пользу чередования мономерных звеньев в сополимере.

Проведенные исследования о раздельном влиянии компонентов бинарного элементоорганиче-

ского инициатора на рост цепи показали, что добавки ТББ в количествах 0.2 мол. % при концентрации ДАК как инициатора 0.1 мол. % приводят к некоторому выравниванию относительных активностей мономеров (табл. 1). Добавление к ДАК кремнийорганического пероксида не менее значительно изменяет реакционную способность мономеров и радикалов роста – на всех участках кривой состава сополимер обогащен MMA. На эффективные значения относительных активностей MMA и МАК аналогично влияет и ДПС, которую широко используют как эффективный сополициатор к триалкилборанам [3, 6]. Причем абсолютные значения констант сополимеризации в случае кремний- и сурьмаорганических пероксидов практически идентичны (табл. 1).

Несколько иное влияние компоненты элементоорганического инициатора оказывают на сополимеризацию MMA со стиролом – электронодонорным мономером (рис. 2). При использовании ДАК относительные активности обоих мономеров меньше единицы; кривая состава имеет S-образный вид. Добавки ТББ приводят к значительному повышению относительной активности MMA, что, вероятно, связано с координацией метилметакрилатного радикала с атомом бора [15]. Влияние второго компонента элементоорганического инициатора – сурьмаорганического пероксида – на зависимость состава сополимера MMA + стирол от состава мономерной смеси выражено не столь явно (рис. 2, кривая 4), хотя константы сополимеризации несколько изменяются в сторону выравнивания (табл. 1).

Различное влияние элементоорганических соединений как слабых кислот Льюиса на сополимеризацию MMA с МАК и стиролом связано с тем, что в первом случае мы имеем дело с мономерной парой, в которой оба мономера (MMA и МАК) близки по строению и электроноакцепторным свойствам и могут взаимодействовать с комплексообразователем, а во втором (MMA и стирол) с кислотой Льюиса взаимодействует лишь один мономер – MMA. Тем самым характер изменения реакционной способности мономеров и радикалов роста в рассмотренных случаях различен.

Таким образом, оба компонента элементоорганического инициатора (боралкил и элементоорганический пероксид) оказывают регулирующее действие при сополимеризации акриловых мономеров. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования сополимеризации акрилонитрила с винилацетатом и (мет)акрилатами под действием элементоорганических инициаторов, а также результатами кинетических исследований сополимеризации акрилонитрила с винилацетатом и (мет)акрилатами. Так, скорость сополимеризации акрилонитрила с винилацетатом и конверсия существенно зависят от гетероатома в пероксида [14]: сурьма- и оловоорганические пероксиды наиболее активны как соинициаторы по отношению к ТББ; системы с ПТБ наименее эффективны в случае мономерной пары акрилонитрил–ММА (за 3 ч конверсия не превышает 5%). Эти результаты удачно коррелируют с литературными сведениями о гомополимеризации виниловых мономеров в присутствии элементоорганических инициаторов [3, 6, 17] и свидетельствуют о непосредственном влиянии гетероатома в пероксиде на скорость генерирования радикалов и стадию роста цепи.

Последнее заключение подтверждается исследованием зависимости состава сополимера акрилонитрил–винилацетат от состава мономерной смеси в случае использования различных ЭОП и ПТБ. Как видно из рис. 3, ход кривых состава, а также зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси в случае ПТБ и его элементоорганических аналогов существенно различаются между собой. При использовании ЭОП германия, олова и сурьмы на кривой состава наблюдается участок, где состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси. Для композиции с участием ПТБ кривая состава также имеет S-образный характер, однако прямолинейный участок отсутствует: практически при любом составе исходной мономерной смеси сополимер обогащен акрилонитрилом как более активным мономером.

Аналогичные зависимости наблюдаются и в случае мономерной пары акрилонитрил–ММА [5, 14]. При использовании ЭОП происходит выравнивание реакционной способности мономеров, в то время как для ПТБ как соинициатора

Таблица 2. Значения параметров $Q - e$ для некоторых виниловых мономеров

Мономер	Q	e
Стирол	1.0	-0.80
	1.0	-0.80
Акрилонитрил	0.60	1.20
	0.90	1.33
АК	(1.31)*	(1.89)*
	1.15	0.77
МАК	0.34	1.03
	1.50	0.68
ММА	0.86	1.39
	(0.74)**	(0.40)**
Винилацетат	(1.15)***	(0.53)***
	0.74	0.40
Винилхлорид	0.76	0.45
	0.03	-0.22
ВДХ	0.85	-0.06
	0.04	0.20
ВП	0.94	0.97
	0.22	0.36
ВП	0.29	1.07
	0.20	-1.0
ВП	0.33	0.94
	(0.50)****	(0.34)****
ВП	(0.50)****	(1.50)****

* Четыреххлористое олово.

** ДМФА.

*** Основание Льюиса.

**** ТБПГ + ТББ (первое значение) и уксусная кислота (второе).

Примечание. В числителе – стандартные литературные значения, в знаменателе – в присутствии элементоорганического инициатора ТББ + ДПС.

кривая состава напоминает аналогичную для ДАК. При применении ЭОП для сополимеризации MMA с акрилонитрилом константы сополимеризации мономеров близки между собой (табл. 1), во всех случаях меньше единицы и существенно отличаются от аналогичных для ПТБ и ДАК.

Влияние гетероатома элементоорганического пероксида на состав сополимера и скорость сополимеризации проявляется и для мономерной пары акрилонитрил–стирол при 343 - 353 К, хотя и выражено менее ярко, чем в случае бинарного элементоорганического инициатора [12, 14].

Количественной оценкой изменения реакционной способности (в том числе электрофильности) макрорадикалов и мономеров в результате координации с компонентами элементоорганического инициатора могут служить параметры Q – e уравнения Алфрея–Прайса [18]. Эти константы, как известно [18, 19], имеют четкий физический смысл и коррелируют с энергией локализации, порядком и π -электронной плотностью двойной связи мономера. Сравнительный анализ литературных значений Q и e для различных виниловых мономеров и аналогичных параметров, полученных из значений относительных активностей мономеров в случае элементоорганических инициаторов, показывает, что введение элементоорганических добавок существенно изменяет указанные величины.

Так, согласно значениям Q и e , N-винилпирролидон в присутствии бинарного инициатора ТББ–ЭОП переходит из типичного электронодонорного мономера ($e = -1.0$) в электроакцепторный ($e = +0.94$). Аналогичные закономерности наблюдаются и для других виниловых мономеров (табл. 2): происходит существенное увеличение параметра e , характеризующего электронное строение мономера. Рост численного значения e в (мет)акрилатах указывает на увеличение энергии сопряжения двойной связи и уменьшение ее электрофильности. Это означает, что реакционная способность π -связи мономера по отношению к электрофильным радикалам будет возрастать.

В рамках эмпирической схемы Алфрея–Прайса показано, что при увеличении параметра e , связанного с полярностью двойной связи мономера, значение константы роста, а значит и скорость гомо- и сополимеризации должны возрастать [19, 20]. Именно это, как отмечено выше, и наблюдается при исследовании кинетики гомо- и сополимеризации (мет)акрилатов в присутствии катализитических количеств элементоорганических соединений [4, 7, 9].

При сополимеризации акрилатов с алканами регулирующее действие элементоорганических соединений выражено не столь явно, как в рассмотренных выше примерах [21]. Скорость сополимеризации акрилонитрила с циклогексеном и гексеном-1, MMA с этиленом, винилацетата с этиленом линейно уменьшается с увеличением содержания олефина в смеси мономеров. Относительные активности несколько отличаются от аналогичных для классических радикальных инициаторов, но в меньшей степени, чем для случая сополимеризации двух виниловых мономеров. Вероятно, это связано с тем, что олефины, и особенно их радикалы роста, менее склонны к комплексообразованию, чем мономеры, содержащие функциональные группы или атомы с неподеленными электронными парами. Вместе с тем анализ патентной литературы свидетельствует о возможности использования катализитических коли-

честв алкилгалогенидов бора, цинка, алюминия, ртути в комбинации с галогенидами или алкилгалогенидами элементов IV группы для синтеза чередующихся сополимеров олефинов с (мет)акрилатами и другими виниловыми мономерами [22], в том числе винилхлоридом [23, 24].

Эффективное регулирующее действие ЭОИ проявляется и тогда, когда оба сополимеризующихся мономера электронодонорные, но содержат функциональные группы, способные к координации с кислотами Льюиса, например ВП и винилацетат. Кинетические зависимости, исследование состава и строения сополимеров однозначно указывают на комплексно-радикальный характер сополимеризации [25]. Причем мономеры образуют реакционный комплекс с компонентами инициатора на стадии роста цепи: зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси имеет экстремум в области эквимолярного соотношения мономеров в исходной смеси.

Элементоорганический инициатор существенно влияет и на сополимеризацию ВП с ВДХ. Эти сомономеры являются "естественно чередующимися". Кривая состава имеет S-образный характер при использовании ЦПК как инициатора. При сополимеризации этой пары на бинарном инициаторе ТББ + ЭОП наблюдается одностороннее обогащение сополимера ВДХ (табл. 1).

Таким образом, катализитические количества элементоорганических соединений III – V группы не только эффективно инициируют низкотемпературную (ко)полимеризацию виниловых мономеров, но и оказывают регулирующее действие на скорость (ко)полимеризации и состав сополимеров.

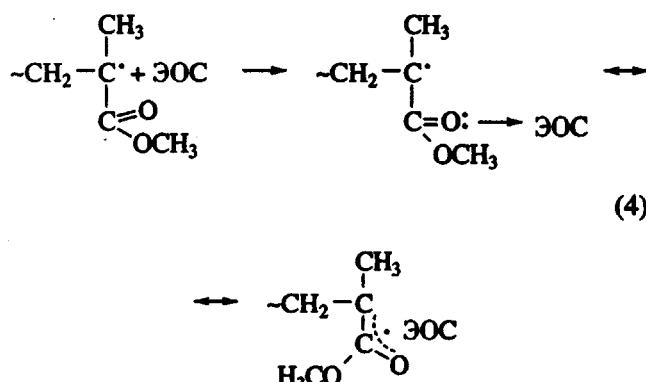
На примере мономерных пар MMA–аллилхлорид и винилхлорид–олефин [16, 21] показано, что алкильные производные сурьмы, алюминия и висмута, как и бороганические соединения, эффективно регулируют состав сополимеров.

Некоторые отличия в регулирующем действии выбранных ЭОС, вероятно, связаны с различными координирующими возможностями гетероатомов, входящих в их состав.

Совершенно очевидно, что модифицирующее действие катализитических количеств элементоорганических инициаторов может быть объяснено координацией МОС с растущими макрорадикалами.

Установлено, что спектры ЭПР макрорадикала MMA в случае органического инициатора – ди-*трет*-бутилпероксалата и элементоорганической бинарной системы ТББ + ДПС существенно различаются [5, 15]. В случае комплексно-радикального инициатора ТББ + ЭОП в спектре ЭПР, состоящем из суперпозиции квартета и квинкета, характерных для концевого MMA-радикала, наблюдается увеличение интенсивности пяти центральных компонент. Такая трансформация спектра может быть связана с координацией

компонентов инициатора с макрорадикалом. Отсутствие в спектре ЭПР расщепления на атоме бора и элементе в пероксидах позволяет предположить, что взаимодействие акцептора с макрорадикалом происходит за счет функциональной группы последнего



(ЭОС – ТББ или ЭОП).

Аналогичные комплексы макрорадикалов с галогенидами металлов III группы отмечены и в работе [26].

Такое координационное взаимодействие способствует повышению электроноакцепторных свойств (электрофильности) растущего макрорадикала и повышению его реакционной способности по отношению к кратной связи мономера. Это приводит к увеличению константы роста. Кроме того, совершенно очевидно, что константа обрыва цепи для координированного ПММА-радикала вследствие стерических факторов и возросшей электрофильности частицы существенно меньше, чем в отсутствие комплексообразователя. В совокупности это обуславливает возрастание скорости полимеризации (мет)акрилатов.

Так, скорость v гомо- и сополимеризации ММА в присутствии ДАК и дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦК) существенно растет при введении ТББ в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора (0.1 мол. % ДЦК) [27, 28]:

$v \times 10^4$ моль/(л с)	0.74	1.08	1.48
[ТББ], мол. % ($T = 298$ К)	0	0.2	0.4

Полимеризация акрилонитрила в присутствии ДАК также ускоряется добавками ТББ, причем скорость полимеризации синхронно увеличивается с повышением содержания бороганического соединения в смеси. Аналогичные данные получены при исследовании сополимеризации ММА со стиролом и аллиловыми мономерами под действием элементоорганических инициаторов [7, 10].

Ускоряющее действие на полимеризацию ММА оказывают и другие МОС III группы, в частности дибутилбутоксибор и триэтилалюминий [28]. Причем дибутилбутоксибор как более

Таблица 3. Влияние гидрохинона, дифенилолпропана и ионола на скорость полимеризации виниловых мономеров на элементоорганическом инициаторе ТББ (0.4 мол. %)–ДПС. $T = 293$ К

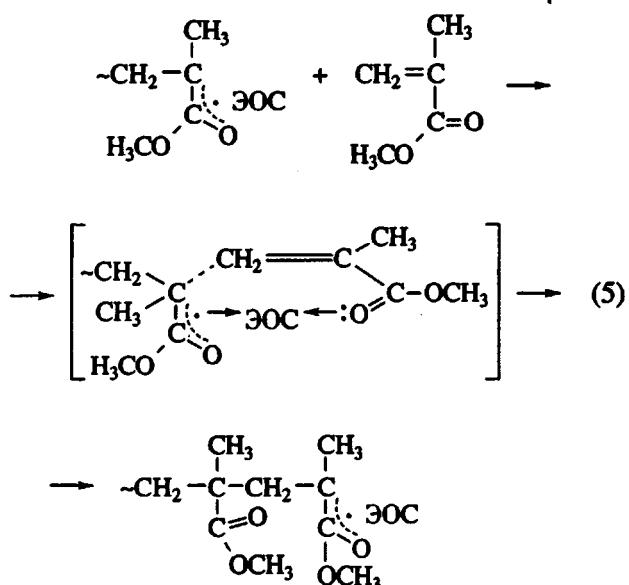
Мономер	Ко- личество ингиби- тора, %	Скорость полимеризации ($v \times 10^3$ моль/(л с)) в присутствии		
		гидро- хинона	дифенилол- пропана	ионола
ММА	0	1.20	1.20	1.20
	0.5	1.49	1.31	0.78
	1.0	1.67	1.40	0.63
	5.0	—	1.59	0.28
Акрилонитрил	0	4.50	—	4.50
	0.5	6.10	—	1.31
	1.0	7.70	—	0.51
Винилацетат	0	9.10	9.10	9.10
	0.1	4.30	—	—
	0.5	—	2.50	0.17
	1.0	0.05	0.75	0.4
	5.0	—	0.38	—

сильная кислота Льюиса по сравнению с триалкилбораном, обладая повышенной координирующей способностью, значительно больше влияет на скорость полимеризации, чем ТББ [28].

В отличие от галогенидов металлов как кислот Льюиса [20, 29] металлоорганические добавки оказывают каталитическое действие на рост цепи при введении в систему в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора (0.01–0.1 мол. % по отношению к мономеру). Это однозначно свидетельствует о том, что именно комплексообразование МОС с макрорадикалом, а не с мономером является фактором, обусловливающим повышение скорости сополимеризации. Тем более, что комплекс электроноакцепторов с радикалами роста несколько прочнее, чем аналогичный комплекс с мономерами [26].

Учитывая изложенное, можно предположить, что одна и та же молекула ЭОС как комплексообразователь может участвовать в нескольких последовательных реакциях роста, постоянно удерживая растущий макрорадикал в своей координационной сфере. При этом рост цепи происходит в циклическом реакционном комплексе,

включающим растущий макрорадикал, мономер и комплексообразователь:



Атом металла, удерживая в своей координационной сфере растущий макрорадикал, ориентирует молекулу мономера и создает наиболее выгодные с энергетической и стерической точек зрения условия для роста цепи.

При таком механизме роста комплексообразователь большую часть времени остается на конце растущей цепи, мигрируя вслед за реакционным центром. В связи с этим для изменения реакционной способности макрорадикалов как активных центров достаточно катализитических количеств модификатора.

Аналогичный циклический механизм, включающий восьмичлененный реакционный комплекс, был предложен В.А. Кабановым [30] и В.П. Зубовым [31] для объяснения увеличения константы роста при полимеризации MMA в присутствии галогенидов металлов, в также Ю.Д. Семчиковым с сотр. [32] при исследовании сополимеризации АК с винилацетатом в присутствии солей германия.

Рост цепи в циклическом реакционном комплексе можно также рассматривать [27] какperiциклическую реакцию 1,4-присоединения с сохранением принципа хюккелевской симметрии с общим числом электронов ($4n + 2$). При этом переходное состояние включает в себя аллильный радикал роста, бороганическое соединение и мономер.

Комплексно-радикальный характер роста цепи в присутствии МОС позволяет объяснить и кинетические особенности полимеризации акрилатов под влиянием элементоорганических инициаторов в присутствии ингибиторов фенольного типа.

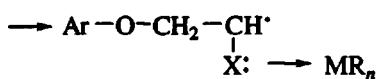
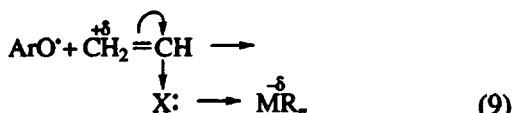
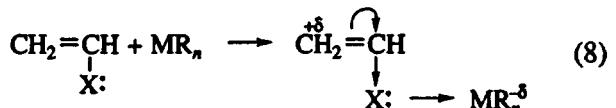
Установлено, что дифенилолпропан и гидрохинон не только не ингибируют радикальную полимеризацию акрилатов в присутствии триалкилборанов, но и напротив, ускоряют ее (табл. 3). Так,

скорость полимеризации MMA и акрилонитрила существенно возрастает в присутствии МОС III группы и синхронно увеличивается с повышением содержания МОС и ингибитора [23, 28].

Такое нетрадиционное поведение фенолов частично связано с протеканием реакций передачи цепи на ЭОС [27, 28, 33 - 36]



(R^\cdot – растущий макрорадикал, ArOH – ингибитор фенольного типа, MR_n – металлоорганическое соединение), а также может быть объяснено координационно-радикальным характером полимеризации акриловых мономеров на элементоорганических инициаторах. Как указано выше, в присутствии кислот Льюиса имеет место координация макрорадикала и мономера с компонентами инициатора [4]. Комплексообразование МОС с мономером (уравнение (8)) активирует последний и приводит к перераспределению электронной плотности на π -связи, в результате становится возможным инициирование полимеризации феноксильными радикалами, проявляющими нуклеофильный характер



(X – функциональная группа (мет)акрилового мономера).

Координированный макрорадикал проявляет повышенную электрофильность по отношению к π -связи мономера в сравнении с некоординированным, что способствует повышению константы роста.

Протекание реакции (9) подтверждается и тем, что в составе полимера MMA обнаружены феноксильные группы [28, 33]. Косвенным подтверждением правильности предлагаемого подхода к рассмотрению особенностей кинетики полимеризации акрилатов в присутствии МОС и ингибиторов служит отсутствие или ослабление ингибирующего эффекта при полимеризации MMA в присутствии галогенидов металлов III группы [37]. В данном случае протекание реакций S_{R2} -замещения (уравнение (7)) в принципе невозможно и реальное объяснение наблюдаемого эффекта может быть найдено в предложенной схеме (6) - (9), а также в представленном выше циклическом ме-

низме роста цепи (уравнение (5)). При этом одна и та же молекула триалкилборана может участвовать в нескольких последовательных актах роста цепи, постоянно удерживая в координированной сфере атома бора растущий макрорадикал и встречая (координируя) новую молекулу мономера. Рост цепи в циклическом реакционном комплексе затрудняет взаимодействие растущего макрорадикала с ингибитором.

Таким образом, можно допустить, что ТББ, принимая на вакантные орбитали электронную плотность в результате координации с макрорадикалом, увеличивает электрофильность координированных ПММА-радикалов, что делает их инертными в процессе отрыва атома водорода от фенола – реакция (6). Рост цепи происходит в циклическом реакционном комплексе, включающем мономер, растущий макрорадикал и МОС, непосредственно в координационной сфере металла, что затрудняет реакцию макрорадикала с подвижным атомом водорода фенола. Как следствие, полимеризация MMA проходит до глубокой конверсии.

Совокупность приведенных данных позволяет считать перспективным применение катализитических количеств металлоорганических соединений как модификаторов гомо- и сополимеризации виниловых мономеров. Малые добавки элементоорганических соединений как кислот Льюиса влияют на реакционную способность макрорадикалов и тем самым позволяют регулировать как кинетические параметры процесса на стадии инициирования, роста и обрыва цепи, так и состав, строение и свойства образующихся (со)полимеров.

Использование катализитических количеств модификатора снимает проблему очистки конечного продукта от него и открывает определенные перспективы для промышленного применения указанного подхода в синтезе (со)полимеров с заданными свойствами без предварительной очистки мономеров от стабилизаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985. С. 536.
2. Миловская Е.Б. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 881.
3. Додонов В.А., Аксенова И.Н. // Радикальные реакции металлоорганических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. гос. ун-та, 1986. С. 83.
4. Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 10. С. 1008.
5. Гришин Д.Ф., Черкасов В.К., Размаев П.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 11/12. С. 63.
6. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Бобина О.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 41.
7. Гришин Д.Ф., Радбиль А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1421.
8. Kelen T., Tudos F., Turcsakyl B. // React. Cinet. and Catal. Lett. 1975. V. 2. № 4. P. 439.
9. Гришин Д.Ф., Радбиль А.Б., Радбиль Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8.
10. Гришин Д.Ф., Чиняева О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 156.
11. 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.
12. Додонов В.А., Чиняева О.Ю., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. 6. С. 470.
13. Hirooka M., Mashita K., Kato T., Kondo T., Yasui S., Morita S. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 1. P. 3.
14. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 2. С. 395.
15. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 33.
16. Гришин Д.Ф., Размаев П.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 8. С. 47.
17. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
18. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. С. 65.
19. Семчиков Ю.Д. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 223.
20. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. С. 256.
21. Гришин Д.Ф., Жислина В.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 8. С. 74.
22. Nakaguchi K., Kowasuni S., Hirooka M., Tokao H. Pat. 658319 USA. 1978.
23. Misra U., Uchida Y., Yamada T. Pat. 40-36860. Jpn. 1977.
24. Гришин Д.Ф., Додонов В.А. А. с. 1700010 СССР // Б. И. 1991. № 47. С. 97.
25. Гришин Д.Ф., Захарова Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 41.
26. Голубев В.Б., Зубов В.П., Валуев Л.И., Наумов Г.С., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2689.
27. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2070.
28. Гришин Д.Ф., Вашурин С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1236.
29. Bamford C., Jenkins A., Jonson R. // Prog. Roy. Soc. A. 1957. V. 241. P. 354.
30. Kabanov V.A. // Intern. Symp. in Makromol. Chem. Preprints. Budapest, 1969. P. 435.
31. Зубов В.П. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1970. С. 57.
32. Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Семчиков Ю.Д., Модева Ш.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2137.
33. Додонов В.А., Аксенова И.Н., Забурдяева С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 34.
34. Grotewold J., Lissi E.A., Villa A. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 10. P. 3157.
35. Aromoto F.S. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 2. P. 275.
36. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974. С. 68.
37. Bamford C.H., Brumby S. // Makromol. Chem. 1970. B. 134. S. 159.