

УДК 541.64:547.39

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ВИНИЛАЦЕТАТА, ИНИЦИИРУЕМАЯ СИСТЕМОЙ КАРБОНИЛ МАРГАНЦА-1,2-ЭПОКСИ-4,4,4-ТРИХЛОРБУТАН

© 2006 г. В. В. Киреев\*, Б. М. Прудков\*, С. Н. Филатов\*, О. Л. Липендин\*\*

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

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 19.12.2005 г.  
Принята в печать 07.02.2006 г.

Полимеризацией метилметакрилата и винилацетата в присутствии системы карбонил марганца-1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутан получены полимеры с эпоксидными группами на концах макромолекул и в боковых радикалах. Отмечено наличие реинициирования, приводящего к значительному повышению молекулярной массы ПММА и ПВА по сравнению с полимерами, полученными в присутствии ДАК и того же трихлорметильного соединения.

Инициирование радикальной полимеризации виниловых мономеров системами карбонил переходного металла-галогенорганическое соединение [1] позволяет вводить в состав образующихся полимеров различные функциональные группы, например эпоксидные [2], или получать блок-сополимеры [3].

В работе [2] на примере инициирования полимеризации стирола карбонилом марганца в присутствии 1,2-эпокси-4,4,4-трихлорбутана (ЭТХБ) установлено, что в отличие от полимеризации с ДАК процесс идет с явным замедлением, при этом ММ полимера оказывается существенно выше в результате протекания реакций реинициирования с участием галогеналкильных групп макромолекулы. Образующийся при этом полистирол содержал до 1% эпоксидных групп.

Цель настоящей работы – сравнение поведения мономеров с различной активностью в полимеризации, инициируемой системой карбонил марганца-ЭТХБ.

В качестве исходных мономеров нами были выбраны винилацетат (ВА) и метилметакрилат (ММ). ВА – малоактивный мономер, образующий свободные радикалы весьма высокой активности. Например, реакционная способность двой-

ных связей по отношению к метильному радикалу у винилацетата, стирола и метилметакрилата соответствует 1 : 20 : 40 (при 65°C), а активность макрорадикалов этих соединений изменяется в ряду винилацетат  $\gg$  метилметакрилат > стирол [4].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА и ВА, очищенные от стабилизаторов и высушенные прокаленным сульфатом натрия, применяли в свежеперегнанном виде. Их константы соответствовали литературным [5]. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в работе [6].

Карбонил марганца очищали возгонкой в вакууме, а динитрил азодизомасляной кислоты – перекристаллизацией из метанола.

ЭТХБ получали по методике [2].

Полимеризацию MMA и ВА, инициируемую карбонилом марганца в присутствии ЭТХБ, осуществляли в массе и в растворе. В сухие чистые ампулы помещали карбонил марганца, ЭТХБ и мономер. Ампулы продували аргоном в течение

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

**Таблица 1.** Выход и значения ММ продуктов полимеризации MMA и BA в присутствии ЭТХБ (температура полимеризации 80°C, 1% ДАК от массы мономера)

[ЭТХБ], моль/моль мономера	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	Содержание в полимере, %		$n$
					хлора	эпоксидных групп	
Полимеризация MMA, 10 ч							
0.05	78/85	46.2	71.5	1.55	0.04	0.05/-	0.5
0.10	77/90	43.3	89.3	2.06	-	-	-
0.50	50/93	59.3	96.4	1.63	0.12	0.15/-	2.0
1.00	40/95	53.3	80.6	1.51	0.06	0.07/-	0.9
Полимеризация BA, 20 ч							
0.05	65/71	10.7	30.6	2.9	0.78	0.9/0.7	2.3
0.10	54/65	7.8	20.6	2.6	1.25	1.5/1.1	2.7
0.25	49/74	5.5	12.1	2.2	0.43	0.5/2.0	0.7
0.50	48/97	3.8	8.6	2.3	-	-/2.2	-

Примечание. Здесь и в табл. 2 в числителе выход полимера от суммы мономера и ЭТХБ; в знаменателе – выход в расчете только на мономер. Содержание эпоксидных групп рассчитано из условия, что на 1 атом хлора приходится 1 эпоксидная группа (числитель), экспериментальные значения – знаменатель.  $n$  – среднее число атомов хлора в макромолекуле.

3–5 мин и запаивали. После окончания полимеризации содержимое ампул растворяли в толуоле или хлороформе и высаживали в десятикратное количество петролейного эфира. Полимер промывали осадителем и сушили в вакууме при температуре 50°C и остаточном давлении 1.3 кПа.

Вязкость растворов полимеров измеряли на вискозиметре Уббелоде при 20°C в хлороформе (ПММА) и 30°C в ацетоне (ПВА). Молекулярную массу рассчитывали по уравнениям [7]

$$[\eta] = 0.6 \times 10^{-4} M^{0.79} \text{ -- (ПММА)}$$

$$[\eta] = 1.02 \times 10^{-4} M^{0.72} \text{ -- (ПВА)}$$

ГПХ-анализ проводили на приборе "Waters 1500", снабженным колонкой "Ultrastyragel" с размером пор  $10^3$ ,  $10^4$  и  $10^5$  Å и длиной 30 см; детектор – рефрактометрический.

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

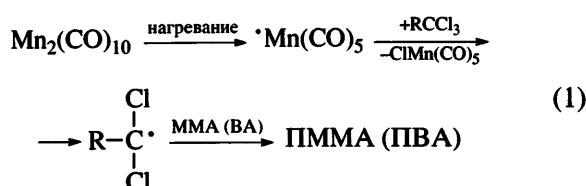
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, представлялось необходимым установить телогенирующее влияние ЭТХБ при полимеризации BA или MMA с обычными ради-

кальными инициаторами. Из табл. 1 следует, что телогенирующее действие ЭТХБ проявляется только в случае BA, что согласуется как с понижением ММ, так и с повышением содержания хлора в полимере при увеличении количества ЭТХБ.

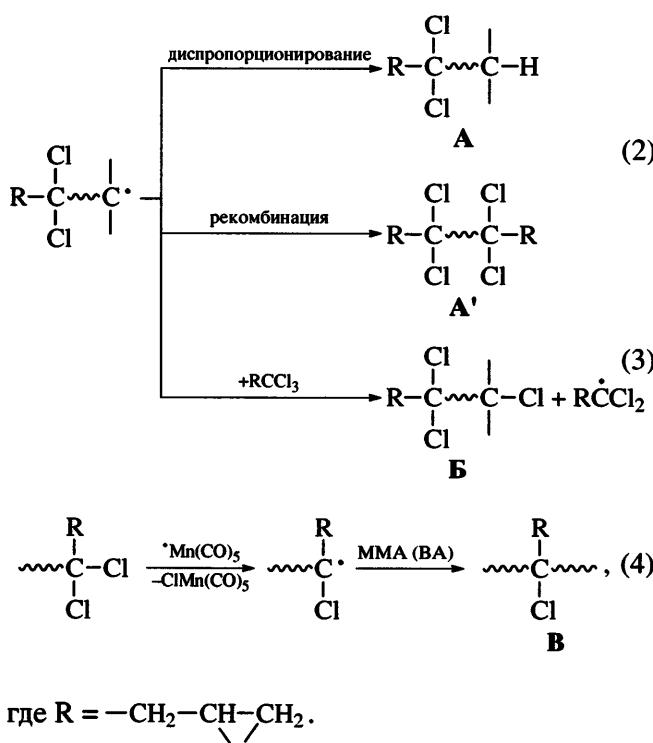
Замена ДАК в инициирующей системе карбонилом марганца приводит к образованию полимеров со значительно более высокой ММ, при этом, как и в случае стирола [2], появляется эффект замедления процесса, выражющийся в уменьшении выхода полимера с ростом количества ЭТХБ (табл. 2).

Причиной более высокой ММ полимера, образующегося при инициировании полимеризации системой карбонил марганца–ЭТХБ, по нашему мнению, является протекание процессов реинициирования с участием концевых хлорсодержащих групп (реакция (4)).



**Таблица 2.** Выход и значения ММ продуктов полимеризации MMA и ВА в присутствии ЭТХБ (температура полимеризации 80°C, соинициатор Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> (1% от массы MMA и 2.5% от массы ВА))

[ЭТХБ], моль/моль мономера	Выход полимера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$\frac{M_w}{M_n}$	Содержание в полимере, %		$n$
					хлора	эпоксидных групп	
Полимеризация MMA, 10 ч							
0.05	95/103	410.6	550.8	1.3	—	—	—
0.10	87/104	315.3	460.7	1.5	0.05	0.06/—	4.4
0.50	52/98	324.5	447.6	1.4	0.05	0.06/—	4.6
1.00	45/108	358.7	538.5	1.5	0.05	0.06/—	5.1
Полимеризация ВА, 20 ч							
0.05	72/80	51.5	108.4	2.1	0.55	0.7/0.7	8.0
0.10	63/76	25.1	50.4	2.0	0.94	1.1/1.0	6.7
0.25	44/66	14.5	28.0	1.9	0.79	0.9/2.3	3.2
0.50	35/56	8.9	17.9	2.0	2.72	3.3/2.7	6.8



Отметим, что при полимеризации ВА в отличие от MMA образуются полимеры с более низкой ММ, при инициировании как ДАК, так и системой карбонил марганца-ЭТХБ. Последнее явление согласуется с данными об активности радикалов ВА и MMA: более активный радикал ВА склонен к участию в реакциях передачи цепи (например, значения констант передачи цепи на хлороформ при 60°C для ВА и MMA равны  $150 \times 10^{-4}$  и  $0.45 \times 10^{-4}$  соответственно [9]).

При протекании реакции (3) вместе с уменьшением ММ следует ожидать увеличения содержания в полимерах концевых эпоксидных групп. Реакция реинициирования (4) также должна способствовать росту эпоксидного числа за счет появления указанных групп в виде боковых радикалов.

Как видно из реакций (3) и (4), существует связь между содержанием в образующихся макромолекулах хлора и эпоксидных групп (естественно, при условии инертности последних в radicalных процессах). В случае концевых эпоксидных групп каждой из них сопутствует два (реакция (2) – макромолекулы А и А') или три атома хлора (термогенерирование по реакции (3) – макромолекула типа Б).

При реинициировании в составе макромолекул типа А и Б появляются дополнительные боковые эпоксидные группы в виде фрагментов В, в которых соотношение хлор : эпоксигруппа равно единице. Поскольку использованный нами метод анализа эпоксидных групп не позволял надежно определять их при содержании меньше 1%, для ориентировочной оценки количества эпоксидных групп в полимере мы использовали рентгенофлуоресцентный анализ на хлор ( $\pm 0.005\%$ ).

Расчет по найденному в ПММА содержанию хлора показывает, что в случае инициирования ДАК (табл. 1) на одну макромолекулу приходится не более двух атомов хлора; это подтверждает

малый телогенирующий эффект ЭТХБ и предпочтительный обрыв цепи диспропорционированием.

При инициировании карбонилом марганца среднее число атомов хлора в одной макромолекуле ПММА больше четырех (табл. 2), что вместе со значительно более высокой ММ является весомым аргументом в пользу протекания реакций реинициирования.

В случае ВА, склонного к передаче цепи, телогенирующий эффект ЭТХБ четко проявляется при инициировании как ДАК, так и карбонилом марганца. Однако значения молекулярных масс ПВА, образовавшегося на карбонильной системе, в 3–5 раз выше, чем при инициировании ДАК (табл. 1 и 2), что подтверждает протекание реинициирования и при полимеризации ВА на карбонильной системе.

Как следует из табл. 2, возрастание количества ЭТХБ при полимеризации ВА приводит к закономерному снижению молекулярной массы ПВА и повышению содержания в полимере эпоксидных групп. Вследствие малого телогенирующего эффекта при полимеризации MMA влияние количества указанной трихлорметильной добавки на молекулярную массу ПММА практически не проявляется (табл. 2), но при большом ее содержании уменьшается выход полимера вследствие эффекта разбавления.

С увеличением продолжительности полимеризации при 80°C выход ПММА растет и достигает предельной величины (87–90%) через ~10 ч, при этом наблюдается постепенно повышение ММ полимера вследствие реинициирования по схеме (4) (табл. 3). Количество карбонила марганца при этом мало влияет как на выход, так и молекулярную массу ПММА (даже при полимеризации в растворе).

В противоположность MMA (и стиролу [2]) с ростом конверсии ВА молекулярная масса ПВА меняется незначительно (табл. 3).

Оптимальная температура полимеризации в масце как винилацетата, так и метилметакрилата составляет 80°C. Ниже этой температуры карбонил марганца малоактивен. При более высоких температурах в случае MMA несколько понижается ММ и уменьшается выход ПММА.

**Таблица 3.** Полимеризация MMA и ВА в присутствии карбонила марганца и 0.1 моля ЭТХБ на 1 моль мономера (температура полимеризации 80°C)

Время, ч	Количество Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> , % от массы мономера	Выход полимера, %	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>
Полимеризация MMA			
1	1.0	3	595
2	1.0	12	625
3	1.0	19	915
4	1.0	58	1857
6	1.0	81	1820
8	1.0	84	1984
10	0.1	87	1910
10	0.5	81	1850
10	2.5	81(43)*	1440(410)*
10	5.0	90(52)*	1350(370)*
Полимеризация ВА			
5	2.5	14	66
10	2.5	26	66
15	2.5	31	60
20	2.5	63	71
20	0.5	43	82
20	1.0	39	104
20	2.0	56	82
20	2.5	(33/59)*	(36/18)*
20	5.0	(42/68)*	(26/15)*
25	2.5	60	72

\* При полимеризации в 50%-ном растворе в толуоле; в числителе – при 80°C, в знаменателе – при 90°C.

ПВА с  $M = (10-20) \times 10^3$  и содержанием около 2% эпоксидных групп может представлять интерес в качестве компактилизирующего модификатора эпоксидных олигомеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bamford C.H. // Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry / Ed. by Jenkins A.D., Zedwith A. New York: Wiley, 1976.
2. Киреев В.В., Прудсов Б.М., Поляков В.А., Березкина С.А., Филатов С.Н., Behzad Shirkavand Hadavand // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 1989.
3. Киреев В.В., Прудсов Б.М., Комарова М.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 5. С. 728.
4. Энциклопедия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 387.

5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический словарь. Л.: Химия, 1977.
6. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
7. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и поли-
- дисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
8. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
9. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992.

## Polymerization of Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate Initiated by the Manganese Carbonyl-1,2-Epoxy-4,4,4-trichlorobutane System

V. V. Kireev<sup>a</sup>, B. M. Prudskov<sup>a</sup>, S. N. Filatova<sup>a</sup>, and O. L. Lipendina<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

<sup>b</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Polymers containing epoxy groups at the ends of macromolecules and in side radicals are prepared through polymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate in the presence of the manganese carbonyl-1,2-epoxy-4,4,4-trichlorobutane system. The presence of reinitiation is revealed; it leads to an appreciable increase in the molecular masses of poly(methyl methacrylate) and poly(vinyl acetate) as compared to polymers synthesized in the presence of 2,2'-azo-bis(isobutyronitrile) and 1,2-epoxy-4,4,4- trichlorobutane.