

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1977

УДК 541.64 : 547.258.2

ВЛИЯНИЕ БУТИЛОРТОТИТАНОВ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

Сукин А. В., Булатов М. А., Спасский С. С.,
Суворов А. Л., Хрусталева Е. А.

Добавки *n*-бутил- и трет.бутилортотитанатов (НБТ и ТБТ) при полимеризации *n*-бутилметакрилата действуют как слабые ингибиторы и передатчики цепи. НБТ и ТБТ, в тысячи раз ускоряя распад перекисей кетонов и гидроперекисей, а НБТ, ускоряя в 50–100 раз распад перекисей диацилов, одновременно снижают на порядок эффективность инициирования, что приводит к быстрому исчерпанию инициатора и прекращению полимеризации на малых глубинах превращения. На инициирование диалкильными перекисями и азосоединениями НБТ и ТБТ не влияют.

В последнее время синтезированы сополимеры на основе ненасыщенных титансодержащих олигоэфиров [1, 2], и установлено, что природа инициатора имеет существенное значение для успешного проведения сополимеризации. Известно, что титанорганические соединения ускоряют распад различных перекисей [3] или взаимодействуют с ними с образованием ряда продуктов [4]. В связи с этим можно предположить, что особенности сополимеризации титансодержащих олигоэфиров также обусловливаются взаимодействием титанорганического фрагмента олигоэфира с инициатором.

Цель данной работы – изучение влияния *n*- и трет.бутилортотитанатов, моделирующих титанорганические фрагменты олигоэфира, на кинетику полимеризации *n*-бутилметилакрилата в присутствии различных инициаторов.

В работе использовали инициаторы: перекись дикумила (П-1), перекись дитрет.бутила (П-2), перекись бензоила (П-3), перекись лаурила (П-4), дициклогексилпероксидикарбонат (П-5), гидроперекись кумола (П-6), гидроперекись трот.амила (П-7), перекись метилэтилкетона (П-8), перекись циклогексанона (П-9), окислительно-восстановительная система П-6 – нафтенат кобальта в соотношении П-6 : Со = 2 : 0,05 (вес. ч.) и ДАК.

П-2, П-6, П-7 и П-8 очищали перегонкой, остальные инициаторы перекристаллизовывали из этанола. Концентрация инициатора во всех случаях была 2 вес.% *n*- и трет.бутилортотитанаты (НБТ и ТБТ) получали переэтерификацией метилортотитаната *n*- и трет.бутиловым спиртом [5], очищали двукратной перегонкой в вакууме. *n*-Бутилметакрилат очищали перегонкой. Бромбензол освобождали от сернистых соединений с помощью серной кислоты, сушили и перегоняли. Кинетику полимеризации изучали калориметрически на дифференциальному изотермическом калориметре [6]. Скорость полимеризации v_p рассчитывали из калориметрических данных по методике [7]. Скорость инициирования v_i определяли методом добавок ингибитора *n*-бензохинона. Скорость распада инициаторов $v_{расп}$ измеряли калориметрическим методом [8] в изотермическом режиме. Температуру полимеризации выбирали так, чтобы период полураспада инициатора по данным [9] составлял около 10 час.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации *n*-бутилметакрилата в присутствии 10 вес.% НБТ и ТБТ. Во всех случаях добавление бутилортотитанатов влияло на характер кинетической кривой. Наи-

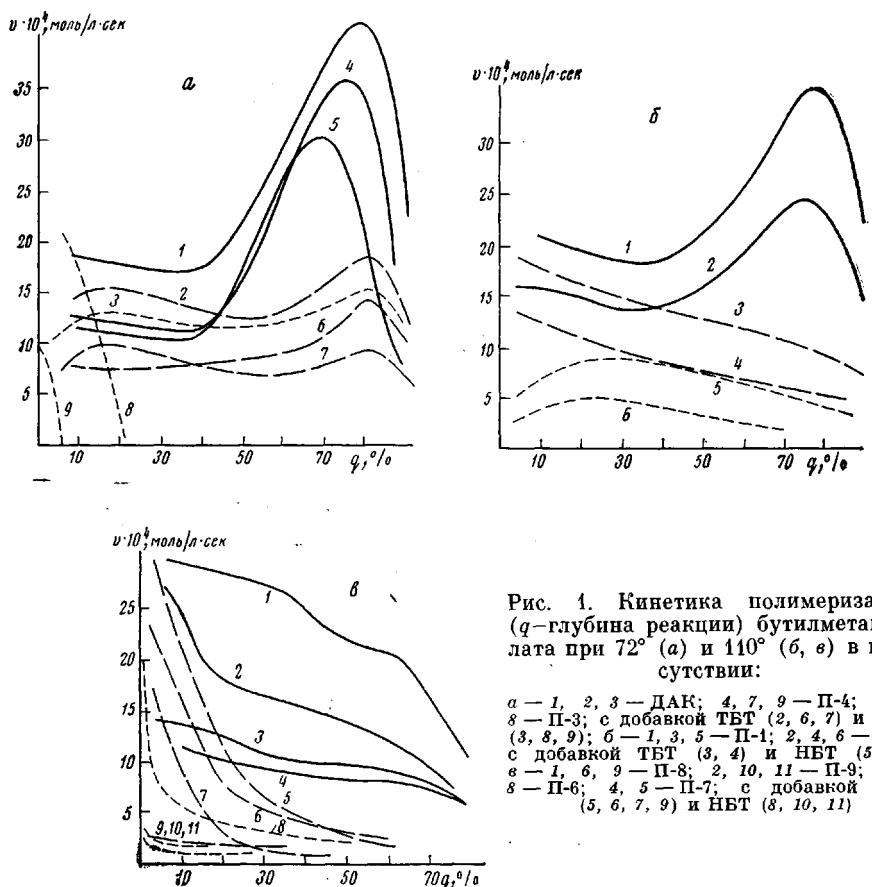


Рис. 1. Кинетика полимеризации (q -глубина реакции) бутилметакрилата при 72° (а) и 110° (б, в) в присутствии:

а — 1, 2, 3 — ДАК; 4, 7, 9 — П-4; 5, 6, 8 — П-3; с добавкой ТБТ (2, 6, 7) и НБТ (3, 8, 9); б — 1, 3, 5 — П-1; 2, 4, 6 — П-2; с добавкой ТБТ (3, 4) и НБТ (5, 6); в — 1, 6, 9 — П-8; 2, 10, 11 — П-9; 3, 6, 8 — П-6; 4, 5 — П-7; с добавкой ТБТ (5, 6, 7, 9) и НБТ (8, 10, 11)

большие изменения вызывались добавками НБТ. Характер изменений зависел от примененного инициатора. В системах с ДАК, П-2 и П-1 происходило уменьшение удельной скорости полимеризации $v_p/[M]$ и сглаживание гель-эффекта (рис. 1, а, б). С гидроперекисями и перекисями кетонов при добавлении НБТ отмечается очень высокая начальная скорость полимеризации, которая быстро снижается (рис. 1, в).

Добавление НБТ к системам с П-3, П-4 и П-5 вызвало быстрое падение скорости полимеризации до нуля и прекращение реакции (рис. 1, а; графики для П-5 при 50° не приведены, так как они очень близки к соответствующим графикам П-3 при 72°).

Действие ТБТ на системы, инициированные ДАК, П-1 и П-2, было аналогичным действию НБТ, но более слабо выражено (рис. 1, а, б).

Такая же картина наблюдается на системах с гидроперекисями и перекисями кетонов (рис. 1, в).

Различным было влияние бутилортитанатов на системы с перекисями ацилов. Если добавка НБТ приводила после быстрого начального периода к полной остановке полимеризации, то ТБТ оказывал в этих условиях лишь слабое замедляющее и регулирующее действие (рис. 1, а).

Во всех случаях, когда наблюдалось замедляющее и регулирующее действие бутилортитанатов, они практически не повлияли на скорость инициирования (табл. 1). Следовательно, замедление полимеризации и уменьшение гель-эффекта связано с возможностью передачи и обрыва цепи на молекулах титаната. При увеличении концентрации НБТ до 20% получаются только низкомолекулярные жидкие продукты теломеризации бутилметакрилата.

Таблица 1

**Влияние бутилортитанатов на скорость инициирования полимеризации
бутилметакрилата**

Инициатор	T, °C	$v_i \cdot 10^4$, моль/л·сек			Инициатор	T, °C	$v_i \cdot 10^4$, моль/л·сек		
		без титаната	ТБТ	НБТ			без титаната	ТБТ	НБТ
П-5	50	4,4	4,4	—	ДАК	72	6,5	6,6	6,5
П-3	72	2,0	2,1	—	П-6	110	3,2	—	—
П-4	72	2,7	2,3	—	П-7	110	2,7	—	—
П-2	110	4,8	4,8	4,4	П-8	110	7,5	—	—
П-1	110	6,3	6,3	5,8	П-9	110	6,8	—	—

Таблица 2

Влияние бутилортитанатов на скорость распада инициаторов в бромбензоле

Инициатор	T, °C	$v_{\text{расп}} \cdot 10^4$, моль/л·сек			Инициатор	T, °C	$v_{\text{расп}} \cdot 10^4$, моль/л·сек		
		без титаната	ТБТ	НБТ			без титаната	ТБТ	НБТ
П-5	50	—	—	130	П-6	110	1,6	440	$>10^3$
П-3	72	2,0	2,0	200	П-7	110	1,6	500	$>10^3$
П-4	72	2,4	2,7	120	П-8	110	—	800	$>10^3$
					П-9	110	—	1000	$>10^3$

Скорость инициирования гидроперекисями в присутствии НБТ и ТБТ, а также перекисями диацилов в присутствии НБТ измерить не удалось из-за слишком высокой начальной скорости. Поэтому была измерена скорость распада таких инициаторов в бромбензоле (табл. 2). Скорость распада перекисей диацилов в присутствии НБТ возрастает в 50–100 раз, а гидроперекисей – в тысячи раз. ТБТ в сотни раз ускоряет распад гидроперекисей. Перекиси кетонов, имеющие в своем составе гидроперекисные группы, ведут себя подобно гидроперекисям.

Таким образом, наблюдаемое прекращение полимеризации связано с полным разложением инициатора.

Учитывая высокую склонность титана к образованию координационных соединений со многими кислородсодержащими органическими соединениями [10], можно предполагать, что при взаимодействии бутилортитанатов с перекисями ацилов и гидроперекисями первоначально образуется комплекс, который затем распадается по двум направлениям с образованием радикалов и продуктов молекулярных превращений. [4]. Скорость превращений и состав продуктов реакций определяются природой исходных соединений и условиями процесса. Трет.бутильные группы в ТБТ затрудняют образование комплексов при взаимодействии с диацильными перекисями и не вызывают особых затруднений для гидроперекисей.

Так как распад комплексов хотя бы частично происходит с образованием радикалов, то, снизив температуру, можно замедлить процесс и создать систему для эффективного инициирования полимеризации при низких температурах.

При снижении температуры до 30–40° выход радикалов оставался достаточно высоким для инициирования полимеризации (рис. 2). Доля радикального распада, вычисленная из соотношения скоростей распада и инициирования, составляла около 4 %. Скорость полимеризации бутилметакрилата, инициированной П-6 при 40° в присутствии ТБТ, приблизительно в три раза, а в присутствии НБТ в 15–17 раз превышала скорость

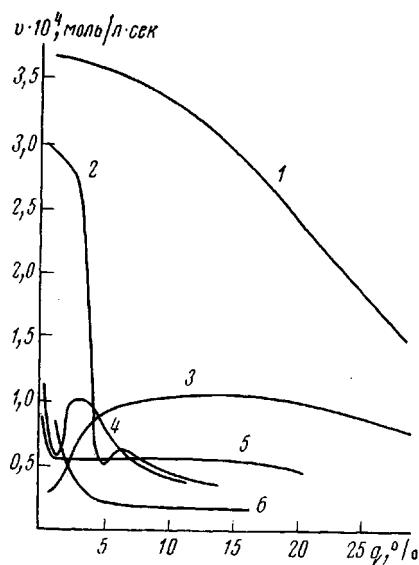


Рис. 2. Влияние добавок НБТ (1, 2, 3), ТБТ (4, 5) и нафтената кобальта (2, 4, 6) на полимеризацию бутилметакрилата, инициированную П-6 при 40° и П-3 (3) при 30°

при инициировании системой П-6 — нафтенат кобальта (при глубине полимеризации 5–10%). При добавлении нафтената кобальта к системам П-6 — бутилортотитанат скорость полимеризации снижалась (рис. 2, кривые 2, 4). Так же, снизив температуру, удается заполимеризовать бутилметакрилат в присутствии НБТ и П-3 (рис. 2).

Эффективная энергия активации E_{eff} распада П-3 составляет 15,2 ккал/моль. Это значительно меньше E_{eff} для неиндуцированного распада П-3 [9], что подтверждает предположение о протекании распада инициаторов в комплексно-связанном состоянии.

Таким образом, в процессе радикальной полимеризации α - и трет.-бутилортотитанаты влияют как на стадию инициирования, так и на стадию роста и обрыва полимерной цепи.

Институт химии Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
23 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Суворов, И. В. Емельянова, Авт. свид. 477 165; Бюлл. изобретений, 1975, № 26.
2. И. В. Емельянова, А. Л. Суворов, Авт. свид. 478 025; Бюлл. изобретений, 1975, № 27.
3. Т. Г. Брилкина, В. А. Шипунов, Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями, «Наука», 1966, стр. 220.
4. И. А. Алексеева, О. Н. Абрамова, А. Л. Суворов, Ж. общ. химии, 45, 856, 1975.
5. А. А. Поздеев, А. Л. Суворов, И. В. Емельянова, Авт. свид. 355 178; Бюлл. изобретений, 1972, № 34.
6. В. В. Синицын, М. А. Булатов, А. В. Сукин, Ж. физ. химии, 49, 1333, 1975.
7. Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов, С. С. Спасский, К. А. Чарушников, Ж. физ. химии, 46, 2684, 1972; Деп. ВИНТИ, № 4519-72, 1972.
8. K. E. Barrett, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1617, 1967.
9. В. А. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972, стр. 364.
10. Р. Филд, П. Коув, Органическая химия титана, «Мир», 1969, стр. 77.