ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том I 1959 № 8

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭМУЛЬСИИ В ПРИСУТСТВИИ ТРИБУТИЛБОРА

Г. С. Колесников, Л. С. Федорова

Ранее было найдено [1, 2], что алкильные соединения бора могут быть использованы в качестве катализаторов при эмульсионной полимеризации ненасыщенных соединений. Было также отмечено, что присутствие кислорода является необходимым при полимеризации акрилонитрила в эмульсии [1] и что кислород ускоряет полимеризацию винилацетата в блоке в присутствии триэтилбора [3]. Эти результаты позволяют предположить, что полимеризация инициируется не самим триалкилбором, а продуктами его взаимодействия с кислородом, легко распадающимися с образованием радикалов. Асикари и Нисимура [4] высказали предположение, что «истинным» катализатором полимеризации является нестабильное соединение типа $O_2 : BR_3$, однако никаких доказательств образования таких соединений при полимеризации ненасыщенных соединений в присутствии триалкилбора и кислорода они не приводят.

Выяснение механизма действия элементоорганических катализаторов полимеризации представляет большой интерес, и мы попытались определить, является ли присутствие кислорода обязательным для того, чтобы полимеризация в присутствии боралкилов имела место. Как уже было показано ранее [1], в случае полимеризации акрилонитрила в эмульсии в присутствии трибутилбора наличие кислорода воздуха в системе является обязательным и в его отсутствие полимеризации не наблюдается. Изучение влияния кислорода воздуха при эмульсионной полимеризации было распространено нами на метилметакрилат и стирол. Оказалось, что эти мономеры могут полимеризоваться как в присутствии, так и в отсутствие воздуха.

В случае метилметакрилата выход полимера в отсутствие воздуха при концентрации трибутилбора 0,5 мол. % от мономера составлял 15,2—16,4%, в то же время в присутствии воздуха выход полимера при той же концентрации трибутилбора был равен 84,4%, а при концентрации трибутилбора 1 мол. % выход полимера составлял 93,2% (условия опытов: 10 *мл* воды, 2,5 *г* метилметакрилата, 0,1 *г* мерзолята, температура 50°, продолжительность реакции 4 часа).

При полимеризации стирола в эмульсии оказалось, что выход полимера при проведении реакции в отсутствие воздуха мало отличается от выхода, полученного в присутствии воздуха. Выход полистирола в случае отсутствия воздуха составлял 73,4—74,8% (температура реакции 50°), в то время как в присутствии воздуха он был равен 92% (температура реакции 40°) (условия опытов: 10 *мл* воды, 2,25 *г* стирола, 0,2 *г* мерзолята, 0,86 мол. % трибутилбора (от мономера), продолжительность реакции 5 час.).

Увеличение выхода полистирола и полиметилметакрилата при проведении эмульсионной полимеризации в присутствии воздуха и необходимость присутствия воздуха при полимеризации акрилонитрила по-

зволяют высказать предположение, что кислород воздуха реагирует с трибутилбором, образуя перекисные соединения, которые и инициируют полимеризацию. Известно, что кислород легко окисляет боралкилы в перекиси [5, 6], однако было не ясно, образуются ли перекиси боралкилов в условиях проведения эмульсионной полимеризации, и мы попытались это выяснить хотя бы качественно. С этой целью была проведена эмульсионная полимеризация акрилонитрила в присутствии воздуха (условия опыта: 100 *мл* воды, 10 *мл* акрилонитрила, 0,2 *мл* трибутилбора, 0,5 *г* мерзолята, температура 50°). Через каждые 5—6 мин. отбирали пробу реакционной смеси и качественно (реакция с йодистым калием в присутствии уксусной кислоты и крахмала) определяли наличие соединений перекисного характера. Пробы, взятые в течение первых 30—35 мин. полимеризации, дали положительный результат на наличие перекиси, а все последующие пробы дали отрицательный результат. Это может быть объяснено тем, что основное количество перекисных соединений образуется в первый период реакции и успевает за это время разложиться с образованием свободных радикалов, инициирующих полимеризацию акрилонитрила. На более поздних стадиях процесса концентрация трибутилбора и образующихся из него перекисных соединений столь мала, что проба на содержание перекисей дает отрицательные результаты, но в то же время концентрация перекисей достаточна для инициирования полимеризации и полимеризация продолжается длительное время после того, как перекисные соединения нельзя было обнаружить указанным методом.

Нами было установлено, что вместо кислорода воздуха можно вводить в систему перекись водорода; в этом случае полимеризация акрилонитрила протекает с достаточной скоростью. В то же время в контрольных опытах, проведенных в присутствии тех же количеств перекиси водорода, но в отсутствие трибутилбора, образования полиакрилонитрила не наблюдалось.

Мы полагаем, что первичными продуктами взаимодействия трибутилбора с кислородом воздуха или перекисью водорода являются перекиси типа R_2BOOR, $RB(OOR)_2$ и $B(OOR)_3$. До какой стадии проходит окисление трибутилбора в условиях полимеризации,— сказать трудно, но образование перекисей указанных типов нам кажется более вероятным, чем образование нестабильных соединений типа $O_2 : BR_3$, как это предполагают Асикари и Нисимура [4].

Для выяснения некоторых закономерностей эмульсионной полимеризации ненасыщенных соединений в присутствии трибутилбора нами было проведено несколько серий опытов по полимеризации акрилонитрила, метилметакрилата и стирола. Так как было установлено активирующее действие кислорода воздуха при проведении такой полимеризации, то все опыты проводили, не удаляя воздух ни из одной из фаз.

В первой серии опытов все условия были постоянными (10 *мл* воды, 2,7 *г* акрилонитрила, 0,1 *г* мерзолята, температура 50°, продолжительность реакции 6 час.) за исключением концентрации трибутилбора, которая изменялась от 0,15 до 0,90 мол. % (от акрилонитрила). Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1. Удельная вязкость определена для 0,1%-ного раствора полимера в диметилформамиде при 20°.

Из табл. 1 видно, что выход полимера возрастает с повышением концентрации катализатора до 0,6 мол. %, после чего остается практически постоянным; молекулярный вес полиакрилонитрила понижается с увеличением концентрации трибутилбора.

Вторая серия опытов была проведена с целью выяснения влияния продолжительности реакции на выход полимера; условия реакции были такие же, как и в предыдущей серии, а концентрация трибутилбора составляла 0,32 мол. % от мономера, Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Влияние концентрации катализатора на выход полиакрилонитрила

Концентрация трибутилбора, мол. % от мономера	Выход полимера, %	$\eta_{уд}$
0,15	—	—
0,30	57,7	0,90
0,45	76,6	0,82
0,60	80,0	0,55
0,75	86,3	0,49
0,90	82,5	0,51

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на выход полиакрилонитрила

Продолжительность реакции, мин.	Выход полимера, %
30	1,4
60	20,3
120	45,5
180	64,8
240	83,6
300	85,5

Таблица 3

Влияние концентрации трибутилбора на выход полиметилметакрилата

Концентрация трибутилбора, мол. % от мономера	Выход полимера, %	Уд. вязкость 0,1%-ного раствора полимера в ацетоне, при 20°
0,08	62,8	0,269
0,13	69,2	0,280
0,21	80,0	0,260
0,25	78,4	0,254
0,50	84,4	0,258
1,0	93,2	0,200
1,5	94,0	0,208
2,0	92,4	0,146
3,0	92,8	0,125

Таблица 5

Влияние концентрации трибутилбора на выход полистирола

Концентрация трибутилбора, мол.% от мономера	Выход полимера, %	Уд. вязкость 0,1%-ного раствора полимера в толуоле, при 20°
0,06	46,2	0,90
0,13	50,0	0,88
0,20	60,4	0,75
0,29	58,9	0,84
0,57	62,0	0,86
0,85	73,3	0,79
1,13	70,2	0,79
2,67	72,9	0,77
3,24	72,0	0,76

Таблица 4

Полимеризации метилметакрилата в эмульсии

Продолжительность реакции, мин.	Выход полимера, %	Продолжительность реакции, мин.	Выход полимера, %
При 30°			
15	3,2	60	34,4
30	7,4	120	47,2
45	13,4		
При 40°			
1	6,8	180	81,2
3	46,6[1]	240	80,0
4	66,0	325	84,0
6	78,0	385	86,4
120	81,2		

[1] $\eta_{уд}$=0,233 (0,1%-ный раствор в ацетоне, 20°).

[2] $\eta_{уд}$=0,291 (0,1%-ный раствор в ацетоне, 20°).

Таблица 6

Полимеризация стирола в эмульсии

Продолжительность реакции, мин.	Выход полимера, %	Продолжительность реакции, мин.	Выход полимера, %
При 30°			
15	6,2	120	28,0
30	11,1	210	65,7
60	16,4	240	68,0
При 40°			
15	19,1	180	93,8[2]
30	29,3	240	92,4
45	37,9	300	92,9
60	58,7	360	96,4
120	68,4		

[1] $\eta_{уд}$=0,779 (0,1%-ный раствор в толуоле, 20°).

[2] $\eta_{уд}$= 0,843 (0,1%-ный раствор в толуоле, 20°).

Как видно из табл. 2, выход полиакрилонитрила возрастает в течение первых четырех часов, после чего изменяется незначительно.

Результаты, полученные при полимеризации метилметакрилата в эмульсии в присутствии трибутилбора и кислорода воздуха, приведены в табл. 3 (условия опытов: 10 *мл* воды, 2,5 *г* метилметакрилата, 0,2 *г* мерзолята, температура 50°, продолжительность реакции 7 час.).

Из табл. 3 видно, что выход полиметилметакрилата увеличивается при повышении концентрации трибутилбора до 1 мол. % и дальнейшее повышение концентрации катализатора не изменяет выхода полимера и вызывает лишь понижение его молекулярного веса.

Для выяснения влияния продолжительности полимеризации метилметакрилата на выход полимера было проведено две серии опытов, причем в обоих случаях для каждого опыта брали 10 *мл* воды, 2,5 *г* метилметакрилата, 0,2 *г* мерзолята и 0,49 мол. % (от мономера) трибутилбора; температура реакции в одной серии опытов была равна 30°, а во второй — 40°. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что увеличение продолжительности полимеризации приводит к повышению выхода полиметилметакрилата.

В случае полимеризации стирола в эмульсии в присутствии трибутилбора наблюдается аналогичная картина, как это можно видеть из табл. 5 и 6. В табл. 5 показано влияние концентрации катализатора на выход и удельную вязкость полистирола (условия опытов: 10 *мл* воды, 4,5 *г* стирола, 0,2 *г* мерзолята, температура 50°, продолжительность реакции 7 час.), а в табл. 6 показано влияние продолжительности реакции на выход полимера при 30 и 40° (условия опытов: 10 *мл* воды, 2,25 *г* стирола, 0,2 *г* мерзолята, 0,86 мол. % (от мономера) трибутилбора).

Выводы

1. Показано, что полимеризация акрилонитрила в эмульсии при применении трибутилбора в качестве катализатора происходит только в присутствии кислорода или донора кислорода, например перекиси водорода; метилметакрилат и стирол полимеризуются в отсутствие кислорода с с меньшими выходами, чем в его присутствии.

2. Качественно доказано образование соединений перекисного характера при эмульсионной полимеризации акрилонитрила в присутствии трибутилбора и кислорода воздуха и высказано предположение об их строении.

3. Изучена полимеризация акрилонитрила, метилметакрилата и стирола в эмульсии в присутствии трибутилбора и кислорода воздуха.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 24 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 906.
2. N. Ashikari, J. Polymer Sci., 28, 250, 1958.
3. J. Furukawa. T. Tsuruta, J. Polymer Sci., 28, 227, 1958.
4. N. Ashikari, A. Nishimura, J. Polymer Sci., 31, 249, 1958.
5. R. C. Petry, F. H. Verhock, J. Amer. Chem Soc., 78, 6416, 1956
6. M. H. Abraham, A. G. Davies, Chemistry and Industry, 1957, 19622.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XII. EMULSION POLYMERIZATION OF VINYL COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF TRIBUTYLBORON

H. S. Kolesnikov, L. S. Fedorova

Summary

A study has been made of the effect of oxygen on the emulsion polymerization of acrylonitrile, methylmethacrylate and styrene. It has been qualitatively shown that in the polymerization of acrylonitrile in the presence of tributylboron and atmospheric oxygen, compounds of the type of peroxides are formed. In the polymerization of acrylonitrile atmospheric oxygen may be substituted by hydrogen peroxide.

Oxygen accelerates the polymerization of methylmethacrylate and styrene, which in contrast to acrylonitrile polymerize with tributylboron as catalyst in the absence of oxygen. However, without oxygen the yields are smaller. The oxygen effect is greatest in the polymerization of styrene.

A number of relationships has been established in the polymerization of acrylonitrile, methylmethacrylate and styrene in the presence of tributylboron and atmospheric oxygen.