

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 12, с. 1989–1995

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.538.141

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРУЕМАЯ СИСТЕМОЙ КАРБОНИЛ МЕТАЛЛА-ТРИХЛОРМЕТИЛЬНОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ

© 2004 г. В. В. Киреев, Б. М. Прудков, В. А. Поляков, С. А. Берёзкина,
С. Н. Филатов, Behzad Shirkavand Hadavand

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 28.04.2004 г.
Принята в печать 28.07.2004 г.

Полимеризацией стирола в присутствии систем карбонил металла (Mn, Mo, Cr) + трихлорсодержащие спирты или эпоксиды получены полимеры с гидроксильными и эпоксидными группами на концах макромолекул и в боковых радикалах. Отмечены эффект автоингибиции для всех исследованных инициирующих систем, а также наличие реинициирования, приводящего к значительному повышению молекулярной массы ПС по сравнению с полимером, полученным в присутствии ДАК и тех же добавок трихлорметильных соединений.

Свободнорадикальный метод получения высокомолекулярных соединений на инициирующих системах, состоящих из карбонилов переходных металлов и галогенсодержащих органических веществ [1], открывает удобный путь синтеза виниловых полимеров, содержащих в своем составе различные функциональные группы. Он также является перспективным для получения привитых и блок-сополимеров.

При специально подобранный структуре галогенорганического компонента полимеризация в таких системах может протекать по инифертерному механизму, когда инициирующая система выполняет одновременно функции инициатора радикальной полимеризации, а также агентов обрыва и передачи цепи, что является перспективным для синтеза полимеров с регулируемым дизайном макромолекул.

В проведенных ранее работах [2, 3] при использовании в качестве компонента инициирую-

щей системы карбонилов металлов шестой группы была отмечена малая конверсия мономера, несмотря на большое количество инициатора и весьма продолжительное время процесса.

Показано, что хлорметильные производные олигомерных α,ω -бис-хлорметилсилоксанов [2] или эпихлоргидрина [3] в указанных реакциях проявляют замедляющее действие при отсутствии телогенирующего эффекта. В связи с невысоким содержанием концевых функциональных групп в ПС, полученном в присутствии указанных выше хлорметильных производных, вполне логичным представляется выбор в качестве соинициаторов соединений, содержащих большее число атомов хлора, которые являются более активными соинициаторами [1, 4]. В связи с этим в качестве хлорсодержащих компонентов инициирующей системы в настоящей работе были выбраны трихлорэтанол, 2,4,4,4-тетрахлорбутанол и 1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутан.

E-mail: Kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

Использование указанных соединений позволяло надеяться на получение ПС, содержащего в своем составе гидроксильные, хлоргидринные и эпоксидные группы, способные к дальнейшим превращениям. В частности, эти группы могут взаимодействовать с активными красителями, аминами, фенолятами или солями соответствующих карбоновых кислот, приводя к образованию, например, структурно-окрашенных полимеров.

Цель настоящей работы – исследование полимеризации стирола с использованием инициирующей системы карбонил переходного металла + трихлорметильное органическое соединение, а также выявление некоторых закономерностей этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, стабилизированный гидрохиноном, очищали многократной промывкой 5–10%-ным водным раствором щелочи, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, выдерживали над свежепрокаленным хлористым кальцием в течение суток и перегоняли под вакуумом в среде инертного газа. $T_{\text{кип}} = 145^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0.906 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} = 1.5469$.

Трихлорэтанол производства фирмы “Merck” содержал 98% основного вещества (ГЖХ); $d_4^{20} = 1.5570 \text{ г}/\text{см}^3$; $T_{\text{кип}} = 151\text{--}153^{\circ}\text{C}$.

Атом, №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хим. сдвиги, м. д.	58.26	58.26	66.36	97.00	4.32	3.80	3.72	3.59	3.43	3.18

1,2-Эпокси-4,4,4-трихлорбутан (**ЭТХБ**) синтезировали дегидрированием 2,4,4,4-тетрахлорбутанола.

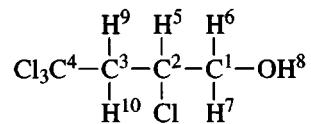
В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 31.8 г (0.15 моля) 2,4,4,4-тетрахлорбутанола в 100 мл бензола. К раствору при перемешивании прикалывали 6.2 г 10%-ного водного раствора NaOH и перемешивали еще 6 ч при 60°C . По окончании реакции отделяли органический слой и промывали его водой.

После высушивания CaCl_2 растворитель отгоняли, а оставшийся сырой продукт фракционировали, получая 6.8 г (26%) 1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутана в виде прозрачной жидкости с $d_4^{20} = 1.4260 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} = 1.4260$, $T_{\text{кип}} = 47^{\circ}\text{C}/133 \text{ Па}$.

2,4,4,4-Тетрахлор-1-бутанол (**ТХБ**) получали по видоизмененной методике [5].

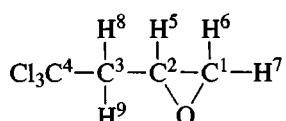
В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, готовили раствор аллилового спирта 29 г (0.5 моля) в четыреххлористом углероде (231 г, 1.5 моля), куда добавляли безводные 2.6 г CaCO_3 , 2.6 г MgSO_4 , 1.3 г Fe и 0.7 г FeCl_3 в указанном порядке. Смесь выдерживали при 80°C в течение 14 ч при непрерывном перемешивании. После окончания реакции содержимое колбы отфильтровывали, а осадок промывали четыреххлористым углеродом, который добавляли к фильтрату. Объединенный фильтрат промывали водой до прекращения окрашивания водного слоя. Из органического слоя отгоняли CCl_4 , и остаток фракционировали при 133 Па, получая 53 г (50%) 2,4,4,4-тетрахлорбутанола ($T_{\text{кип}} = 81^{\circ}\text{C}/133 \text{ Па}$, $n_D^{20} = 1.5090$, $d_4^{20} = 1.6120 \text{ г}/\text{см}^3$).

Ниже приведены значения хим. сдвигов ядер ^{13}C и ^1H в формуле 2,4,4,4-тетрахлорбутанола:



При обработке 2,4,4,4-тетрахлорбутанола едким натром в качестве побочного продукта образуется не более 5 мас. % 4,4,4-трихлорбутенилового спирта (сигнал протонов двойной связи присутствует в спектре ЭТХБ в следовых количествах).

На рис. 1 показаны спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C 1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутана, а ниже приведены значения хим. сдвигов ядер ^{13}C и ^1H в формуле ЭТХБ:



Атом, №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Хим. сдвиги, м. д.	46.08	49.22	57.87	98.15	3.34	2.87	2.67	2.94	3.07

Растворители, высушенные по стандартным методикам, применяли в свежеперегнанном виде. Их константы соответствовали литературным [6].

Карбонилы металлов очищали возгонкой в вакууме.

Полимеризацию стирола и хлорсодержащих органических соединений осуществляли в массе в присутствии карбонилов металлов. В сухие чистые ампулы помещали карбонил металла, смесь стирола и трихлорорганического соединения.

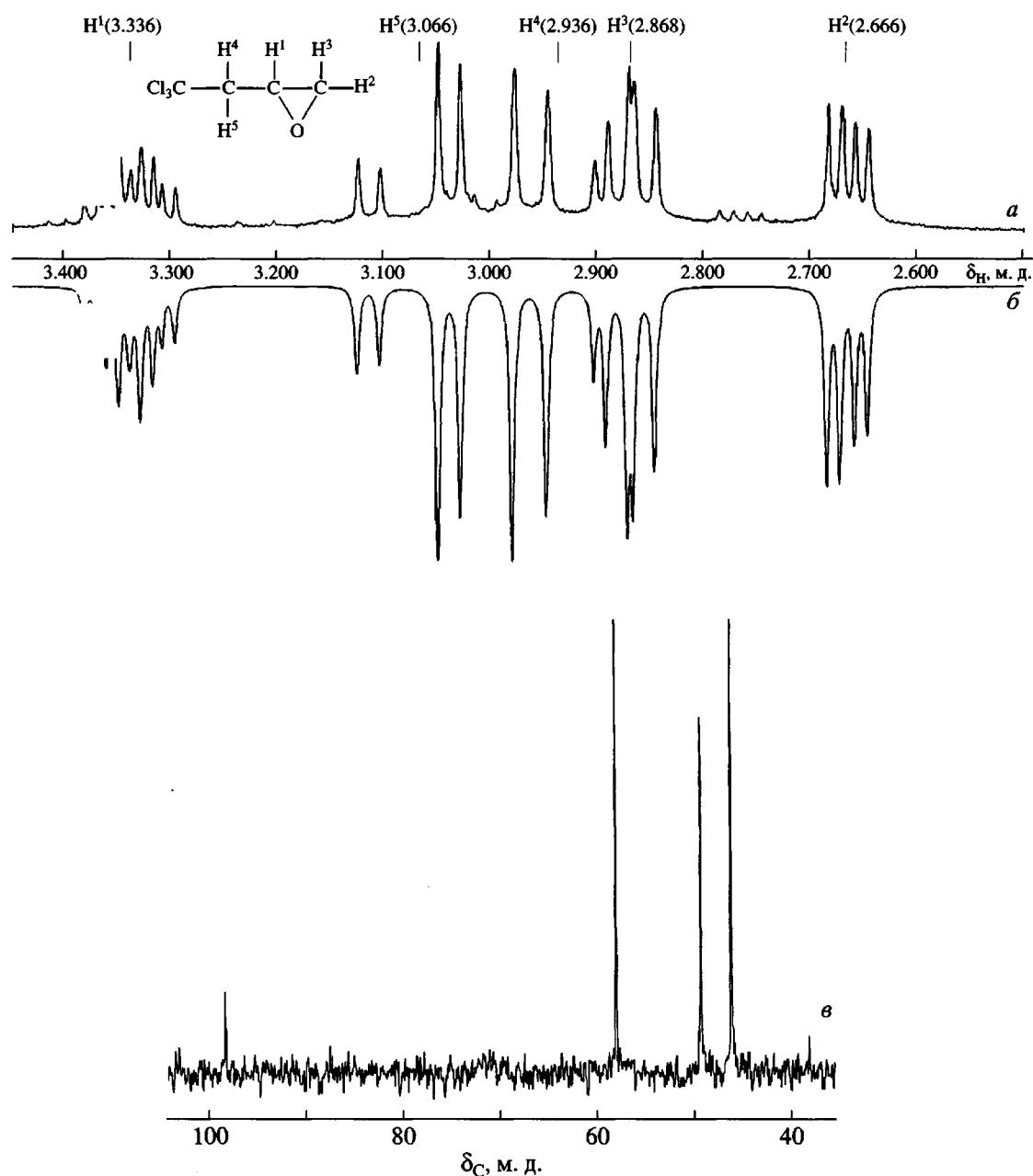


Рис. 1. ЯМР-спектры ЭГБ: *a*, *б* – экспериментальный и расчетный спектры ЯМР ¹Н соответственно, *в* – спектр ЯМР ¹³С, снятый с подавлением спин-спинового взаимодействия.

Ампулы продували аргоном в течение 3–5 мин и запаивали. После окончания полимеризации содержимое ампул растворяли в минимальном количестве хлороформа и высаждали в десятикратное количество этилового или изопропилового спирта. Полимер промывали осадителем и сушили в вакууме при температуре 50°C и остаточном давлении 1.3 кПа.

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H снимали на спектрометре "Bruker CXP-200" при частоте 50.3 и 200 МГц соответственно. Внутренний эталон CD_3CN , хим. сдвиги сигналов рассчитывали относительно тетраметилсилана.

Величины хим. сдвигов (δ , м. д.) и констант спин-спинового взаимодействия (J , Гц) рассчитывали путем итерационной подгонки экспериментального спектра с теоретическим при помощи компьютерной программы JNMR.

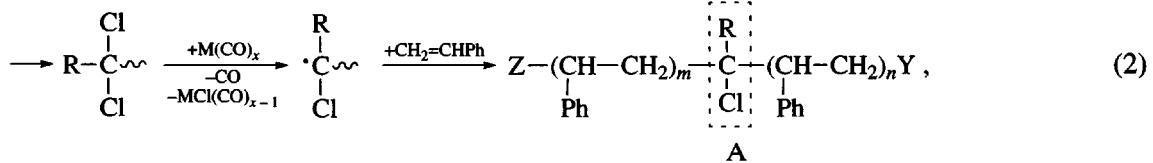
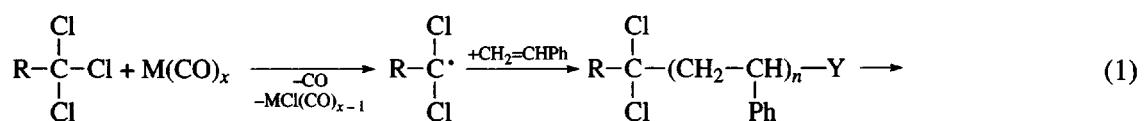
Вязкость растворов полимеров в толуоле измеряли на вискозиметре Уббелоде при 25°C. Молекулярную массу рассчитывали по уравнению $[\eta] = 1.7 \times 10^{-4} M^{0.69}$ [7].

ГПХ-анализ проводили на приборе "Waters 1500", снабженном колонкой "Ultrastyragel" с размером пор 10^3 , 10^4 и 10^5 Å и длиной 30 см, а также УФ- ($\lambda = 264$ нм) и рефрактометрическим детекторами.

Содержание эпоксидных групп определяли меркуриметрическим методом [8]; хлор анализировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа или весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование в настоящей работе в качестве соинициаторов соединений, содержащих трихлорметильные, гидроксильные и эпоксигруппы, кроме синтеза функционализированного ПС, позволяло надеяться на выявление некоторых особенностей роста макромолекул, в частности на усиление роли реакции реинициирования в связи с появлением в цепи дихлорметиленовых фрагментов:



где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$ или $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$; Y , Z – концевые группы либо RCCl_2^- .

В то же время было интересно сопоставить терогенирующее и замедляющее влияние указанных соединений с ранее исследованными хлорметилсилоксанами [2] и эпихлоргидрином [3].

Оптимальные условия полимеризации выявляли, используя в качестве соинициатора 2,2,2-трихлорэтанол.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, полимеризация стирола в присутствии системы

трихлорэтанол + $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в отличие от полимеризации с ДАК протекает с явным замедлением, при этом ММ полимера оказывается существенно выше. Вместе с возрастающим количеством трихлорэтанола несколько увеличивается и содержание хлора в образующемся полистироле. Эти данные однозначно свидетельствуют о протекании реакции реинициирования по схеме (2).

Среди трех карбонилов металлов максимальный выход полимера достигается при использовании карбонила марганца, при этом значения молекулярных масс ПС сохраняются примерно на одном уровне (табл. 2).

Таблица 1. Выход и значения молекулярных масс ПС, полученного в присутствии различных количеств ТХЭ (продолжительность полимеризации 10 ч)

Количество ТХЭ, моль/моль стирола	Выход полимера, %	$M \times 10^{-3}$		M_w/M_n	Содержание хлора в полимере, %
		M_n	M_w		
Инициирование ДАК, 1% от массы стирола, 80°C					
0	90	18	66	3.7	—
0.01	95	14	65	4.7	—
0.05	98	17	77	4.6	0.53
0.10	98	12	55	4.5	—
0.50	75	11	54	4.7	0.96
1.00	70	18	39	2.1	2.56
Инициирование $Mn_2(CO)_{10}$, 2.5% от массы стирола, 80/90°C					
0	5/10	46/76	209/184	4.5/2.7	—
0.01	20/50	70/208	264/144	3.8/2.1	—
0.05	20/50	63/144	256/302	4.1/2.1	0.15
0.10	25/55	61/132	188/364	3.1/2.8	—
0.50	15/35	49/114	171/234	3.5/2.1	0.72
1.00	20/30	106/108	277/229	2.6/2.1	—

При увеличении продолжительности процесса от 3 до 20 ч наиболее существенное увеличение выхода наблюдается в случае системы трихлорэтанол + карбонил марганца (табл. 3), который и был использован в качестве соинициатора для других трихлорметильных производных.

Отмеченные выше особенности сохраняются и при замене трихлорэтанола на 2,4,4,4-тетрахлорбутанол (табл. 4): при увеличении продолжительности полимеризации с 5 до 20 ч выход ПС возрастает до 80%, а ММ – почти в 2 раза. В то же время телогенирующий и замедляющий эффекты тетрахлорбутанола четко проявляются при полимеризации в присутствии ДАК: вместе с уменьшением молекулярной массы ПС, при росте количества этого спирта существенно повышается содержание хлора в полимере.

Аналогичная закономерность наблюдается и при инициировании полимеризации стирола системой ЭТХБ + $Mn_2(CO)_{10}$ (табл. 5). Однако в случае этого соинициатора легче проследить протекание реакции (2) по содержанию в полимере эпоксидных групп. При полимеризации стирола в присутствии ДАК и эпоксидного трихлорсодержащего инициатора найденное содержание указанных групп в полимере примерно соответствует двум таким концевым группам.

Таблица 2. Влияние количества карбонила металла на выход и молекулярную массу ПС (0.1 моля трихлорэтанола на 1 моль стирола, температура 90°C, продолжительность полимеризации 10 ч)

Количество карбонила, % от массы стирола	Выход полимера, %	$M \times 10^{-3}$		M_w/M_n
		M_n	M_w	
$Mo(CO)_6$				
0.2	21	–	–	–
0.5	15	281	593	2.11
1.0	13	296	596	2.01
2.5	13	319	626	1.96
$Cr(CO)_6$				
0.1	21	–	–	–
0.5	20	246	550	2.24
1.0	25	275	560	2.04
2.5	25	271	576	2.13
$Mn_2(CO)_{10}$				
0.01	28	523*	–	–
0.05	28	452*	–	–
0.10	32	447*	–	–
0.50	31	468*	–	–
2.50	43	392*	–	–
5.00	46	294*	–	–

* Приведены значения M_n .

Таблица 3. Выход и значения молекулярных масс ПС (количество карбонила металла 2.5% от массы стирола, 0.1 моля трихлорэтанола на 1 моль стирола, температура 90°C)

Время, ч	Выход полимера, %	$M \times 10^{-3}$		M_w/M_n
		M_n	M_w	
Инициирование $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$				
3	12	60	259	4.3
6	28	74	297	4.0
10	43	132	364	2.8
15	75	—	—	—
20	80	140	342	2.4
Инициирование $\text{Mo}(\text{CO})_6$				
6	25	128	348	2.7
10	13	68	242	3.5
15	35	—	—	—
20	35	139	265	1.9
Инициирование $\text{Cr}(\text{CO})_6$				
5	10	244	514	2.1
10	25	271	576	2.1
15	30	164	403	2.5
20	30	338	670	2.0

При использовании $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и такого же количества ЭТХБ содержание эпоксигрупп значительно превышает рассчитанное. Это возможно только при наличии в составе макромолекул не-

скольких фрагментов $\begin{array}{c} R \\ | \\ -C- \\ | \\ Cl \end{array}$ (выделены штриховой линией на схеме (2) в виде фрагмента А), в ко-

Таблица 4. Выход и значения молекулярных масс ПС, полученного в присутствии ТХБ (температура 90°C, продолжительность полимеризации 10 ч)

Опыт, №	Количество ТХБ, моль/моль стирола	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	Содержание хлора в полимере, %
Инициирование ДАК, 1% от массы стирола				
1	0	99	132	—
2	0.01	97	106	—
3	0.10	90	78	0.40
4	0.50	77	70	2.93
5	1.00	65	40	3.10
Инициирование $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 0.5% от массы стирола				
6	0	25	279	—
7	0.01	42	464	—
8	0.10	42	383	0.82
9*	0.10	28	338	—
10**	0.10	73	468	—
11***	0.10	81	526	—
12	0.50	30	372	1.27
13	1.00	35	346	1.33

* Продолжительность полимеризации 5 ч, **15 ч, ***20 ч.

торых $R = -\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$. Расчет показывает, что, например, для полимера 6 (табл. 5) одна эпоксигруппа приходится на отрезок цепи ПС с $M \sim (1-7) \times 10^3$. Не исключено, что эпоксидные или гидроксильные группы могут также содержаться на концах разветвлений, формирующихся в случае инициирования полимеризации на моно-

Таблица 5. Выход и значения молекулярных масс ПС, полученного в присутствии ЭТХБ (температура 90°C, продолжительность полимеризации 10 ч)

Опыт, №	Количество ЭТХБ, моль/моль стирола	Выход полимера, %	$M \times 10^{-3}$		M_w/M_n	Содержание в полимере, %	
			M_n	M_w		эпоксидных групп*	хлора**
ДАК, 1% от массы стирола							
1	0.05	97	31	111	3.6	0.28/0.29	—
2	0.10	88	26	80	3.1	0.33/0.69	—
3	0.50	60	21	47	2.2	0.41/0.63	0.393
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 0.5% от массы стирола							
4	0.05	43	174	373	2.2	0.05/0.74	—
5	0.10	41	139	315	2.3	0.06/1.86	0.258
6	0.50	34	65	163	2.5	0.13/1.48	0.340

* В числителе – вычислено по M_n из расчета содержания двух эпоксидных групп на каждую макромолекулу, в знаменателе – найдено.

** По данным рентгенофлуоресцентного анализа.

хлорметиленовых фрагментах типа А. Однако они могут оказаться на концах боковых цепей только в случае рекомбинационного обрыва боковых макрорадикалов с растущими по схеме (1) линейными макрорадикалами. Но поскольку в системе присутствует значительное количество трихлорметильных групп исходного соинициатора и концевых дихлорметильных групп от привитых инициирующих радикалов, возможность образования разветвленных макромолекул следует признать небольшой. Аналогичные результаты получены и для полимеров, синтезированных в присутствии трихлорсодержащих спиртов: содержание в них групп ОН также может достигать 1.5%.

Синтезированные образцы ПС с гидроксильными и эпоксидными группами как на концах макромолекул, так и в боковых радикалах могут представлять интерес в качестве компактилизаторов при получении полимерных смесей и композитов [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bamford C.H. // Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry / Ed by Jenkins A.D., Ledwith A. New York: Wiley, 1976.
2. Киреев В.В., Прудков Б.М., Комарова М.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 728.
3. Киреев В.В., Прудков Б.М., Ширкаванд Хадаванд Бехзад. М., 2001. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 14.06.2001, № 1447-В2001.
4. Школьник О.В., Федотов А.Ф., Блохина Е.И., Магомедов Т.К., Копылов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1759.
5. Пат. 3399217 США. 1968.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
7. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: Учебное пособие для химико-технологических вузов. М.: Высшая школа, 1986.
8. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
9. Aglietto M., Coltelli M.B., Savi S., Passaglia E. Третья Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры-2004”. М., 2004. С. 95.

Styrene Polymerization Induced by a Metal Carbonyl-Trichloromethyl-Containing Organic Compound System

V. V. Kireev, B. M. Prudskov, V. A. Polyakov, S. A. Berezkina,
S. N. Filatov, and Behzad Shirkavand Hadavand

*Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia*

Abstract—Polymers containing hydroxyl and epoxy groups at the ends of macromolecules and in side radicals were prepared by polymerizing styrene in the presence of systems composed of metal (Mn, Mo, Cr) carbonyls and alcohols or epoxy compounds containing three chlorine atoms. All initiating systems under examination demonstrated autoinhibition and reinitiation effects, with the latter being responsible for a substantial rise in the molecular mass of polystyrene compared to a polymer prepared in the presence of AIBN using the same additives of trichloromethyl-containing compounds.