

УДК 541.64:547.24

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА, СУРЬМЫ И МЫШЬЯКА¹

© 1998 г. Д. Ф. Гришин, А. А. Мойкин

Научно-исследовательский институт химии
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 24.05.97 г.

Принята в печать 05.03.98 г.

Установлено, что арильные и алкильные производные элементов V группы, введенные в систему в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, принимают непосредственное участие в элементарных стадиях радикальной полимеризации виниловых мономеров и оказывают существенное влияние на скорость полимеризации, молекулярную массу продукта, а также регулируют состав сополимеров. На основании экспериментальных данных высказано предположение, что рост полимерной цепи происходит по механизму квазиживых цепей.

ВВЕДЕНИЕ

Управление ростом полимерной цепи – одна из наиболее актуальных проблем радикальной полимеризации [1]. Возможный путь решения этой проблемы состоит в использовании каталитических количеств (на уровне десятых долей процента) координационно ненасыщенных элементоорганических соединений III группы [2]. Указанные соединения способны координироваться с растворящими макрорадикалами и тем самым изменяют реакционную способность последних по отношению к мономеру. Другой путь управления временем жизни полимерной цепи (по механизму квазиживых цепей [3]) заключается в использовании при синтезе полимеров стабильных радикалов или инифертеров [4] – инициаторов особого типа, распадающихся с образованием нестабильного радикала, инициирующего полимеризацию, и стабильного радикала, способного регулировать рост полимерной цепи. Можно предположить, что использование в качестве инициаторов-регуляторов элементоорганических соединений (ЭОС), способных образовывать стабильные радикалы, позволит удачно сочетать оба пути и даст возможность

эффективно и целенаправленно влиять на стадию роста, обрыва и передачи цепи.

В настоящей работе исследована радикальная гомо- и сополимеризация виниловых мономеров (винилацетата, бутилакрилата, метилметакрилата) в присутствии элементоорганических соединений V группы (висмута, сурьмы и мышьяка), содержащих в своем составе, с одной стороны, неподеленную электронную пару на *p*-орбитали, доступную для нуклеофильной или радикальной атаки, а, с другой стороны, имеющих вакантные *d*-орбитали, за счет которых возможно проявление электроноакцепторных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры очищали по стандартным методикам [5]. Органические соединения висмута, сурьмы и мышьяка синтезировали по прописям, изложенным в монографии [6]. Физико-химические константы всех используемых соединений соответствовали литературным данным. Синтез полимеров осуществляли без доступа воздуха по методике [7]. Молекулярную массу определяли вискозиметрически [8]. Анализ сополимеров проводили по прописи [9]. Константы передачи цепи оценивали как описано в работе [10].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32823а).

Таблица 1. Влияние ТБВ на полимеризацию бутилакрилата и винилацетата в массе (инициатор ДАК (0.1 мол. %), $T = 313$ К)

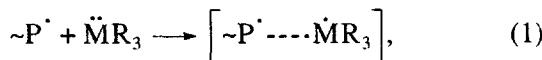
Мономер	Концентрация ЭОС, мол. %	Скорость полимеризации $v \times 10^5$, моль/л с	$M \times 10^{-3}$
Бутилакрилат	0	8.5	—
	0.4	24.8	—
	0.6	46.7	—
	1.0	51.0	—
Винилацетат	0	2.3	750
	0.2	24.7	320
	0.4	36.2	25
	0.6	41.1	16

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что алкильные производные висмута и сурьмы оказывают непосредственное влияние на кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров (табл. 1). Так, скорость полимеризации винилацетата в присутствии малых добавок триизобутилвисмута (**ТБВ**) увеличивается более, чем на 1 порядок. Аналогично ТБВ и триэтилсурьма (**ТЭС**) влияют и на полимеризацию бутилакрилата, причем введение ТЭС значительно ускоряет полимеризацию акрилатов не только в массе, но и в растворе в этилацетате (табл. 2).

Отдельными экспериментами показано, что органические соединения висмута и сурьмы не оказывают существенного катализитического действия на распад ДАК как инициатора ни в среде инертных углеводородов, ни в присутствии добавок виниловых мономеров.

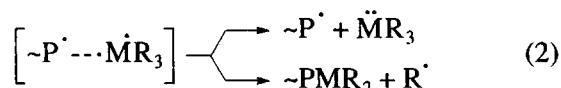
Таким образом, факт значительного ускорения полимеризации акриловых мономеров в присутствии элементоорганических соединений V группы однозначно свидетельствует об участии их в стадии роста. Можно предположить, что радикал роста взаимодействует с атомом металла в ЭОС с образованием четырехкоординационного радикального комплекса



где $\sim P^\cdot$ – растущий микrorадикал, M – элемент V группы (сурьма, висмут), R – радикал в ЭОС (этильный, изобутильный, фенильный).

Известно [11], что элементы V группы способны расширять свои валентные оболочки, увеличивая координационное число до четырех и образуя соответствующие интермедиаты.

Образавшаяся связь между растущим макрорадикалом и металлом V группы является лабильной и может распадаться как с образованием исходных соединений (ЭОС и радикала роста, который далее может продолжить полимеризацию), так и с выбросом соответствующего радикала из ЭОС



В присутствии координационно-ненасыщенных элементоорганических соединений рост цепи происходит в результате внедрения мономера по лабильной связи $[\sim P^\cdot \cdots \dot{M}R_3]$ с образованием нового координационно-связанного макрорадикала

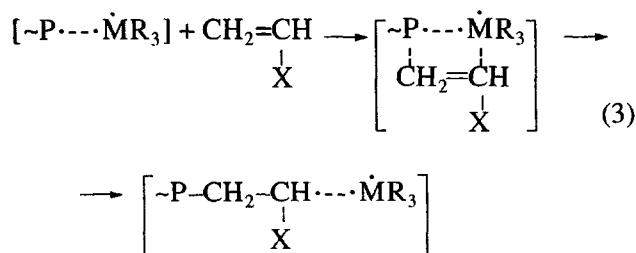


Таблица 2. Влияние ТЭС на скорость полимеризации бутилакрилата и ММ полимера при проведении полимеризации в растворе в этилацетате (инициатор циклогексилпероксидкарбонат (0.1 мол. %), $T = 298$ К, [бутилакрилат] = 40 об. %)

[ТЭС], мол. %	$M \times 10^{-3}$	$v \times 10^5$, моль/л с
0	2683.0	2.5
0.2	225.6	27.0
0.4	205.5	—
0.8	140.9	—

Таблица 3. Влияние гидрохинона и бензохинона на скорость полимеризации MMA и MM полимера (инициатор ДАК (0.1 мол. %), [ТЭС] = 0.4 мол. %, $T = 313$ К)

[Ингибитор], мол. %	$v \times 10^5$, моль/л с	$M \times 10^{-3}$
0	7.6	430
Добавки гидрохинона		
0.2	7.0	996
0.4	6.5	
0.6	6.8	965
0.8	6.6	915
Добавки бензохинона		
0.1	—	20
0.2	—	10
0.4	—	9
0.6	—	4
0.8	—	3

Таким образом, ЭОС, координируясь с растущим макрорадикалом, принимает непосредственное участие в стадии роста и препятствует бимолекулярному обрыву цепи путем рекомбинации растущих макрорадикалов. Процессы такого типа можно рассматривать как один из вариантов полимеризации по механизму квазиживых цепей.

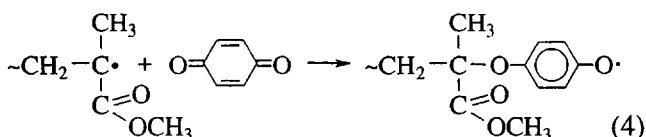
Циклический механизм роста цепи в присутствии галогенидов металлов как комплексообразователей, впервые предложенный в работах В.А. Кабанова по комплексно-радикальной полимеризации [12], позволяет объяснить увеличение скорости процесса как вследствие повышения электрофильности растущего макрорадикала и возрастания его реакционной способности по отношению к π -связи мономера, так и благодаря энтропийному фактору [13].

В пользу предложенного механизма роста цепи свидетельствует отсутствие ингибирующего

эффекта при введении гидрохинона в полимеризационную систему (табл. 3). Элементоорганическая добавка, координируясь с растущим макрорадикалом, "блокирует" реакционный центр и препятствует его взаимодействию с ингибитором.

Характер влияния бензохинона как более эффективного ингибитора радикальной полимеризации на кинетические закономерности исследуемых процессов определяется концентрацией хинона в мономерной смеси. При соотношении [бензохинон] : [ТЭС] < 1 скорость полимеризации практически не изменяется (рис. 1). Напротив, при избытке хинона наблюдается заметное уменьшение скорости процесса.

Такой характер зависимости, вероятно, указывает на протекание по меньшей мере двух независимых процессов. С одной стороны, это быстрая реакция ТЭС с бензохиноном, которая приводит к восстановлению хинона в гидрохинон [14]. Последний, как отмечено выше, существенно не влияет на кинетику полимеризации акриловых мономеров в присутствии элементоорганических соединений V группы. С другой стороны, при соотношении [бензохинон] : [ТЭС] > 1 избыток бензохинона взаимодействует с растущими макрорадикалами с образованием стабильных феноксильных радикалов и тем самым ингибирует полимеризацию



Значительное понижение молекулярной массы MMA при введении хинона (табл. 4) подтверждает участие бензохинона в стадии обрыва цепи (уравнение (4)).

Следует отметить, что при полимеризации винилацетата и бутилакрилата каталитические количества ЭОС оказывают гораздо более сильное ускоряющее влияние на рост цепи, чем в случае MMA (табл. 1 и 4). Поскольку распределение электронной плотности в молекулах эфиров акриловой и метакриловой кислот (например, MMA и бутилакрилат) различаются незначительно [15], в данном случае определяющую роль в изменении кинетических параметров полимеризации (в частности, значения константы роста) играют стерические факторы. Отсутствие заместителей при центральном атоме углерода в бутилакрилатном радикале делает реакционный центр более доступным для координации с ЭОС (схема (1)) и последующего роста цепи (уравнение (3)), чем в случае MMA (третичный радикал).

Влияние координационно ненасыщенных ЭОС на элементарные стадии полимеризации акриловых мономеров подтверждается и результатами исследования сополимеризации MMA с метакри-

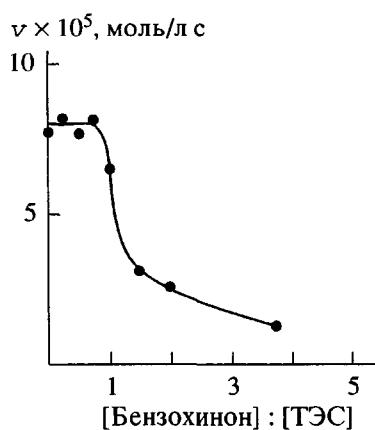


Рис. 1. Влияние бензохинона на скорость полимеризации MMA в присутствии ДАК (0.1 мол. %) и ТЭС (0.4 мол. %). $T = 313$ К.

исследования сополимеризации MMA с метакриловой кислотой (МАК). Установлено, что ТЭС существенно влияет на зависимость состава сополимера MMA-МАК от состава мономерной смеси. Если при использовании ДАК как инициатора сополимер на всех участках составов (рис. 2) обогащен МАК как более активным мономером ($r_{\text{МАК}} = 1.40$, $r_{\text{MMA}} = 0.08$), то при введении каталических количеств ТЭС кривая состава имеет S-образный характер.

Интересно, что плато на кривой состава соответствует содержанию 0.65–0.70 мол. долей МАК в сополимере. Это отвечает составу сополимера МАК-ММА, равному 2 : 1, и позволяет предположить следующее чередование мономерных звеньев в сополимере МАК-МАК-ММА, что соответствует участию комплекса мономеров состава 2 : 1 в стадии роста. Этот факт кажется вполне логичным и закономерным в свете предложенного выше координационно-радикального механизма роста цепи в циклическом реакционном комплексе, включающем ЭОС, растущий макрорадикал и мономер. Мы полагаем, что МАК участвует в стадии роста в виде димера. Известно [16], что водородные связи, возникающие между карбоновыми кислотами, достаточно прочны.

Как указано выше, элементоорганические соединения V группы влияют не только на скорость полимеризации виниловых мономеров, но и регулируют ММ полимеров (табл. 1, 2, 4).

Так, при введении 0.4 мол. % ТФС молекулярная масса ПММА уменьшается втрое и в дальнейшем с повышением концентрации элементоорганической добавки остается неизменной. Аналогичное влияние на ММ полимера оказывает и ТЭС (табл. 3).

Рассчитанные на основании экспериментальных данных константы передачи цепи на ТБВ при полимеризации MMA и винилацетата соответственно равны 0.011 и 0.710.

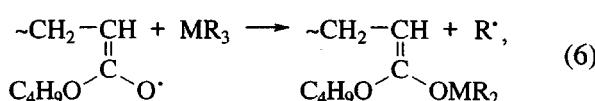
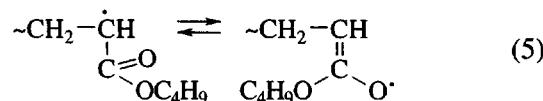
Установлено, что введение ТЭС в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, значительно понижает ММ полибутилакрилата при проведении полимеризации как в масле, так и в растворе этилацетата (табл. 2). Определенное значение константы передачи цепи на ТЭС составляет 0.118, которое несколько выше, чем соответствующие константы передачи цепи на триизобутилбор при полимеризации MMA [17] и винилацетата [18] и существенно превышают константы передачи цепи на мономер (0.003) [19].

Высокие значения констант передачи цепи на ЭОС при полимеризации бутилакрилата могут быть обусловлены протеканием двух процессов с участием макрорадикала и ЭОС. Один из них –

Таблица 4. Влияние элементоорганических соединений V группы на скорость полимеризации MMA и ММ полимера (инициатор ДАК (0.1 мол. %), $T = 313$ К)

ЭОС, мол. %	$v \times 10^5$, моль/л с	$M \times 10^{-3}$
Без ЭОС	5.3	1100
ТБВ (0.4)	7.3	855
(0.6)	8.0	672
(0.8)	8.8	555
ТФВ (0.4)	8.0	680
(1.0)	10.2	590
(2.0)	11.5	480
ТЭС (0.2)	6.9	420
(0.4)	7.6	430
(0.6)	8.2	410
(0.8)	8.5	390
(1.0)	10.4	—
ТФС (0.4)	—	360
(0.6)	6.3	340
(0.8)	—	340
(1.0)	6.4	340
ТФА (0.2)	6.5	910
(0.4)	6.6	940
(0.8)	5.4	1000
(2.0)	5.3	—
Ph ₃ Sb (0.4)	6.3	1106

свободнорадикальное замещение алкильного радикала в ЭОС растущим полимерным радикалом



где M – элемент (висмут, сурьма, мышьяк), R – алкильная группа (изобутил, этил).

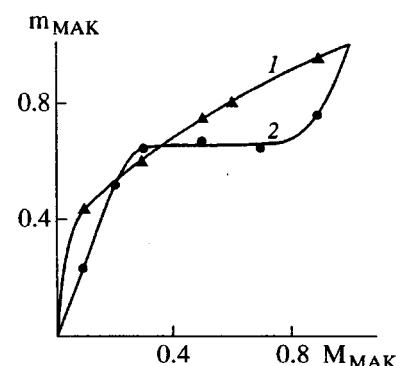
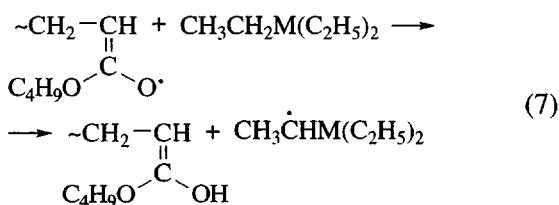


Рис. 2. Зависимость состава сополимера MMA-МАК от состава мономерной смеси. 1 – без добавок ЭОС, 2 – с добавками ТЭС (0.2 мол. %). Инициатор ДАК (0.1 мол. %), $T = 313$ К.

Константа скорости замещения алкильных радикалов в ТЭС кислородцентрированными радикалами составляет величину около 10^5 л/моль с [20, 21].

Второй процесс, который также будет способствовать регулированию ММ полимера – отрыв атома водорода от алкильной группы ЭОС растущим макрорадикалом



Протекание подобной реакции было однозначно доказано нами ранее методом ЭПР [22].

Поскольку влияние этильных и фенильных производных сурьмы на ММ полимера практически одинаково (табл. 4), определяющий вклад в регулирование ММ, вероятно, вносит передача цепи по схеме (6). В пользу этой схемы свидетельствует и тот факт, что пентафенилсурьма не влияет на ММ полимера.

Совокупность полученных данных указывает на то, что элементоорганические соединения V группы принимают непосредственное участие в элементарных стадиях полимеризации виниловых мономеров и являются эффективными регуляторами кинетических параметров полимеризации, ММ и состава сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Preprints Book 2nd Int. Symp. "Free Radical Polymerization". Genya, Italy, 1996.
2. Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1574.
3. Braun D. // Angew. Makromol. Chem. 1994. В. 223. С. 69.
4. Заремский М.Ю., Ляхов А.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 6. С. 766.
5. Аналитическая химия полимеров. М.: Мир, 1966.
6. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии (сурьма, висмут). М.: Химия, 1976.
7. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 2. С. 395.
8. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1987. С. 128.
9. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972. С. 215.
10. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. С. 194.
11. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974. С. 149.
12. Kabanov V.A., Prepr. Int. Symp. on Macromolecular Chemistry. Budapest, 1969. P. 435.
13. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Наука, 1987. С. 110.
14. Yao-Zang Huang, Chen Chen, Fanghua Zhu, Yi Liao // J. Organomet. Chem. 1989. V. 378. № 1. P. 147.
15. Эйзнер Ю.А. Электронный аспект реакций полимеризации. Л.: Химия, 1987. С. 66.
16. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 106.
17. Додонов В.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 137.
18. Гришин Д.Ф., Мойкин А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1909.
19. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. Джэнкинса А., Ледвиса А. М.: Мир, 1977. С. 137.
20. Kochi J.K., Krusic P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 12. P. 3944.
21. Davies A.G., Roberts B.P. // J. Organomet. Chem. 1969. V. 19. № 1. P. 17.
22. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 451.

Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of Organic Compounds of Bismuth, Antimony, and Arsenic

D. F. Grishin and A. A. Moikin

Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—When the aryl and alkyl derivatives of Group V elements are introduced into polymerization in amounts comparable to the concentration of the initiator, they are directly involved in the elementary stages of radical polymerization of vinyl monomers, exert a regulating effect on the rate of polymerization and the molecular mass of the resulting polymers, and control the composition of the resulting copolymers. On the basis of the experimental data, it is suggested that polymer chain propagation proceeds according to the quasiliving chain mechanism.