

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1980

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА, ИНИЦИРОВАННАЯ СИСТЕМАМИ ТИПА АЛКИЛБОРАН – ОКИСЛИТЕЛЬ

Иванчев С.С., Шумный Л.В., Коноваленко В.В.

Изучена полимеризация винилацетата, инициированная радикалами, образующимися при окислении триэтил-, три-*n*-бутил- и триизобутилборанов. В модельных условиях показано, что при окислении алкилборанов кислородом и гидроперекисью третичного бутила образуются как алкильные, так и алкоксирадикалы. Установлено, что получаемый поливинилацетат обладает высокой молекулярной массой и низкой разветвленностью по ацетильной группе. Обнаружено явление самоструктурирования реакционных смесей винилацетат – поливинилацетат при полимеризации винилацетата в массе в присутствии вышеуказанных инициирующих систем.

В связи с увеличением потребности в ПВС, образующемся при омылении ПВА, в последнее время значительное внимание уделяется изучению возможностей получения высокомолекулярного малоразветвленного поливинилацетата. ПВА получают исключительно радикальной полимеризацией винилацетата [1, 2]. В силу высокой реакционной способности растущих радикалов существенной проблемой является снижение интенсивно протекающей (особенно на глубоких стадиях превращения) реакции передачи цепи, приводящей к уменьшению молекулярной массы ПВА или разветвлению и соответственно к уменьшению молекулярной массы ПВС [3].

Попытки увеличить молекулярную массу образующегося полимера путем использования полифункциональных инициаторов по причине обрыва цепей диспропорционированием не привели к существенному эффекту [4]. Увеличения молекулярной массы ПВА удается достигнуть при использовании ацетитлацетоната марганца в качестве инициатора, обеспечивающего генерирование радикалов при пониженных температурах [5]. Однако и в этом случае не удается получить неразветвленный ПВА. Кроме того, остатки инициирующей системы, в полимере значительно ухудшают эксплуатационные свойства образующегося ПВА. В настоящей работе мы рассмотрим особенности полимеризации винилацетата в присутствии окислительно-восстановительных систем на основе алкилборанов.

В качестве бороганических соединений были выбраны триэтил-, три-*n*-бутил- и триизобутилборан (ТИББ). Триэтилборан получали обменной реакцией триэтилалюминия с эфиратом трехфтористого бора в алифатических углеводородах, три-*n*-бутилборан – обменной реакцией *n*-бутилмагнийбромида с эфиратом трехфтористого бора в эфире. ТИББ получали присоединением диборана к избытку изобутилена в ТГФ при температуре от -5 до -10°. Все алкилбораны в дальнейшем очищали перегонкой: триэтилборан – в токе инертного газа при атмосферном давлении, а остальные – в вакууме. Индивидуальность и чистоту продуктов контролировали методом ГЖХ на колонках различной полярности (5% SE-30 на хроматоне N-AW DMCS и 5% XE-60 на том же носителе).

Окисление триизобутилборана проводили в запаянных ампулах, продукты реакции анализировали на хроматографе «Цвет-110» (газ-носитель гелий, 30 мл/мин; колонки 5% XE-60 на хроматоне N-AW DMCS и 15% DC-550 на том же носителе; длина колонки 3 м; детектор ионизации в пламени).

Гель-хроматограммы получали на приборе фирмы «Waters», колонка со стирогелем, растворитель метилэтилкетон (1 мл/мин), детектор — рефрактометр.

Применение алкилборанов (триэтил- и три-*n*-бутилборанов) в сочетании с кислородом и перекисными соединениями для инициирования полимеризации винилацетата отмечается не только в патентах, но и в обзорах [6]. Однако до настоящего времени не высказывались четкие представления о механизме процесса, характере инициирующих радикалов, влиянии концентрации компонентов инициирующей системы на кинетику полимеризации и характеристики образующегося ПВА. Нами получены дополн-

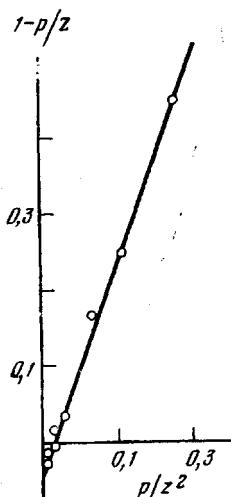


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость Файнемана - Росса для определения констант сополимеризации винилацетата и акрилонитрила:

p — отношение числа звеньев винилацетата к числу звеньев акрилонитрила в сополимере, z — отношение мольной концентрации винилацетата к мольной концентрации акрилонитрила в мономерной смеси

Рис. 2. Гель-хроматограммы ПВА, полученные при конверсии мономера 40 (а) и 80% (б) для исходного (сплошные линии) и реацетилированного ПВА (штриховые)

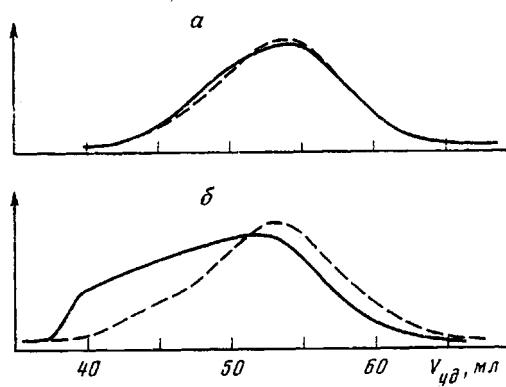


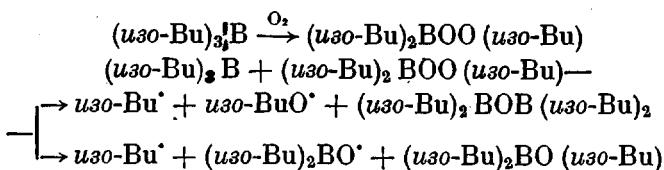
Рис. 2

нительные данные, подтверждающие свободнорадикальный механизм полимеризации винилацетата инициированной системой триалкилборан — кислород: ингибирующее влияние типичных акцепторов радикалов, снижение молекулярной массы ПВА и образование галогенсодержащих продуктов в присутствии хлороформа или четыреххлористого углерода, совпадение констант сополимеризации винилацетата (M_1) с акрилонитрилом, рассчитанных по методу Файнемана - Росса (рис. 1), с известными из литературы [7] для свободнорадикальной сополимеризации ($r_1=0,03$, $r_2=-2,7$).

Учитывая, что природа образующихся при взаимодействии алкилборана с окислителем радикалов, способных инициировать полимеризацию, однозначно не установлена, нами был изучен состав продуктов реакции ТИББ с кислородом, гидроперекисью третичного бутила (ГПТБ) и перекисью третичного бутила (ПТБ) в среде хлороформа и четыреххлористого углерода. В случае ПТБ даже при продолжительном контакте (100 час при 20°) образуются только следы продуктов взаимодействия, что согласуется с известными ранее данными для три-*n*-бутилборана [8]. Нами было также установлено, что ТИББ окисляется кислородом значительно медленнее, чем три-*n*-бутилборан.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что в системе ТИББ — кислород в хлороформе образуются изобутильные и изобутилоксильные радикалы (изобутан, изобутиловый спирт, формальдегид образуются в ре-

зультате превращений этих радикалов) по следующей схеме:



Система ТИББ — ГПТБ в хлороформе генерирует изобутильные и трет-бутоксильные радикалы (образуются изобутан, трет-бутиловый спирт и в малых количествах метан и ацетон как продукты фрагментации). В четыреххлористом углероде наряду с изобутилхлоридом образуются значи-

Таблица 1
Продукты взаимодействия ТИББ с окислителями
(моль/моль изобутана)

Продукт реакции	Содержание продукта взаимодействия ТИББ с			
	кислородом *	ГПТБ *	ГПТБ **	ПТВ
Формальдегид	0,083	—	—	—
Метан	—	0,014	Нет	—
Изобутан	1	1	1	1
Ацетон	—	0,012	0,02	0,01
Изобутиловый спирт	1,47	—	—	Нет
Трет-бутиловый спирт	—	2,48	4,39	2,66
Хлороформ	—	—	0,03	—
Изобутилхлорид	—	—	1,67	—

* В хлороформе.

** В четыреххлористом углероде.

тельные количества изобутана. По-видимому, изобутан образуется в результате отрыва атома водорода изобутильными радикалами от бороганического соединения

$\text{изо-Bu}^\cdot + (\text{изо-Bu})_2\text{BCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_{10} + (\text{изо-Bu})_2\text{BCHCH}(\text{CH}_3)_2$
Образование в этом случае также малых количеств хлороформа можно объяснить аналогичной реакцией отрыва водорода, в которой вместо алкильного участвует трихлорметильный радикал.

Таким образом, полученные данные позволяют предполагать, что при использовании системы на основе алкилборанов инициирование осуществляется как алкильными, так и алcoxильными радикалами. Кроме того, при полимеризации с участием алкилборанов следует считаться с участием бороганических соединений в реакциях передачи цепи за счет взаимодействия их с активными растущими радикалами.

Нами было показано, что бороганическое соединение — активный передатчик цепи при полимеризации винилацетата. Ниже приведены значения характеристической вязкости и молекулярных масс образцов ПВА, полученных полимеризацией винилацетата при различных концентрациях триэтилборана и одинаковых количествах окислителя — кислорода ($T = 20^\circ$).

Концентрация триэтилборана с $\cdot 10^3$, моль/моль винилацетата	9	18	28	37	46
[η], дл/г	1,13	0,99	0,77	0,61	0,53
$M \cdot 10^{-3}$	300	250	195	155	133

Видно, что с увеличением концентрации бороганического соединения молекулярная масса образующегося ПВА уменьшается, а так как скорость полимеризации при одинаковых количествах кислорода была одна-

ковой, уменьшение молекулярной массы ПВА однозначно свидетельствует о протекании реакции передачи цепи на алкилборан.

При радикальной полимеризации молекулярная масса образующегося полимера зависит от условий полимеризации и глубины превращения мономера в полимер. В случае полимеризации винилацетата, инициированной окислительно-восстановительными системами на основе алкилборанов, это влияние особенно велико вследствие протекания процессов передачи цепи на мономер, полимер и, как указывалось выше, на компоненты инициирующей системы. Первым необходимым условием получе-

Таблица 2

Характеристическая вязкость и молекулярная масса образцов ПВА, полученных при полимеризации винилацетата в присутствии триизобутилборана и кислорода при 20° и выделенных при разной конверсии

Конверсия мономера в полимер, вес. %	$[\eta]$, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$	K	$[\eta]$, дл/г	$M \cdot 10^{-3}$
	исходный ПВА			реацетилированный ПВА	
13	1,58	485	0,03	1,54	470
40	1,90	635	0,04	1,85	615
80 *	2,80	1110	1,11	1,67	525
82 **	1,63	510	0,73	1,12	295

* Полимеризация проводилась в условиях отвода тепла.

** В квазиадиабатических условиях.

ния высокомолекулярного ПВА в исследованном нами случае является использование минимальных количеств инициатора. В присутствии систем на основе триэтил-, три-*n*-бутил- и триизобутилборана в сочетании с кислородом полимеризация винилацетата эффективно протекает при мольном соотношении алкилборан: винилацетат 1:10 000 и даже меньше. В присутствии триэтил- и три-*n*-бутилборана в аналогичных условиях образуется ПВА с близкими молекулярными характеристиками.

Ниже приведены данные по характеристической вязкости и коэффициентам разветвленности K для ПВА, полученного при полимеризации винилацетата в присутствии различных бороганических соединений и кислорода.

Бороганическое соединение	$(C_2H_5)_3B$	$(n-C_4H_9)_3B$	$(изо-C_4H_9)_3B$
$[\eta]$ (дл/г) ПВА исходного	1,58	1,68	1,90
реацетилированного	1,55	1,65	1,85
K	0,03	0,03	0,04

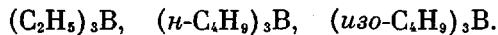
С точки зрения получения больших, предельных превращений при использовании низких концентраций инициатора наиболее эффективным оказывается ТИББ. Кроме того, в присутствии ТИББ образуется ПВА с большей молекулярной массой. Такое отличие в поведении три-*n*-бутил- и триизобутилборана, по-видимому, объясняется различной склонностью этих бороганических соединений к окислению кислородом, что упоминалось нами ранее.

Характерное для радикальной полимеризации винилацетата влияние температуры на молекулярную массу образующегося полимера можно выявить, проводя процесс в квазиадиабатических условиях — без отвода тепла (табл. 2).

С увеличением степени превращения мономера в полимер вследствие изменения констант скорости элементарных реакций под действием резко возрастающей вязкости молекулярная масса ПВА увеличивается. Влияние вязкости усугубляется двумя факторами: относительно низкой температур-

рой полимеризации и высокой молекулярной массой образующегося полимера. На глубоких стадиях ощущимой становится передача цепи на полимер, приводящая к повышению степени разветвленности макромолекул ПВА. Одновременно существенные изменения претерпевает ММР как исходного, так и реацетилированного полимера (рис. 2). Однако даже при конверсии винилацетата 80% молекулярная масса как у исходного, так и у реацетилированного ПВА выше, чем у образцов, полученных при полимеризации винилацетата, инициированной *трист-ацетилацетонатом трехвалентного марганца* [9].

При полимеризации винилацетата в присутствии алкилборанов наблюдается одна необычная особенность: структурирование полимеризующейся массы с образованием гелей. Оно наблюдается уже при конверсиях 30—40 вес. %, т. е. когда содержание мономера еще велико. Чем больше в полимеризующейся массе бороганического соединения, тем легче происходит структурирование. Структурирующее действие различных бороганических соединений убывает в ряду



Структурирование полимеризата возможно и после завершения реакции полимеризации, для этого достаточно повысить температуру реакционной массы до 50°. Гели, полученные при повышенной температуре и большом содержании алкилборана, устойчивы и не разрушаются под действием ацетона, насыщенного воздухом, а полученные в процессе полимеризации винилацетата при низкой температуре и в присутствии небольшого количества алкилборана, разрушаются под действием такого растворителя. Разрушаемость гелей позволяет предположить, что поперечные связи в них носят характер связей C—B—C или C—B—O, которые легко разрушаются кислородом.

Таким образом, на основании приведенных экспериментальных данных можно заключить, что свободнорадикальная полимеризация винилацетата, инициированная системами на основе алкилборанов, проявляет некоторые особенности: ярко выраженную склонность алкилборанов к участию в реакции передачи цепи, образование ПВА высокой молекулярной массы с малой степенью разветвленности, самоструктурирование полимеризационных систем. Использование инициирующих систем на основе алкилборанов для полимеризации винилацетата может представлять практический интерес.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
1 X 1979

Литература

1. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1965, стр. 267.
2. Х. Савада, Термодинамика полимеризации, «Наука», 1979.
3. D. J. Stein, Makromolek. Chem., 76, 170, 1964.
4. А. Я. Сорокин, В. А. Кузнецова, Т. Д. Корнева, Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, Т. И. Перлова, М. Э. Розенберг, Авт. свид. 507590, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 11.
5. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., A13, 1018, 1971.
6. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973, стр. 310.
7. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 161.
8. Г. А. Разуваев, М. А. Лопатин, В. А. Додонов, Ж. общ. химии, 48, 2494, 1978.
9. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Г. М. Евстафьев, Сб. Полимеры на основе винилацетата, под ред. М. Э. Розенberга, ОНПО «Пластполимер», 1978, стр. 45.

POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE INITIATED
BY THE SYSTEMS: ALKYLBORANE/OXIDIZER

Ivanchev S. S., Shumnyi L. V., Konovalenko V. V.

S u m m a r y

The polymerization of vinyl acetate initiated by radicals formed during the oxidation of triethyl, tri-*n*-butyl and tri-*iso*-butyl boranes has been studied. It has been shown in model conditions that the oxidation of alkylboranes by oxygen and *tert*-butyl hydroperoxide is accompanied by the formation of alkyl and alkoxyradicals. It has been found that polyvinylacetate formed has a high molecular mass and low degree of branching towards the acetyl residue. The phenomenon of the self-structurization of the reaction mixtures vinyl acetate/polyvinylacetate during the polymerization in bulk in the presence of initiating systems described above was found.
