

Координационно-радикальная (со)полимеризация виниловых мономеров в присутствии органических соединений элементов III–V групп

Д.Ф.Гришин

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
603600, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, факс (831) 235–6480

Обсуждено влияние каталитических количеств органических соединений элементов III–V групп на стадию инициирования и рост цепи при (со)полимеризации виниловых и некоторых других мономеров. Рассмотрены вопросы комплексообразования мономеров и радикалов роста с элементоорганическими добавками. Приведены примеры практического применения координационно-радикальной (со)полимеризации с участием органических соединений элементов III–V групп, в том числе пероксидов, для синтеза высокомолекулярных веществ, включая полимеры виниловых мономеров с олефинами, а также чередующиеся сополимеры на основе акрилатов.

Библиография — 105 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1007
II. Особенности радикалообразования в системах элементоорганическое соединение – пероксид	1007
III. Ускоряющее влияние элементоорганических соединений на гомо- и сополимеризацию виниловых мономеров	1009
IV. Специфическое действие гидрохинона, бензохинона и других ингибиторов фенольного типа на (со)полимеризацию акрилатов в присутствии элементоорганических соединений	1011
V. Влияние элементоорганических добавок на состав сополимера и кинетику сополимеризации виниловых мономеров	1013
VI. Сополимеризация винилхлорида с этиленом и α -олефинами на иницирующих системах металлоорганическое соединение – пероксид	1016
VII. Заключение	1017

I. Введение

Использование модифицирующих добавок, изменяющих реакционную способность мономеров и макрорадикалов, а также кинетические параметры процесса, и оригинальных инициаторов, обеспечивающих эффективную генерацию радикалов в энергетически выгодных режимах и регулирование роста и обрыва цепи — перспективные пути решения проблемы синтеза полимеров с заданными свойствами. Первый путь (добавки протонных и апротонных кислот) уже привел к созданию нового направления полимерной химии — комплексно-радикальной полимеризации.^{1–3} Эффективность второго пути обусловлена применением, наряду с азосоединениями и пероксидами, радикальных инициаторов на основе элементоорганических соединений (ЭОС), подразделяемых на окислительно-восстановительные системы на основе органических производных непереходных металлов и окислителей (кислород, пероксиды) и катализаторы Циглера – Натта.^{4–7} Последние преимущественно используются для синтеза (со)полимеров олефинов и диенов и ограниченно применяются для полимеризации виниловых мономеров.

Д.Ф.Гришин. Кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии ННГУ.
Область научных интересов: радикальные реакции и их применение в процессах гомо- и сополимеризации.

Дата поступления 1 февраля 1993 г.

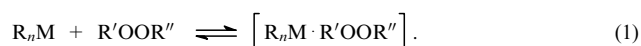
II. Особенности радикалообразования в системах элементоорганическое соединение – пероксид

Окислительно-восстановительные системы на основе ЭОС и кислорода, а также ЭОС и гидропероксидов исследованы достаточно подробно.^{4, 5, 7–9}

Изучение продуктов реакций ЭОС с органическими, а затем и элементоорганическими пероксидами началось еще в 1960-е годы. Такие исследования проводились рядом школ химиков-органиков, в том числе школой под руководством академика Г.А.Разуваева (см., например,^{10, 11}).

В последние годы в результате активного применения физико-химических методов для изучения указанных реакций, использования кинетических подходов, учета влияния электронодонорных и электроноакцепторных добавок на стадию генерирования радикалов появился ряд новых данных по применению систем в процессах (со)полимеризации, позволяющих сделать некоторые обобщения.

К настоящему времени надежно установлено, что одной из начальных стадий взаимодействия металлоорганических соединений с пероксидами является образование комплекса донорно-акцепторного типа^{12–14}



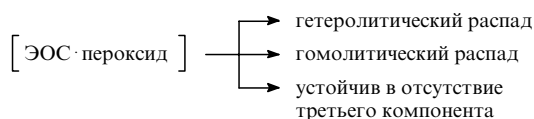
Большинство элементоорганических пероксидов (ЭОП) металлов IV и V групп достаточно устойчивые, термически

Таблица 1. Константы комплексообразования (л·моль⁻¹) в системе ЭОС–пероксид ($T = 293\text{ K}$)

ЭОС	<i>t</i> -BuOOBu- <i>t</i>	(C ₆ H ₅) ₃ SiOOBu- <i>t</i>	(CH ₃) ₃ SiOOBu- <i>t</i>
<i>n</i> -Bu ₂ BCl ₅	—	—	0.33
<i>i</i> -Bu ₃ B	—	—	0.64
<i>n</i> -Bu ₃ B	0.37	0.46	1.16
<i>n</i> -Bu ₂ BOBu	—	—	1.42
<i>n</i> -Bu ₂ BCl	—	—	2.78

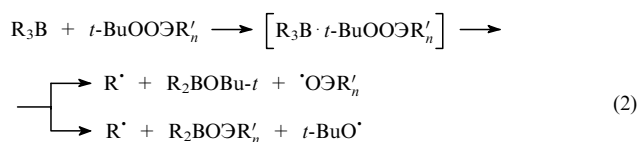
стабильные соединения, претерпевающие гомо- или гетеролитический распад лишь при температурах не ниже 80–100°C.⁵ В результате образования комплекса пероксид–ЭОС происходит перераспределение электронной плотности в молекуле пероксида, приводящее к разрыву кислород-кислородной связи, что значительно облегчает ее разрыв.

Комплекс ЭОС–пероксид может распадаться как гетеролитически с образованием эфиров, так и гомолитически с генерированием радикалов, либо обратимо диссоциировать на исходные компоненты



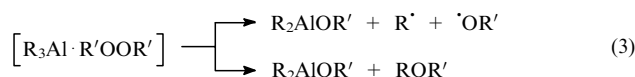
В серии работ^{14–16} на примере борорганических соединений оценены константы комплексообразования в системе ЭОС–пероксид (табл. 1). Донорно-акцепторные комплексы с участием соединений бора изучены наиболее подробно. Это обусловлено тем, что триалкилбораны достаточно удобны в практическом использовании, синтезируются в промышленных условиях и наиболее перспективны как соинициаторы радикальной полимеризации.

Устойчивость комплекса ЭОС–пероксид, а также направление его распада определяются строением пероксида, ЭОС и природой атома металла. Так, если комплексы борорганических соединений с пероксидом *трет*-бутила (ПТБ) и его кремний-, и германийорганическими аналогами (*трет*-бутилперокситриметилкремний, *трет*-бутилперокситриэтилгерманий) устойчивы в температурном интервале до 300 K и обратимо распадаются на исходные компоненты, то комплексы с *трет*-бутилперокситриэтилоловом, *трет*-бутилперокситетрафенилсурьмой и ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьмой самопроизвольно гомолитически распадаются при комнатной температуре с образованием алкильных и алкоксильных радикалов¹⁶



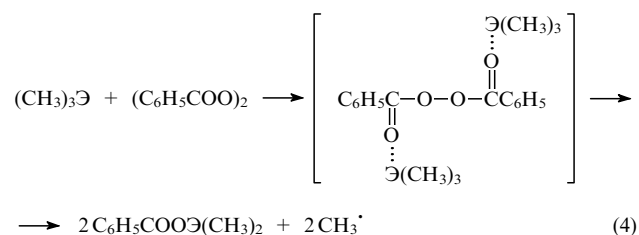
Э = Sn, Sb; $n = 3, 4$

Аналогичные превращения претерпевают комплексы ЭОП с органическими производными алюминия, галлия, индия и таллия. Однако в данном случае имеет место как гомолитический, так и гетеролитический распад комплексов^{17, 18}

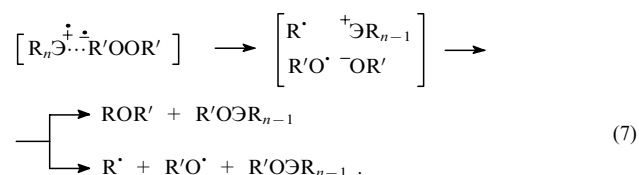
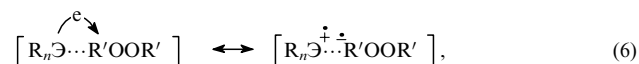
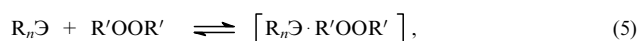


На примере этильных, бутильных и изобутильных соединений этих металлов с помощью ЭПР^{17, 18} и анализа продуктов реакций показано, что отношение компонентов в комплексе равно 1:1.

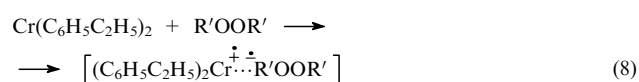
Метильные производные элементов III группы реагируют с ацильными пероксидами, давая комплексы состава 1:2. Комплекс распадается гомолитически, при этом кислородцентрированные радикалы в раствор не выходят



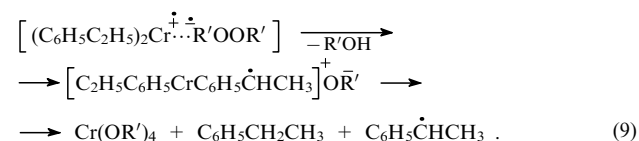
Наличие гомолитического и гетеролитического направлений при распаде комплекса ЭОС–пероксид позволяет предположить одноэлектронный перенос между компонентами комплекса как одну из вероятных стадий процесса



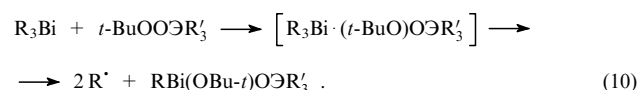
Предположение об одноэлектронном переносе в реакциях ЭОС непереходных элементов с пероксидами высказывалось в ряде работ^{4, 19, 20} и было однозначно доказано методом ЭПР на примере органических соединений железа и хрома и пероксидов элементов IV группы²¹



Образовавшийся комплекс распадается по радикальному механизму, причем алкоксирадикалы, получающиеся в ходе реакции, не выходят в объем, а остаются координационно связанными с атомом металла. Затем происходит отрыв атома водорода от алкильного фрагмента ЭОС.



Металлоорганические соединения элементов V группы также реагируют с ЭОП по радикальному механизму, но без выхода алкоксильных радикалов в объем²²



Кислородсодержащие радикалы остаются в координационной сфере атома металла. Например, доказательства существования радикалов в координационной сфере атома висмута были получены при исследовании взаимодействия трифенилвисмута со спиртами и алкоксидами методом ЭПР.²³

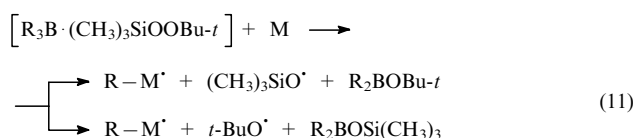
Свободно-радикальный механизм предложен для взаимодействия ПТБ и ацильных пероксидов с ртуть- и оловоорганическими соединениями. По мнению авторов работы²⁴,

донорно-акцепторный комплекс указанных ЭОС с пероксидами является удобным источником свободных радикалов, причем добавки ртуть- и оловоорганических соединений значительно повышают иницирующую способность органических пероксидов.

Несмотря на то, что радикалы (алкильные и алкоксильные) образуются в реакциях практически всех алкильных производных элементов II, III и V групп с пероксидами, наибольшее применение в качестве инициаторов нашли бор- и алюминийорганические соединения,^{12, 25} а также алкильные производные висмута,²² олова и ртути.²⁴

Особое положение занимают иницирующие системы на основе борорганических соединений. Они позволяют полимеризовать винилхлорид и акрилаты с конверсией, близкой к 100%, в широком диапазоне температур, получать полимеры с хорошими физико-химическими свойствами. Композиции на основе триалкилборанов и пероксидов способны склеивать тефлон, полиэтилен и ряд других «неклеющихся» термопластов без предварительной обработки поверхности.^{10, 11, 25}

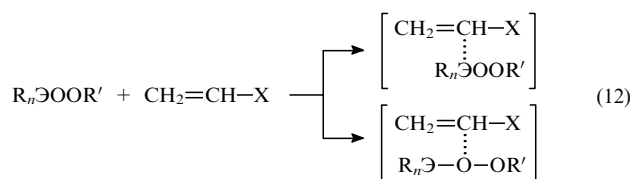
Как указывалось выше,^{14, 15, 18} комплексы триалкилборанов с ПТБ и его кремний- и германийорганическими аналогами устойчивы при комнатной температуре и обратимо диссоциируют на исходные компоненты. Комплексы распадаются на радикалы в присутствии третьего соединения — электроноакцепторной добавки, например полярного винилового мономера^{6, 26}



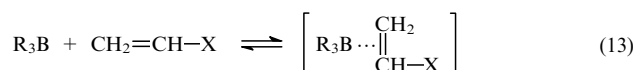
(M — мономер).

Таким образом, мономер принимает непосредственное участие в стадии генерирования радикалов.

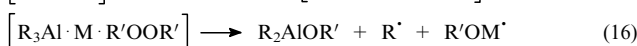
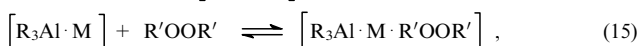
Экспериментально строение тройного комплекса ЭОС–ЭОП–мономер не установлено. Методами ИК-спектроскопии,²⁷ ПМР²⁸ и калориметрии²⁹ показано, что непереходное соединение может координироваться как с элементом в пероксиде, так и с кислородным мостиком



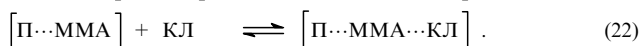
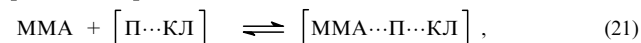
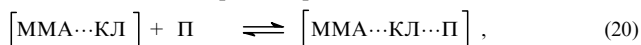
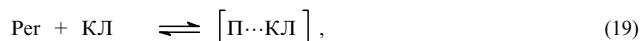
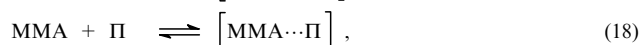
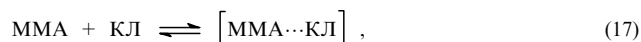
Триалкилборан, подобно алюминийорганическим соединениям,³⁰ может быть связан с мономером и за счет вакантной *p*-орбитали



Тройные системы с участием алюминийорганических соединений были подробно исследованы Миловской с сотр.¹² По мнению автора статьи¹², в системе триалкилалюминий–пероксид–мономер первоначально имеет место образование комплекса ЭОС–мономер, который затем реагирует с пероксидом, давая радикалы



Александровым с сотр.³¹ предложена обобщенная схема, учитывающая практически все основные координационные взаимодействия в трехкомпонентной системе,



где MMA — метилметакрилат, П — пероксид, КЛ — кислота Льюиса.

Механизм генерирования радикалов в подобных системах не установлен, однако можно предположить, что мономер способен объединяться с компонентами комплекса (МОС и ЭОП). Такое взаимодействие изменяет реакционную способность мономеров, что характерно для так называемой комплексно-радикальной полимеризации.³ Исследование закономерностей (со)полимеризации виниловых мономеров и олефинов подтверждает указанное предположение.

III. Ускоряющее влияние элементоорганических соединений на гомо- и сополимеризацию виниловых мономеров

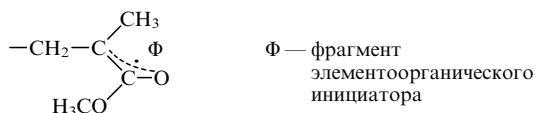
Как указывалось выше, элементоорганические иницирующие системы на основе ЭОС элементов III группы и ЭОП обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными радикальными инициаторами,^{10, 11, 25} в частности, они более эффективны, чем азосоединения и перкарбонаты, позволяют получать большее количество полимера в единицу времени.^{25, 32, 33}

Быстрый рост цепи и некоторые особенности физико-химических свойств позволяют предположить, что компоненты элементоорганического инициатора участвуют не только в стадии генерирования радикалов, но и в процессах роста и обрыва цепи. Как отмечалось выше, непереходные соединения, в том числе мономеры, способны к координации с ЭОС непереходных элементов и ЭОП [уравнения (12), (13)]. В этих комплексах мономеры выступают в качестве доноров электронов. Такое комплексообразование, с одной стороны, облегчает распад пероксида на радикалы, а значит, и увеличивает скорость иницирования,²⁷ а с другой, — способствует перераспределению электронной плотности на π -связи мономера и тем самым изменяет его реакционную способность.

Комплексы виниловых мономеров с кислотами Льюиса (галогенидами металлов) известны давно и подробно изучены рядом авторов.³ Методами ИК-спектроскопии^{35–38} и ЯМР³⁹ надежно установлено, что галогениды металлов координированы с карбонильной группой мономера.³⁵ На примере алюминийорганических соединений оценены константы комплексообразования органических соединений элементов III группы с MMA и акрилонитрилом (АН).³⁰

Наряду с образованием комплексов с мономерами, металлоорганические соединения способны к комплексообразованию с радикалами,⁴⁰ в том числе полимерными.³⁵

Методом ЭПР установлено, что компоненты элементоорганического инициатора триалкилборан (ТАБ)–ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьма (ДПС), содержащие атомы В и Sb с вакантными *p*- и *d*-орбиталями, в процессе роста цепи координируются с растущим макрорадикалом MMA.^{41, 42}



Образование аналогичных комплексов макрорадикала с галогенидами металлов II и III групп как кислотами Льюиса отмечалось в работе³⁵.

Такое взаимодействие способствует усилению электроноакцепторных свойств (электрофильности) растущего макрорадикала и повышает его реакционную способность по отношению к кратной связи мономера. Это приводит к увеличению константы роста. Так, скорость полимеризации ММА на типичных радикальных инициаторах — дициклогексилпероксидкарбонате (ДЦК) и динитриле азозомасляной кислоты (ДАК) — существенно возрастает при введении триизобутилборана в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора.⁴³ Причем, алкилы бора не оказывают каталитического действия на распад указанных инициаторов.

Скорость полимеризации, $10^4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0.74	1.08	1.48
Концентрация триизобутилборана, мол. %	0	0.2	0.4

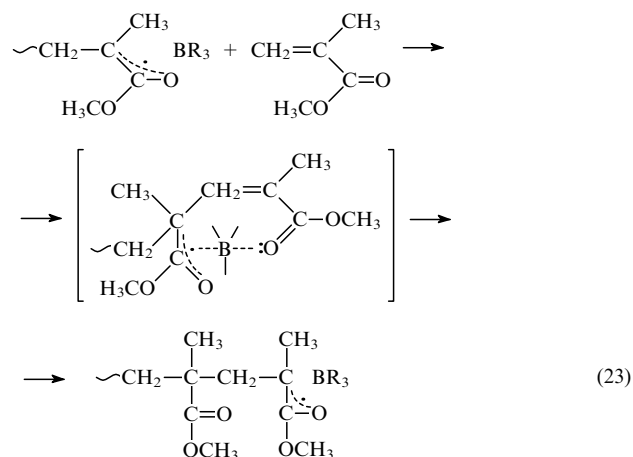
Полимеризация акрилонитрила в присутствии ДАК также ускоряется триалкилборанами. Скорость процесса синхронно увеличивается с возрастанием содержания ЭОС в смеси. Аналогичные данные получены при исследовании сополимеризации ММА со стиролом⁴⁴ и аллилхлоридом⁴⁵ на элементоорганических инициаторах. Ускоряющее действие на полимеризацию ММА оказывают и другие ЭОС элементов III группы, в частности, дибутилбутоксиборан и триэтилалюминий (табл. 2). Дибутилбутоксиборан как более сильная кислота Льюиса по сравнению с триалкилборанами обладает повышенной координирующей способностью и заметно больше влияет на скорость полимеризации.

Аналогичное активирующее воздействие на рост цепи при полимеризации акриловых мономеров оказывают и некоторые галогениды металлов.³ Так, по данным Бемфорда с сотр.⁴⁶ константа скорости роста при полимеризации акрилонитрила в присутствии хлорида лития увеличивается вдвое, причем константа обрыва остается неизменной. Ускоряющее действие обусловлено образованием комплексов ионов лития с радикалом роста акрилонитрила. В дальнейшем в ряде работ^{47–56} было показано, что активирующий эффект координационно-ненасыщенных солей металлов на полимеризацию акриловых мономеров является общим явлением, это подробно обсуждено в монографии³.

В отличие от галогенидов металлов (кислот Льюиса), 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). Этот факт определенно свиде-

тельствует, что именно комплексообразование ЭОС с макрорадикалом, а не с мономером, обуславливает повышение скорости (со)полимеризации в присутствии указанных кислот Льюиса. Тем более, что комплекс электроноакцепторов с радикалами роста несколько прочнее, чем аналогичный комплекс с мономером.³⁵

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 шестичленном реакционном комплексе, включающем растущий макрорадикал, мономер и комплексообразователь



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

Аналогичный механизм, только включающий восьмичленный реакционный комплекс, был предложен Кабановым⁵⁷ для объяснения увеличения константы роста при полимеризации ММА в присутствии галогенидов металлов, а также Семчиковым с сотр.^{58,59} при исследовании сополимеризации акриловой кислоты с винилацетатом в присутствии солей германия. Однако приведенный шестичленный комплекс, включающий делокализованный макрорадикал аллильного типа, наиболее термодинамически устойчив.⁶⁰

Понятие о циклическом переходном состоянии нередко используется в координационной химии для объяснения закономерностей роста цепи.⁶¹ Вероятно, именно эта аналогия позволила авторам работы³ ввести термин «координационно-радикальная полимеризация» для процессов синтеза полимеров, протекающих в присутствии соединений металлов как электроноакцепторов. Однако термин «комплексно-радикальная полимеризация» используется для описания указанных реакций более часто как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Хотя в случае применения элементоорганических соединений как регуляторов роста название «координационно-радикальная полимеризация» кажется более удачным, так как, во-первых, подчеркивает взаимосвязь и общность механизма в координационной и радикальной полимеризации с участием ЭОС, а во-вторых, координационное взаимодействие между мономером и ЭОС, макрорадикалом и ЭОС, как указывалось выше, достаточно слабое и говорить об образовании устойчивых комплексов не приходится.

Таблица 2. Влияние некоторых ЭОС элементов III группы и ингибиторов фенольного типа (1 мол. %) на скорость полимеризации ММА ($v \cdot 10^3$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)

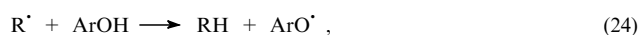
ЭОС	Без инги- битора	Гидро- хинон	Дифенилол- пропан	Ионол	Бензо- хинон
—	0.08	0.01	—	—	—
<i>i</i> -Bu ₃ B	0.22	0.40	0.24	0.17	0.04
<i>i</i> -Bu ₂ BOBu	0.43	—	0.50	0.15	0.02
(C ₂ H ₅) ₃ Al	0.11	0.16	0.20	0.12	0.01

Примечание. Во всех случаях инициатор ДАК, 0.1 мол. %, $T = 313 \text{ К}$.

IV. Специфическое действие гидрохинона, бензохинона и других ингибиторов фенольного типа на (со)полимеризацию акрилатов в присутствии элементоорганических соединений

Гидрохинон, ионол и некоторые другие фенолы являются известными ингибиторами радикальной полимеризации виниловых мономеров и традиционно используются как стабилизаторы. Эффективность ингибирования существенно увеличивается в присутствии кислорода, что, по мнению Долгоплюска и Тиняковой,⁶² связано с окислением фенолов в хиноны, которые оказывают более сильное замедляющее действие на рост цепи.

Согласно наиболее распространенной точке зрения,^{62, 63} ингибирующее действие гидрохинона основано на легком отрыве радикалом подвижного атома водорода от молекулы фенола с образованием феноксильного радикала



феноксильный радикал вследствие невысокой реакционной способности по отношению к кратной связи мономера не может инициировать радикальный процесс (полимеризацию).

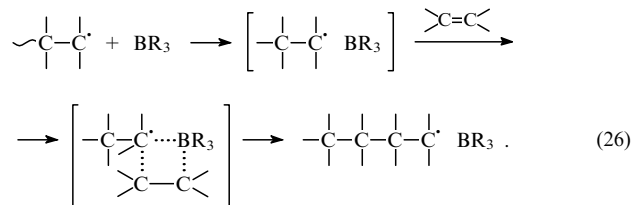
Еще в 1960-х годах отмечалось,^{64–67} что добавки некоторых ЭОС элементов III группы позволяют проводить полимеризацию ММА с высокой конверсией на перексиде бензоила (ПБ) или ДАК, несмотря на присутствие соизмеримых количеств гидрохинона.

Вероятно, в присутствии ЭОС феноксильные радикалы с высокой скоростью вступают в реакцию S_N2 -замещения⁶⁸



Алкильные радикалы, образовавшиеся по этой реакции, далее могут вновь инициировать полимеризацию. Значит, борорганические соединения могут выступать передатчиками цепи при полимеризации акрилатов. Константа передачи цепи при полимеризации ММА, инициированной пероксидами, составляет $1.5 \cdot 10^{-2}$ для три-*n*-бутилборана и $1.0 \cdot 10^{-2}$ для триизобутилборана.⁶⁹

Несколько иная точка зрения на причины отсутствия ингибирующего действия фенолов при полимеризации в присутствии МОС была высказана Аримото,⁶⁵ который предположил, что координация ЭОС с растущим макро-радикалом осуществляется за счет неспаренного электрона последнего



В результате происходит блокирование реакционного центра радикала и его взаимодействие с фенолом становится невозможным. Необходимо отметить, что в работе ⁶⁴ экспериментальные результаты, полученные Аримото, ставятся под сомнение.

В ряде работ, опубликованных в 1990-е годы,^{43, 70–72} показано, что гидрохинон и дифенилолпропан не только не ингибируют радикальную полимеризацию акрилатов, но, напротив, ускоряют ее (табл. 3). Так, скорость полимеризации ММА и АН существенно возрастает в присутствии ЭОС элементов III группы и синхронно увеличивается с повышением содержания ЭОС и ингибитора. Такое необычное ускоряющее действие связано с реакциями передачи цепи на

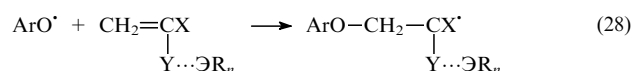
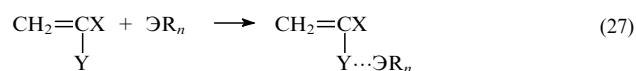
Таблица 3. Влияние гидрохинона, дифенилолпропана и ионола на скорость полимеризации акриловых мономеров

Мономер	Концентрация ингибитора, %	Скорость полимеризации ($v \cdot 10^3$, моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) с различными ингибиторами		
		гидро- хинон	дифенилол- пропан	ионол
MMA	0	1.20	1.20	1.20
	0.5	1.40	1.31	0.78
	1.0	1.67	1.40	0.63
	5.0	—	1.59	0.28
АН	0	4.50	—	4.50
	0.5	6.10	—	1.31
	1.0	7.70	—	0.51
BA ^a	0	9.10	9.10	9.10
	0.1	4.30	—	—
	0.5	—	2.50	0.17
	1.0	0.05	0.75	0.04
	5.0	—	0.38	—

Примечание. Во всех случаях инициатор триизобутилборан–ди-трет-бутилперокситрифенилсурьма (содержание триизобутилборана 0,4 мол.%), $T = 293\text{ К}$.

^a ВА — винилацетат.

элементоорганическое соединение [уравнение (25)]. Однако только этим нельзя объяснить отсутствие ингибирующего эффекта при полимеризации ММА, АН и метилакрилата в присутствии значительных (на порядок выше, чем концентрация инициатора) количеств гидрохинона и дифенилолпропана, а также существенное ослабление ингибирующего влияния в случае введения в полимеризующуюся систему добавок кислот Льюиса — галогенидов металлов.^{73–75} Такое нетрадиционное поведение фенолов может быть обусловлено координационно-радикальным характером (со)полимеризации акриловых мономеров на элементоорганических инициаторах. В присутствии кислот Льюиса как электроноакцепторов имеет место (см. выше) координация макрорадикала и мономера с компонентами инициатора. Комплексообразование ЭОС с мономером активирует последний, в результате становится возможным инициирование полимеризации феноксильными радикалами



Предположение об активации мономера комплексообразователем подтверждается данными Бемфорда с сотр.,⁵³ указавшими на трехкратное увеличение (по сравнению с мономером) реакционной способности комплекса ММА с дихлоридом цинка в стадии роста цепи. Это позволяет допустить, что феноксильные радикалы могут инициировать полимеризацию комплексно связанного мономера.

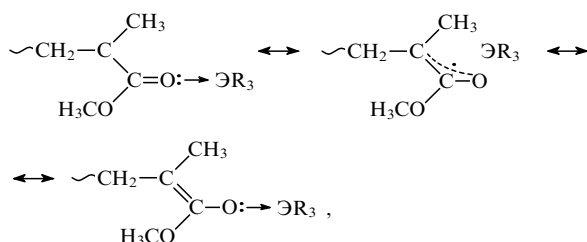
Протекание реакции (28) подтверждается и тем фактом, что методами УФ- (см.⁷⁰) и ИК-спектроскопии⁷² в составе полиметилметакрилата обнаружены феноксильные группы. Косвенным подтверждением правильности предлагаемого подхода к рассмотрению особенностей кинетики полимеризации акрилатов в присутствии ЭОС и ингибиторов служит отсутствие или ослабление ингибирующего эффекта при полимеризации ММА с добавками галогенидов металлов III группы. В данном случае протекание реакции SR_2 -замещения [уравнение (25)] в принципе невозможно, и объяснение наблюдаемого эффекта может быть найдено либо в схеме

Аримото [уравнение (26)], либо в предложенном выше подходе [уравнения (27), (28)].

Реакции (25)–(28) приводят к наблюдаемому увеличению скорости полимеризации акрилатов в присутствии ЭОС элементов III группы и таких фенолов, как гидрохинон и дифенилпропан. Однако в случае ионола — пространственно затрудненного фенола — наблюдается некоторое снижение скорости полимеризации исследуемых мономеров.^{70, 72} Вероятно, это связано с тем, что из-за стерических факторов реакции (25) и (28) для ионола проходят значительно хуже, чем для гидрохинона и дифенилпропана.

В отличие от акрилатов, полимеризация винилацетата в присутствии элементоорганических соединений эффективно ингибируется фенолами (см. табл. 3), и при введении гидрохинона в количествах, превышающих концентрацию триалкилборана, полностью прекращается.⁷¹ Указанные ингибиторы существенно замедляют и полимеризацию винилхлорида на элементоорганических инициаторах, однако полностью ингибировать процесс не удастся вследствие низкой растворимости гидрохинона в винилхлориде.

Триалкилборан не способен активировать винилхлорид и винилацетат из-за особенностей их строения как электронодонорных мономеров.⁷⁶ Вследствие удаленности кислорода карбонильной группы от кратной углерод-углеродной связи при координации кислоты Льюиса с винилацетатом активация π -связи последнего не столь выражена, как в случае акрилатов, и реакция (28) не имеет места. Кроме того, если для акрилонитрила и (мет)акрилатов характерна значительная делокализация неспаренного электрона в растущем макрорадикале при координации с ЭОС (π - σ -сопряжение⁷¹)



то для поливинилацетатного радикала это невозможно по стерическим причинам — вследствие иного расположения карбоксильной группы и неспаренного электрона.⁷⁶

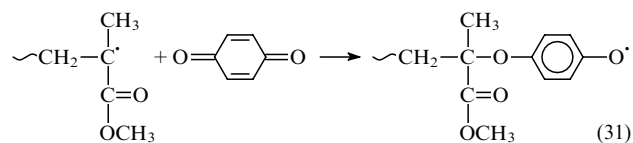
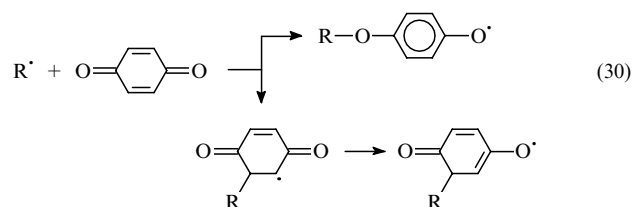
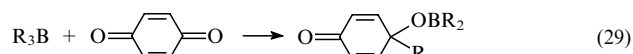
Вполне вероятно, что триалкилборан, принимая на вакантные орбитали электронную плотность в результате координации с макрорадикалом, увеличивает электрофильность координированного полиметилметакрилатного радикала или полиакрилонитрильного радикала. Это делает их инертными по отношению к фенолам [см. уравнение (24)]. В этом случае рост цепи происходит в циклическом реакционном комплексе, включающем мономер, растущий макрорадикал и ЭОС, непосредственно в координационной сфере металла, что затрудняет реакцию макрорадикала с подвижным водородом фенола. Вследствие этого полимеризация MMA проходит до глубокой конверсии в присутствии 10-кратного избытка ингибитора по отношению к ЭОС.⁷⁰

Ингибиторы фенольного типа оказывают определенное влияние и на молекулярную массу полимера:^{70–72} так, для полиметилметакрилата она синхронно уменьшается с увеличением содержания ингибитора в мономерной смеси. Однако это изменение незначительно по сравнению с аналогичным влиянием этих ингибиторов в отсутствие ЭОС или в случае введения традиционных передатчиков цепи.

В механизме ингибирования радикальной полимеризации различными фенолами существенная роль отводится кислороду. Влияние последнего, по мнению Долгоплюска, сводится к окислению фенола до соответствующих стабильных радикалов или хинонов. В присутствии органических соединений бора и алюминия,^{64–67, 70} а также бензохинона

(БХ) при полимеризации MMA индукционный период отсутствует. Ингибирующий эффект БХ с добавками ТАБ зависит от мольного отношения [ТАБ]:[БХ]. Если БХ меньше, чем ТАБ, ингибирующее действие практически не сказывается на кинетике полимеризации. Процесс идет до глубокой конверсии, молекулярная масса меняется незначительно.⁷² В аналогичных условиях в отсутствие ТАБ бензохинон эффективно ингибирует полимеризацию акрилатов: скорость полимеризации на начальных участках близка к нулю, предельная конверсия не превышает 0.5%.^{71, 72}

С увеличением концентрации БХ скорость полимеризации уменьшается. Однако даже при двойном избытке БХ по отношению к ТАБ она существенно выше, чем в отсутствие последнего. Анализ литературы, а также данные о реакционной способности борорганических соединений по отношению к БХ свидетельствуют об эффективном участии ТАБ и БХ в процессах^{70–72, 77, 78}



Феноксильные радикалы, образовавшиеся по реакциям (30), (31), вступают в $\text{S}_\text{R}2$ -замещение с генерированием алкильных радикалов, способных вновь инициировать полимеризацию [уравнение (25)]. Значение средней длины цепи свидетельствует о том, что имеют место две передачи цепи на молекулу триалкилборана.⁶⁶

Не менее эффективное влияние на полимеризацию акрилатов в присутствии хинонов оказывают алюминийорганические соединения.^{67, 72} Скорость полимеризации повышается с увеличением отношения [триалкилалюминий]:[БХ], достигает максимума, а затем вновь падает. Гротеволд и Хиршлер⁶⁷ объясняют это наличием двух механизмов инициирования: первый связан с распадом инициатора на радикалы, а второй — с генерированием радикальных центров в результате распада комплекса триэтилалюминия с хиноном. Анализ продуктов реакции алюминийорганических соединений с хинонами^{79, 80} показал, что последний механизм представляется весьма спорным.

Вероятно, в данном случае, как и для триалкилборанов, имеют место гетеролитическая реакция [уравнения (29)–(31)] и гомолитический процесс передачи реакционного центра на атом металла [уравнение (25)]. Причем, если для триалкилборана реакция может идти по двум алкильным группам, то для триэтилалюминия только по одной⁶⁷ (константа передачи цепи составляет $89 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, для сравнения константа роста равна $576 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).⁸¹

V. Влияние элементоорганических добавок на состав сополимера и кинетику сополимеризации виниловых мономеров

В настоящее время сополимеризация является основным методом получения полимеров с желаемым комплексом химических и физических свойств. Это объясняется тем, что в большинстве случаев трудно регулировать свойства гомополимеров, а необходимость такого регулирования для получения полимеров различного назначения существует.^{2, 3, 6}

Обычно сополимеризация приводит к образованию статистических сополимеров, состав и свойства которых определяются как исходным содержанием мономеров в смеси, так и реакционной способностью мономеров и радикалов роста. Однако существуют мономерные пары, при сополимеризации которых происходит регулярное чередование звеньев в полимере. Как правило, строгое чередование мономерных звеньев наблюдается в том случае, когда один из мономеров представляет собой ярко выраженный электронодонор плотности, а другой — электроакцептор. Поскольку число мономеров с выраженными электроакцепторными свойствами невелико (например, малеиновый ангидрид и его производные, сернистый ангидрид), то и количество мономерных пар, образующих чередующиеся сополимеры, тоже мало.

Поэтому разработаны способы регулирования состава сополимеров, основанные на введении в систему специальных добавок, как правило, протонных или апротонных кислот.² Последние, как показано выше, координируясь с мономерами или радикалами роста, увеличивают их электроакцепторные свойства и дают возможность получать чередующиеся сополимеры.^{1, 2} Главный недостаток такого способа — большой избыток регулирующей добавки (на 1–3 порядка) по отношению к инициатору. Это приводит к загрязнению полимерного продукта и невозможности применения метода регулирования состава в промышленности.

Применение инициаторов на основе МОС элементов III группы и пероксидов позволяет устранить указанный недостаток, поскольку регулирующее действие этих соединений на рост цепи, как указывалось выше, проявляется при использовании каталитических количеств инициатора (0.1–1.0 мол. %).

Эффекты комплексообразования при радикальной сополимеризации в присутствии кислот Льюиса в значительной мере определяются электронным строением мономеров. К предельным относятся системы, в которых с комплексообразователем взаимодействует только один из мономеров, а также системы, в которых с комплексообразователем взаимодействуют оба мономера. Ниже проанализированы оба варианта.

На примере сополимеризации акрилонитрила с рядом виниловых мономеров^{82, 83} однозначно установлено, что элементоорганический инициатор оказывает существенное влияние на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси.

Так, в случае классического радикального инициатора — динитрила азонизомасляной кислоты — сополимер АН–ВА при любом составе мономерной смеси обогащен АН как более активным мономером (коэффициенты относительной активности мономеров составляют $r_{АН} = 4.05$, $r_{ВА} = 0.06$). При использовании элементоорганического инициатора ТАБ–ЭОП кривая состава имеет S-образный характер (рис. 1). Отчетливо прослеживается 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 активнос-

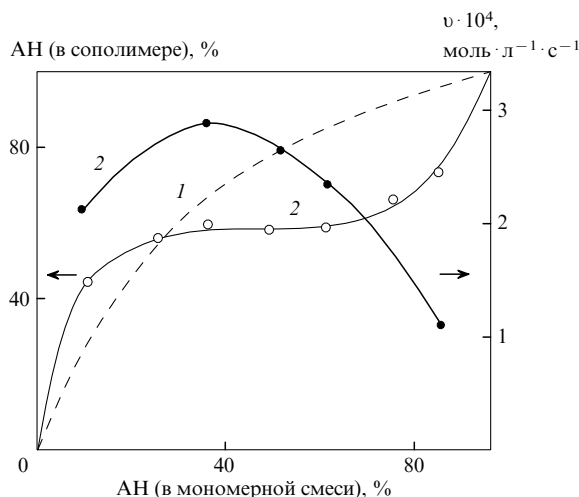


Рис. 1. Зависимость состава сополимера АН–ВА и скорости сополимеризации от состава мономерной смеси.

Инициатор: 1 — ДАК, 2 — триизобутилборан–ди-трет-бутилперокситрифенилсурьма

тей мономеров [$r_{АН} = 0.35$, $r_{ВА} = 0.42$, для сравнения r_1 и r_2 , рассчитанные по схеме $Q-e$ (схема Алфрея–Прайса),⁶ соответственно равны 4.27 и 0.06], а также отклонение от линейной зависимости при расчете констант сополимеризации по методу Келена–Тьюдеша.

Столь заметное влияние низких концентраций инициатора ($[ТАБ] = (2-8) \cdot 10^{-3}$ моль/моль мономерной смеси, $[ЭОП] = 10^{-3}$ моль/моль мономерной смеси) обусловлено координацией растущего макрорадикала с компонентами иницирующей системы. При этом наиболее активную роль должен оказывать ТАБ, имеющий вакантную орбиталь у атома бора. Координация последнего с растущим радикалом акрилонитрила приводит к перераспределению электронной плотности и повышает электроакцепторные свойства полиакрилонитрильного радикала. Зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси имеет ярко выраженный максимум (см. рис. 1). Это позволяет предположить, что мономеры образуют реакционный комплекс в стадии роста цепи.^{1, 3}

Аналогичные закономерности обнаружены и в случае сополимеризации АН с акриловой и метакриловой кислотами, а также с MMA.⁸³ Как и для мономерной пары АН–ВА, на кривой состава есть участок, где состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси. Значения относительных активностей (табл. 4) в случае элементоорганического инициатора значительно отличаются от расчетных значений по схеме $Q-e$ и литературных данных.⁶³ Наблюдаемое выравнивание констант сополимеризации должно приводить к синтезу композиционно однородного полимера.

Элементоорганические инициаторы оказывают не менее сильное влияние на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси и в случае пары MMA–МАК (см.^{41, 44}). При сополимеризации указанных мономеров без добавок элементоорганических соединений (инициатор ДАК, см. табл. 4) сополимер при любом составе мономерной смеси обогащен метакриловой кислотой (МАК). В присутствии бинарного элементоорганического инициатора ТАБ–ЭОП кривая состава имеет S-образную форму, относительные активности обоих мономеров существенно меньше единицы (см. табл. 4). Произведение констант сополимеризации ($r_{ММА} \cdot r_{МАК}$) стремится к нулю, что свидетельствует о чередовании мономерных звеньев в сополимере.³

Изучение раздельного влияния компонентов бинарного элементоорганического инициатора на рост цепи показало,

Таблица 4. Эффективные значения активностей мономеров

Мономер		r_1	r_2	Инициатор	Ссылки
1	2				
АН	ВА	4.05	0.06	ДАК	63
		0.97	0.20	ТББ–ПТБ	83
		0.90	0.04	ТББ–ТБПО	83
		0.85	0.05	ТББ–ТБПГ	83
		0.40	0.03	ТББ–ТБПС	83
	ММА	0.35	0.42	ТББ–ДПС	82
		0.15	1.20	ДАК	63
		0.04	3.53	ТББ–ПТБ	42
		0.15	0.75	ТББ–ТБПО	83
		0.26	0.67	ТББ–ТБПГ	83
	ВХ	0.10	0.64	ТББ–ДПС	83
		2.8	0.04	ДАК	63
		0.86	0.05	ТББ–ДПС	99
	АК	0.74	0.05	ТББ–ТБПС	99
		0.35	1.15	ДАК	63
	ВДХ	0.33	0.08	ТББ–ДПС	42
		0.91	0.37	ДАК	63
	МАК	0.12	0.14	ТББ–ДПС	32
		0.15	5.50	ДАК	63
	СТ	0.15	0.43	ТББ–ДПС	83
		0.04	0.40	ДАК	63
ММА	МАК	0.04	0.27	ТББ–ДПС	83
		0.58	1.40	ПБ	44
		0.95	0.99	ДАК–ТББ	44
		1.07	0.62	ДАК–ДПС	44
		0.45	0.28	ТББ–ДПС	44
	СТ	1.10	0.85	ДАК–ТБПК	44
		0.46	0.52	ЦПК	63
		0.37	0.57	ТББ–ДПС	86
	ВДХ	0.32	0.33	ЦПК–ДПС	86
		2.50	0.50	ДАК	63
		1.04	0.06	ТББ–ДПС	32
ВА	ВХ	15.0	0.02	ДАК	63
		6.7	0.02	ТББ–ТБПС	42
	АК	1.08	0.003	ТББ–ТБПК	42
		0.03	3.60	ДАК	88
	ВДХ	0.12	0.20	ТББ–ДПС	88
		0.23	1.68	ДАК	63
	ВХ	0.58	0.97	ТББ–ДПС	88
		0.20	3.02	ДАК	63
	ВПД	0.32	0.19	ТББ–ПТБ	33
		0.17	0.15	ТББ–ТБПГ	33
	СТ	0.30	0.28	ТББ–ДПС	33
		0.05	5.20	ЦПК	63
	ВДХ	0.05	0.96	ТББ–ДПС	33
		0.29	0.94	ТББ–ТБПГ	33
	АК	0.40	0.35	ЦПК	63
		0.26	2.16	ТББ–ДПС	33
	МАК	0.15	0.25	ПБ	63
		0.87	0.04	ТББ–ТБПС	41
Этилен	ВА	0.15	0.70	ПБ	63
		0.27	0.03	ТББ–ТБПС	41
	ВХ	0.80	1.20	ТББ–ДПС	87
		0.95	1.10	ТББ–ТБПК	87
	ВХ	1.0	1.30	ДАК	63
		0.22	0.50	ТББ–ДПС	94
	ВХ	0.24	3.60	ДАК	63
		0.20	2.0	Циглера–Натта	89
	ВХ	0.28	0.39	ТББ–ДПС	94
		0.05	0.65	ТББ–ДПС	94
Гексен-1	ВХ	0.06	0.88	ТББ–ТБПС	94
		0.13	0.94	ТББ–ТБПК	94
	АН	0.10	4.60	ТББ–ДПС	94
		0	12.2	ДАК	63

Примечание. Приняты следующие обозначения: ТББ — триизобутилборан, ДПС — ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьма, ТБПС — *трет*-бутилперокситетрафенилсурьма, ТБПК — *трет*-бутилперокситриметилкремний, ТБПГ — *трет*-бутилперокситриэтилгерманий, ТБПО — *трет*-бутилперокситриэтилолово, ВПД — N-винилпирролидон, ВХ — винилхлорид, СТ — стирол, ВДХ — винилиденхлорид.

что добавки триизобутилборана в количестве 0.2 мол.% при концентрации инициатора ДАК 0.1% приводят к значительному выравниванию относительных активностей мономеров. Введение наряду с ДАК сурьмаорганического пероксида тоже оказывает достаточно сильное влияние на реакционную способность мономеров и радикалов роста — на всех участках кривой состава сополимер обогащен ММА. Аналогичное влияние на эффективные значения констант сополимеризации ММА и метакриловой кислоты оказывает и *трет*-бутилперокситриметилкремний, который достаточно эффективно используется как соинициатор по отношению к триалкилборанам.^{25,32} Таким образом, оба компонента элементоорганического инициатора (ТАБ и ЭОП) оказывают регулирующее действие на состав сополимера при сополимеризации акриловых мономеров.

Таблица 5. Зависимость скорости сополимеризации акрилонитрила с винилацетатом и метилметакрилатом на бинарном инициаторе триизобутилбор–пероксид от природы пероксидного компонента ($T = 293\text{ K}$)

Сономер, мол. %	$v \cdot 10^4, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$			
	ПТБ	ТБПГ	ТБПО	ДПС
ВА, 49	0.05	0.86	1.40	2.02
ММА, 45	0.05	0.76	0.81	2.32

Скорость сополимеризации и конверсия существенно зависят от природы гетероатома в пероксиде. Так, при сополимеризации АН с ВА сурьма- и оловоорганические пероксиды наиболее активны как соинициаторы по отношению к триалкилборану (табл. 5), композиция с пероксидом *трет*-бутила (ПТБ) наименее активна: за 3 ч конверсия не превышает 5%. Эти данные согласуются со сведениями о гомополимеризации виниловых мономеров на элементоорганических инициаторах^{11,25,32,33} и свидетельствуют о непосредственном влиянии природы гетероатома в пероксиде на скорость генерирования радикалов и стадию роста цепи.

Последнее заключение подтверждается исследованием зависимости состава сополимера АН–ВА от состава мономерной смеси в случае использования различных ЭОП (рис. 2) и ПТБ. Ход кривых состава, а также зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси в случае ПТБ и его элементоорганических аналогов существенно различаются. 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-образную форму, однако линейный участок отсутствует.

Аналогичные зависимости наблюдаются и в случае мономерной пары АН–ММА.⁸³ При использовании элементоорганических пероксидов происходит выравнивание реакционной способности мономеров, в то время как для ПТБ как соинициатора кривая состава близка к аналогичной

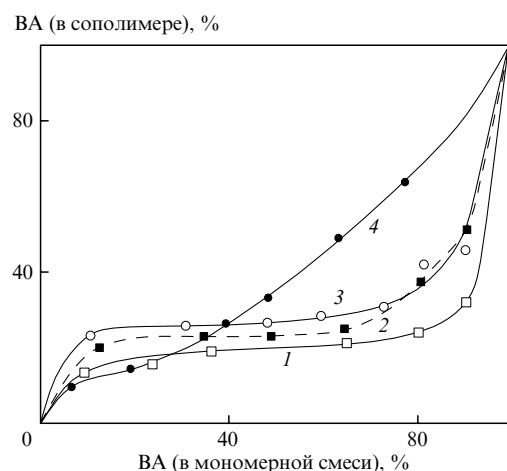


Рис. 2. Влияние природы гетероатома в элементоорганическом пероксиде на зависимость состава сополимера ВА–АН от состава мономерной смеси ($T = 293$ К).

Инициатор триизобутилборан – пероксид, где пероксид: 1 — *трет*-бутилперокситриэтилгерманий, 2 — *трет*-бутилперокситриэтилово, 3 — *трет*-бутилперокситетрафенилсурьма, 4 — пероксид *трет*-бутила

кривой для ДАК как инициатора.⁶³ При использовании ЭОП для сополимеризации ММА с АН константы сополимеризации мономеров близки между собой (см. табл. 4), во всех случаях они меньше единицы и отличаются от аналогичных констант для ПТБ и ДАК.

Кремнийорганические пероксиды оказывают регулирующее действие и на сополимеризацию акрилатов в присутствии хлористого сульфурита и треххлористого фосфора,^{84,85} однако оно выражено не столь явно, как в случае органических соединений элементов III группы, что можно объяснить различием электрооакцепторных свойств модификаторов.

При сополимеризации двух мономеров, родственных по строению, например ММА–МАК, различия в координационных возможностях гетероатома в пероксиде не оказывают существенного влияния на состав сополимера (см. табл. 4),^{41, 44} хотя в целом бинарный элементоорганический инициатор оказывает регулирующее действие, проявляющееся в выравнивании относительных активностей мономеров и S-образной форме кривых состава. Аналогичные закономерности наблюдаются и для мономерных пар АН–ММА, АН–МАК, АН–АК.^{41, 83} Во всех этих парах имеет место сополимеризация двух электроноакцепторных мономеров, каждый из которых способен к координационному взаимодействию с ЭОС за счет своих функциональных групп.

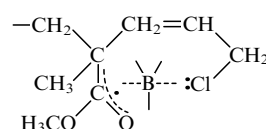
Таблица 6. Соотношение триад (1–3) в спектрах ПМР сополимера ММА–СТ (молярная доля ММА в сополимере 0.6)⁸⁶

Триада ^a	ДЦК		<i>i</i> -Bu ₃ B–Ph ₄ SbOObu- <i>t</i>		
	1	2	1	2	3
AAA	0.42	0.38	0.13	0.24	0.17
BAA	0.37	0.33	0.62	0.33	0.43
BAB	0.21	0.29	0.25	0.43	0.50

Примечание. 1 — доля, найденная экспериментально; 2 — доля, рассчитанная по концевой модели; 3 — доля, рассчитанная по предконцевой модели.

^a В триадах: А — ММА, В — стирол.

В случае сополимеризации электронодонорных и электроноакцепторных мономеров, например, ММА – СТ,⁸⁶ ММА – аллилхлорид,⁴⁵ АН – СТ,⁸³ а также АН – ВА, регулирующее действие элементоорганических инициаторов выражено наиболее явно. Инициатор оказывает влияние не только на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси, но и на зависимость скорости сополимеризации от исходного содержания мономеров в смеси. Для указанных мономерных пар зависимость скорости сополимеризации от состава носит экстремальный характер с максимумом в области соотношения мономеров, близкого к эквимолярному (см. рис. 1). Это еще раз свидетельствует в пользу комплексно-радикального характера сополимеризации, а также позволяет предположить, что в стадии роста цепи мономеры и макрорадикалы могут образовывать комплекс⁴⁵



Исследование методом ПМР сополимеров ММА – СТ, полученных в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦК) и элементоорганического инициатора, показывает, что микроструктура образцов существенно различается.⁸⁶ Для сополимера, синтезированного с участием ДЦК, наблюдается хорошее соответствие рассчитанных и экспериментально найденных долей триад. Для образцов, полученных в присутствии элементоорганических соединений, расхождение экспериментальных и расчетных данных существенно (табл. 6), что свидетельствует о неприменимости схемы Майо – Льюиса в этих условиях. Соотношение триад, рассчитанное по значениям относительных активностей в соответствии с моделью предконцевого звена показало, что уравнение Мерца – Алфрея – Голдфингера значительно лучше описывает процесс сополимеризации. Однако из представленных данных видно, что влияние предконцевого звена не является единственным фактором, изменяющим состав сополимера. Эти данные еще раз свидетельствуют о том, что значительный вклад в изменение относительных активностей мономеров вносит комплексобразование между мономером и инициатором, а также между инициатором и макрорадикалом.

Данные о зависимости мгновенного и валового состава сополимера ММА–СТ от глубины превращения свидетельствуют о том, что при сополимеризации в присутствии ДЦК на глубоких стадиях превращений сополимер обогащен ММА. Это указывает на неоднородность продукта. Иницирование системой ТАБ–ЭОП приводит к образованию сополимера с более узким распределением фракций по составу.⁸⁶

При сополимеризации акрилатов с алкенами регулирующее действие элементоорганических соединений выражено не столь явно, как в рассмотренных выше примерах. Скорость сополимеризации АН с гексеном-1 и циклогексеном, ММА с этиленом, ВА с этиленом линейно уменьшается с увеличением содержания олефина в смеси.⁸⁷ Относительные активности мономеров хотя и несколько отличаются от таковых для классических радикальных инициаторов, но в меньшей степени, чем для случая сополимеризации двух виниловых мономеров (см. табл. 4). Это связано с тем, что олефины и особенно радикалы роста, принадлежащие им, менее склонны к комплексообразованию, чем мономеры, содержащие функциональные группы или атомы с неподеленными электронными парами.

Элементоорганический инициатор оказывает модифицирующее влияние и в том случае, когда оба сополимеризующихся мономера электронодонорные, например, ВПД–ВА.^{33, 88} Для этой пары в определенном диапазоне

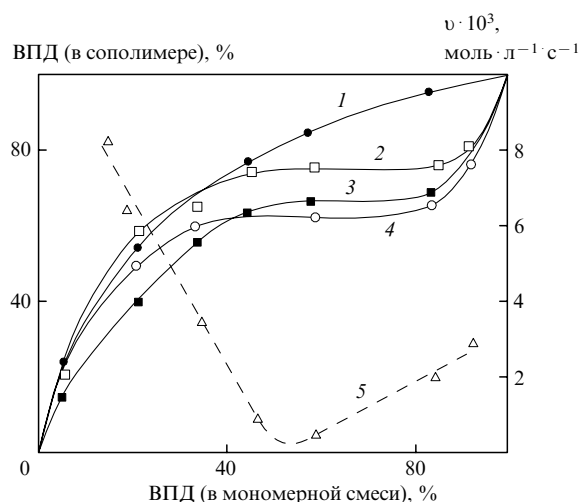


Рис. 3. Кривые состава (1–4) и скорости сополимеризации (5) ВПД с ВА.

Инициатор: 1 — ДАК, 2 — триизобутилборан — ПТБ, 3, 5 — триизобутилборан — ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьма, 4 — триизобутилборан — *трет*-бутилперокситриэтилгерманий

составов мономеров состав сополимера постоянный, что свидетельствует о чередовании мономерных звеньев в сополимере. Об этом же говорит выравнивание относительных активностей мономеров (см. табл. 4), а также отклонение от линейной зависимости расчетных параметров при определении констант сополимеризации по методу Келена–Тьюдеша. Зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси имеет экстремальный характер с экстремумом в области эквимолярного состава мономерной смеси (рис. 3). Не исключено, что мономеры образуют реакционный комплекс состава 1:1 в процессе роста цепи.¹

Элементоорганический инициатор оказывает существенное влияние и на сополимеризацию ВПД с ВДХ (ВПД и ВДХ являются «естественно чередующимися» сомономерами).³³ Кривая состава имеет S-образный вид при использовании в качестве инициатора ДЦК. При сополимеризации этой пары на бинарном инициаторе ТАБ–ЭОП наблюдается одностороннее обогащение сополимера винилиденхлоридом.

Таким образом, каталитические количества органических соединений элементов III–V групп не только эффективно инициируют низкотемпературную (со)полимеризацию виниловых мономеров, но и оказывают регулирующее действие на скорость (со)полимеризации и состав сополимеров.

VI. Сополимеризация винилхлорида с этиленом и α -олефинами на инициирующих системах металлоорганическое соединение — пероксид

Известно, что винилхлорид и α -олефины при низком давлении эффективно полимеризуются по различным механизмам: винилхлорид — по радикальному, этилен и его гомологи — по координационному на катализаторах Циглера–Натта.^{6,7} Синтезировать сополимеры винилхлорида с олефинами с высокой конверсией в технологически выгодных режимах на обычных радикальных инициаторах не удается.⁸⁹ максимальная конверсия на ДАК — 17%,⁹⁰ на катализаторах Циглера–Натта — 24%,⁹¹ а в присутствии электронодонорных добавок — 30%.⁹² Отсутствие эффективных инициаторов сдерживает отечественное производство указанных сополимеров, весьма перспективных как пластики: они легко перерабатываются, имеют большее удлинение при разрыве, чем поливинилхлорид, обладают повышенной ударной вязкостью и т.п. Кроме того, введение даже 5–10%

этилена в поливинилхлорид значительно снижает себестоимость полимера.

Координационно-радикальные инициаторы на основе органических соединений элементов III группы и органических пероксидов элементов IV группы в силу особенностей строения занимают промежуточное положение между традиционными радикальными инициаторами и катализаторами Циглера–Натта и позволяют проводить сополимеризацию винилхлорида с этиленом и α -олефинами с высокой скоростью и конверсией в энергетически выгодных режимах.^{93,94}

За 5 ч предельная конверсия сополимера ВХ–этилен на элементоорганическом инициаторе ТАБ–ЭОП достигает 90%. С ростом длины алкильного радикала в олефине скорость полимеризации и конверсия падают, и в случае октена-1 выход сополимера не превышает 20%. Дополнительное введение инициатора в систему приводит лишь к незначительному увеличению выхода сополимера. Причина уменьшения конверсии, вероятно, связана с обрывом цепи за счет подвижных атомов водорода в олефине, находящихся в α -положении к двойной связи.

Строение пероксида и состав мономерной смеси оказывают непосредственное влияние на кинетические закономерности процесса. На примере гексена-1 показано, что с увеличением содержания ВХ в мономерной смеси от 6 до 89% предельная конверсия увеличивается с 3 до 49%, что хорошо согласуется с реакционной способностью сополимеризующихся мономеров. Найдено, что сами олефины не способны к гомополимеризации на указанных системах.^{25,94} Сурьмаорганические пероксиды более активны как соинициаторы, чем их германий- и кремнийорганические аналоги, что, вероятно, связано с особенностями радикалообразования в системах ЭОС–пероксид,²⁷ а также согласуется с данными о гомополимеризации ВХ на элементоорганических инициаторах.⁹⁵

В случае использования для сополимеризации ВХ с олефинами традиционных радикальных инициаторов, а также катализаторов Циглера–Натта возможности для варьирования состава сополимера крайне ограничены. Ход кривых состава и относительные активности мономеров (см. табл. 4) свидетельствуют о том, что сополимер обогащен одним из мономеров. Это связано с существенным различием реакционных способностей ВХ и олефинов. Использование систем ТАБ–ЭОП приводит к значительному выравниванию констант сополимеризации. Для ряда систем состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси и в широком диапазоне состава близок к эквимолярному.^{87,94}

Расчеты относительных активностей мономеров по методам Келена–Тьюдеша и Файнмана–Росси обнаруживают отклонение расчетных параметров от линейной зависимости. Это свидетельствует о неподчинении системы классическому уравнению Майо–Льюиса, и может иметь объяснение в рамках схемы координационно-радикальной сополимеризации: атом бора в ТАБ и элемент в пероксиде могут координироваться как с мономерами, так и с растущими макро-радикалами, изменяя их реакционную способность, а значит, и относительные активности мономеров.

Анализ физико-химических свойств сополимеров ВХ с олефинами свидетельствует, что при введении звеньев олефина происходит снижение значения константы Фикентчера. Это способствует облегчению переработки полимерного продукта и улучшает его пластичность.⁹⁶

При использовании окислительно-восстановительных систем на основе триэтилборана и органических окислителей (кислород, гидропероксид *трет*-бутила) регулирующее действие проявляется в меньшей степени,^{92,97,98} чем в случае бинарного инициатора ТАБ–ЭОП. Совершенно очевидно, что гетероатом ЭОП за счет своих вакантных *d*-орбиталей также участвует в стадии роста. Возможность комплексо-

образования пероксидов элементов IV группы с мономерами, в том числе олефинами, доказана в серии работ.^{9, 28, 29}

Регулирующее действие инициатора ЭОС – пероксид проявляется не только в присутствии борорганических соединений, но и алкильных производных алюминия и висмута.⁹⁹

Бинарный инициатор ТАБ – ЭОП позволил также осуществить одностадийный синтез терполимеров, содержащих звенья винилхлорида, винилацетата и олефинов.¹⁰⁰ Указанные терполимеры могут использоваться в качестве эластомеров, клеев с высокими адгезионными свойствами, конструкционных материалов, в том числе для медицинской промышленности. Ряд таких сополимеров, полученных в последние годы зарубежными фирмами, могут перерабатываться без введения пластификаторов. Они получили название полимеров третьего поколения с внутренней пластификацией.

Как и для сополимеров этилена с ВХ, основная сложность в синтезе указанных терполимеров состоит в том, что в мягких условиях (комнатная температура, низкое давление) олефины и виниловые мономеры на традиционных радикальных инициаторах сополимеризуются неэффективно, и, как правило, для их синтеза используют привитую сополимеризацию.^{101, 102} Бинарный инициатор ТАБ – ЭОП позволяет получать указанные полимеры с конверсией до 70% за 5–6 ч в широком диапазоне составов. Интересно, что на начальных участках сополимер обогащен этиленом, хотя его константа относительной активности несколько ниже, чем винилацетата и винилхлорида. Напротив, при предельной конверсии в сополимере больше винилхлорида. Указанные особенности еще раз свидетельствуют о том, что компоненты инициатора способны координироваться с растущими макрорадикалами и мономерами и изменять их реакционную способность. Известно,^{103–105} что при тер- и тетраполимеризации в присутствии комплексообразователей суммарные доли звеньев мономеров-доноров и мономеров-акцепторов, вошедших в полимер, близки.

VII. Заключение

Совокупность приведенных данных позволяет говорить о развитии перспективного направления в синтетической химии полимеров — применении каталитических количеств металлоорганических соединений как модификаторов гомо- и сополимеризации виниловых мономеров и олефинов. Малые добавки элементоорганических соединений позволяют влиять на реакционную способность мономеров и макрорадикалов и тем самым регулировать кинетические параметры процесса на стадии иницирования, роста и обрыва цепи, а также состав, строение и свойства (со)полимеров.

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

Литература

1. Дж.Фурукава. *Высокомолекулярные соединения*, **21А**, 2591 (1979)
2. Б.А.Кренцель. В кн. *Новое в чередующейся сополимеризации*. (Под ред. Б.А.Кренцеля). Наука, Москва, 1983. С.4
3. В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.Д.Семчиков. *Комплексно-радикальная полимеризация*. Наука, Москва, 1987
4. Б.А.Долгопосок, Е.И.Тинякова. *Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов*. Наука, Москва, 1974
5. Ю.А.Александров. *Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений*. Наука, Москва, 1978
6. С.С.Иванчев. *Радикальная полимеризация*. Химия, Ленинград, 1985

7. Б.А.Долгопосок, Е.И.Тинякова. *Металлоорганический катализ в процессах полимеризации*. Наука, Москва, 1985
8. В.Н.Алясов, В.П.Масленников, Ю.А.Александров. В кн. *Радикальные реакции металлоорганических соединений. Межвуз. сборник*. Изд-во ГГУ, Горький, 1986. С.64
9. Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров. *Успехи химии*, **58**, 908 (1989)
10. В.А.Додонов, И.Н.Аксенова. В кн. *Радикальные реакции металлоорганических соединений. Межвуз. сборник*. Изд-во ГГУ, Горький, 1986. С.83
11. В.А.Додонов. В кн. *Металлоорганические соединения и радикалы*. (Под ред. М.И.Кабачника). Наука, Москва, 1985. С.40
12. Е.Б.Миловская. *Успехи химии*, **42**, 881 (1973)
13. Ю.Н.Барышников, Г.И.Весновская, С.Г.Кринсбург. *Кинетика и катализ*, **17**, 1603 (1976)
14. В.А.Додонов, О.С.Морозов, Д.Ф.Гришин, Е.Г.Лютин, Н.Н.Вышинский. *Докл. АН СССР*, **225**, 1123 (1980)
15. Г.А.Разуваев, М.А.Лопатин, В.А.Додонов. *Журн. общей химии*, **48**, 2494 (1978)
16. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин, О.С.Морозов, В.К.Черкасов. *Журн. общей химии*, **52**, 72 (1982)
17. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин, Л.П.Степовик, В.К.Черкасов. *Журн. общей химии*, **51**, 2245 (1981)
18. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин, В.К.Черкасов. *Журн. общей химии*, **52**, 868 (1982)
19. С.Г.Сcretas, J.F.Eastham. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3276 (1965)
20. Г.И.Весновская, Ю.Н.Барышников. В кн. *Радикальные реакции металлоорганических соединений. Межвуз. сборник*. Изд-во ГГУ, Горький, 1986. С.48
21. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов. В кн. *Радикальные реакции металлоорганических соединений. Межвуз. сборник*. Изд-во ГГУ, Горький, 1986. С.60
22. В.А.Додонов, Т.И.Старостина, Д.Ф.Гришин, Л.А.Зинина. *Высокомолекулярные соединения*, **27Б**, 783 (1985)
23. В.А.Додонов, А.В.Гущин, Д.Ф.Гришин, Т.Г.Брилкина. *Журн. общей химии*, **54**, 100 (1984)
24. Ю.Д.Семчиков, Л.М.Мазанова, Г.А.Воскобойник, Э.Б.Соболева. В кн. *Физикохимия процессов синтеза и свойства полимеров. Межвуз. сборник*. Изд-во ГГУ, Горький, 1988. С.5
25. Г.А.Разуваев, В.А.Додонов, Ю.А.Иванова. *Докл. АН СССР*, **250**, 119 (1980)
26. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин, В.К.Черкасов, Г.А.Разуваев. *Высокомолекулярные соединения*, **24А**, 451 (1982)
27. Д.Ф.Гришин. Дисс. ... канд. хим. наук, Горьковский политех. ин-т, Горький, 1981. С.140
28. В.В.Горбатов, Ю.А.Курский, Ю.А.Александров, Н.В.Яблокова. *Журн. общей химии*, **48**, 365 (1978)
29. Ю.А.Александров, В.В.Горбатов, В.Г.Цветков, Н.В.Яблокова. *Журн. общей химии*, **48**, 933 (1978)
30. Л.М.Дубинина, В.В.Америк, Б.А.Кренцель, Е.Ф.Петров, А.Ф.Кожевник. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2667 (1979)
31. Ю.А.Курский, Е.Г.Кабанова, Н.В.Яблокова, Ю.А.Александров. *Журн. общей химии*, **58**, 1206 (1988)
32. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, Е.В.Бобина. *Высокомолекулярные соединения*, **34Б** (4), 41 (1992)
33. Д.Ф.Гришин, Т.В.Захарова. *Высокомолекулярные соединения*, **34Б** (7), 18 (1992)
34. Л.Н.Нистратова, Н.А.Копылова, Ю.Д.Семчиков. *Высокомолекулярные соединения*, **27А**, 569 (1985)
35. В.Б.Голубев, В.П.Зубов, Л.И.Валуев, Г.С.Наумов, В.А.Кабанов, В.А.Каргин. *Высокомолекулярные соединения*, **11А**, 2689 (1969)
36. Ю.Д.Семчиков, А.Н.Егорочкин, А.В.Рябов. *Высокомолекулярные соединения*, **15А**, 893 (1973)
37. S.Taruke, S.Okamura. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **5**, 1083 (1967)
38. З.А.Тихонова, Ю.Д.Семчиков, А.В.Рябов, Т.И.Лигонькая. В кн. *Труды по химии и хим. технологии. Межвуз. сборник. Вып. 3*. Изд-во ГГУ, Горький, 1975. С.21
39. T.Ikegami, J.Hirai. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **8**, 463 (1970)
40. Г.А.Абакумов. *Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева*, **24**, 156 (1979)
41. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, О.В.Золотова, В.К.Черкасов. *Высокомолекулярные соединения*, **33А** (7), 33 (1992)

42. Д.Ф.Гришин, В.К.Черкасов, П.С.Размаев. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*, **35** (11 – 12), 63 (1992)
43. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин, И.Н.Аксенова. *Высокомогл. соединения*, **34Б**, (1993)
44. Д.Ф.Гришин, О.Ю.Чиняева. *Высокомогл. соединения*, **34Б**, 156 (1993)
45. Д.Ф.Гришин, А.Б.Радбиль. *Высокомогл. соединения*, **34А**, 1425 (1993)
46. С.Н.Вамфорд, А.Д.Джонсон, Р.Джонсон. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **241**, 364 (1957)
47. В.А.Каргин, В.А.Кабанов, В.П.Зубов. *Высокомогл. соединения*, **2**, 756 (1960)
48. М.Имото, Т.Оцу, С.Шимизу. *Makromol. Chem.*, **65**, 174 (1963)
49. S.Taruke, N.Sato, S.Okamura. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **4**, 2461 (1966)
50. S.Taruke, K.Shimadu, S.Okamura. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **7**, 879 (1969)
51. Л.М.Новичкова, Е.И.Покровский, А.Г.Ковальская, Е.И.Ростовский. *Высокомогл. соединения*, **10Б**, 813 (1968)
52. Н.И.Логинова, Р.К.Гавурина. *Высокомогл. соединения*, **11Б**, 355 (1969)
53. С.Н.Вамфорд, С.Брумби. *Makromol. Chem.*, **134**, 159 (1970)
54. В.П.Зубов, М.В.Лачинов, Л.И.Валуев, В.А.Кабанов, В.А.Каргин. *Высокомогл. соединения*, **9Б**, 667 (1967)
55. М.Б.Лачинов, Б.М.Абу эль Хаир, В.П.Зубов, В.А.Кабанов. *Высокомогл. соединения*, **15А**, 504 (1973)
56. Ю.Д.Семчиков, А.В.Рябов, Н.Л.Морозова, Н.А.Семина. *Высокомогл. соединения*, **11Б**, 656 (1969)
57. В.А.Кабанов. In *Intern. Symp. in Makromol. Chem.: Preprints*. IUPAC, Budapest, 1969. P.435
58. Л.А.Смирнова, Т.Е.Князева, Ю.Д.Семчиков, Ш.И.Модева. *Высокомогл. соединения*, **22А**, 2137 (1980)
59. С.А.Булгакова, Л.А.Смирнова, Ю.Д.Семчиков, Т.Е.Князева, Ш.И.Модева. *Высокомогл. соединения*, **23Б**, 691 (1981)
60. В.М.Потапов. В кн. *Стереохимия*. Химия, Москва, 1988. С.201
61. С.Бемфорд. В кн. *Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров*. (Под ред. А.Дженкинса и А.Ледвиса). Мир, Москва, 1977. С.115
62. Б.А.Долгопосок, Е.И.Тинякова. *Генерирование свободных радикалов и их реакции*. Наука, Москва, 1982
63. В кн. *Энциклопедия полимеров. Т.1. Сов. энциклопедия*, Москва, 1976. С.836
64. J.Grotewold, E.A.Lissi, A.E.Villa. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **6**, 3157 (1968)
65. F.S.Arimoto. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **4**, 275 (1966)
66. E.Arancia, J.Grotewold, E.Lissi, A.Villa. *J. Polym. Sci.*, **7**, 3430 (1969)
67. J.Grotewold, M.Hirschler. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **15**, 393 (1977)
68. К.Ингольд, Б.Робертс. В кн. *Реакции свободно-радикального замещения*. Мир, Москва, 1974. С.68
69. Г.А.Разуваев, В.А.Додонов, И.Н.Аксенова. *Высокомогл. соединения*, **28Б**, 66 (1986)
70. В.А.Додонов, И.Н.Аксенова, С.Н.Забурдяева. *Высокомогл. соединения*, **33Б** (8), 34 (1992)
71. В.А.Додонов, Д.Ф.Гришин. *Высокомогл. соединения*, **34Б**, 137 (1993)
72. Д.Ф.Гришин, С.А.Вашурина. *Высокомогл. соединения*, **34А**, 1236 (1993)
73. G.Sattorf, R.D.Lundberg. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **10**, 583 (1972)
74. M.Hirooka. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **10**, 171 (1972)
75. J.Furukawa, S.Tsuruta, J.Kiji. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **11**, 1819 (1973)
76. Ю.Е.Эйзнер, Б.Л.Ерусалимский. *Электронный аспект реакций полимеризации*. Химия, Ленинград, 1976
77. G.Kabalka. *J. Organomet. Chem.*, **33**, 25 (1971)
78. Б.М.Михайлов, Ю.Н.Бубнов. *Борорганические соединения в органическом синтезе*. Наука, Москва, 1977
79. Z.Florjanczyk, W.Kuran, S.Pasynkiewicz, I.Kwas. *J. Organomet. Chem.*, **112**, 21 (1976)
80. Г.А.Толстиков, В.П.Юрьев. *Алюминийорганический синтез*. Наука, Москва, 1976
81. J.Grotewold, M.Hirschler. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **15**, 383 (1977)
82. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, О.Ю.Золотова. *Высокомогл. соединения*, **32Б**, 643 (1991)
83. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, О.Ю.Золотова. *Докл. АН СССР*, **319**, 395 (1991)
84. Н.А.Копылова, Е.Г.Кабанова, Н.В.Яблокова, Ю.Д.Семчиков, В.А.Пузанкова. *Высокомогл. соединения*, **31А**, 301 (1989)
85. Н.А.Копылова, Н.В.Яблокова, Т.М.Писарева, Е.Г.Кабанова, Ю.Д.Семчиков, Ю.А.Александров. *Высокомогл. соединения*, **29Б**, 506 (1987)
86. В.А.Додонов, О.Ю.Чиняева, Д.Ф.Гришин. *Высокомогл. соединения*, **32Б**, 470 (1991)
87. Д.Ф.Гришин, В.Б.Жислина. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*, **35** (8), 47 (1992)
88. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов. *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*, **35** (9), 107 (1992)
89. Г.П.Белов. *Пластмассы*, **11**, 29 (1980)
90. R.D.Burghall, N.L.Zutty. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **2**, 1137 (1963)
91. A.Misono, Y.Uchida, K.Yamada. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **5**, 401 (1967)
92. A.Misono, Y.Uchida, K.Yamada, T.Saeki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2995 (1968)
93. А.с. 1700010 СССР; *Бюл. изобрет.*, **47**, 97 (1991)
94. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов. *Пластмассы*, **2**, 5 (1992)
95. В.А.Додонов, Л.А.Семеновичева, М.А.Горшкова. *Высокомогл. соединения*, **26Б**, 101 (1984)
96. Е.Н.Зильберман. *Получение и свойства поливинилхлорида*. Химия, Ленинград, 1968
97. A.Misono, Y.Uchida, K.Yamada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2366 (1967)
98. J.Ulbricht, Z.Pirwit. *Plaste und Kautschuk*, **21**, 85 (1974)
99. Д.Ф.Гришин. В кн. *Всесоюз. конф. «Поливинилхлорид-91»*. Тез. докл. Дзержинск, 1991. С.10
100. Д.Ф.Гришин, В.А.Додонов, М.Ю.Малеева. *Журн. прикл. химии*, **65**, 1902 (1992)
101. Д.Р.Карамян, Д.Е.Маркоросян, К.Л.Белгородская, А.Ф.Николаев. *Получение, свойства и применение сополимеров винилацетата*. Ленинград, 1980; Деп. в ОНИИТЭХИМ №675-ХН-Д80
102. J.Greercke, F.Zachans, R.Wintzer. *Plaste und Kautschuk*, **32**, 332 (1985)
103. N.G.Gaylord, B.K.Patuaik. *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.*, **10**, 6531 (1972)
104. M.Hirooka, H.Jabunchi, S.Kawasuni, K.Nakaguchi. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **11**, 1281 (1973)
105. N.G.Gaylord, S.S.Dixit, S.Maiti, B.K.Patuaik. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **6**, 1495 (1972)

**THE COORDINATION-RADICAL (CO)POLYMERISATION OF VINYL MONOMERS
IN THE PRESENCE OF ORGANIC COMPOUNDS OF THE ELEMENTS OF III – V GROUPS****D.F.Grishin***N.I.Lobachevskii Nizhny Novgorod State University**23, Gagarina Prosp., 603600 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax: +7(831)235–6480*

The influents of catalytic amounts of organoelement compounds of III – V groups on initiation and rise chain during (co)polymerisation vinyl and some other monomers is discussed. The coordination monomers and macroradicals with organoelement additions are considered. The examples of practical employment complex-radical (co)polymerisation with participation of organoelement compounds including peroxides for polymer synthesis is lead.

Bibliography — 105 references.

Received 1st February 1993