

УДК 541.(64+515):542.952

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ o-КАРБОРАНИЛМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ В БЕНЗОЛЕ

*Иванчев С.С., Корнева Т.Д., Зайцева И.В.,
Агницева Т.Г., Домарёва Н.М., Уткина О.Г.,
Коноваленко В.В.*

Изучена кинетика полимеризации *o*-карборанилметилметакрилата в бензоле в присутствии инициатора радикального типа динитрила азо-бисизомасляной кислоты. Выявлены особенности полимеризации *o*-карборанилметилметакрилата, определены порядки реакции полимеризации по мономеру и инициатору, найдены условия получения высокомолекулярного поли-*o*-карборанилметилметакрилата. Методами светорассеяния и совмещенного дифференциально-термического анализа определены молекулярные характеристики полимеров и проведена оценка их тепло- и термостойкости.

Ранее неоднократно предпринимались попытки получения высокомолекулярных карбоцепных полимеров из карборансодержащих виниловых соединений методами ионной и радикальной полимеризации. В случае ионной полимеризации в присутствии фениллития удавалось получать более высокомолекулярные полимеры [1], однако их ММ не превышала 140 000.

Трудности радикальной полимеризации карборановых мономеров связаны с высокой электроотрицательностью и стерическими особенностями карборановых заместителей. По этой причине винилкарборан не полимеризуется под действием инициаторов радикальной полимеризации, а изо-пропенилкарборан способен образовывать только тримеры, и то в присутствии равных по массе количеств инициатора [2].

Легче полимеризуются мономеры, где карборановое ядро находится на значительном удалении от двойной связи. Например, при полимеризации карборанилметакрилата и карборанилметилметакрилата получены продукты, ММ которых достигала 5000 [3, 4].

Анализ структуры молекулы *o*-карборанилметилметакрилата (КММА) с учетом размера карборанового ядра, его удаленности от двойной связи, оценка реакционной способности соединения при сополимеризации со стиrolом и этиленом дают основание полагать, что путем радикальной полимеризации акриловых эфиров карборанилкарбинола можно получать более высокомолекулярные продукты, чем было отмечено ранее [4].

С целью проверки данного предположения нами изучена кинетика полимеризации КММА в растворе, рассмотрено влияние условий полимеризации на ММ полимеров и проведена оценка некоторых их свойств.

Кинетику полимеризации изучали в бензоле в интервале концентраций мономера 0,2–1,54 моль/л, в присутствии 0,1–0,03 моль/л ДАК при 70°. При этом применяли дилатометрический метод, предварительно определив значение коэффициента контракции, равное 0,1528. Интервал концентраций мономера обусловлен ограниченной растворимостью его в бензоле.

Полимер выделяли разбавлением бензольных растворов этиловым или метиловым спиртом с последующим высыпанием в гептан. Переосаждение повторяли многократно. О полноте очистки от непрореагированного мономера судили по постоянству интенсивности полосы поглощения в области 2600 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям В–Н связи.

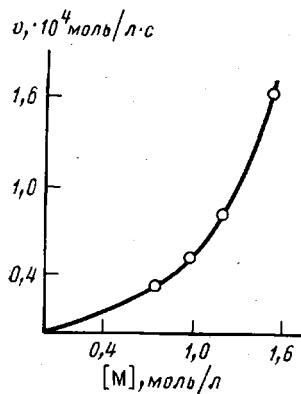


Рис. 1

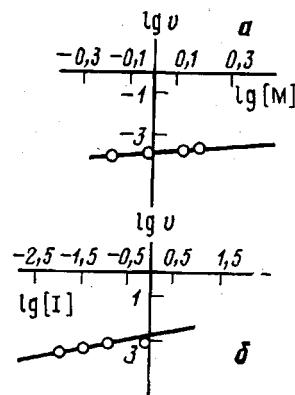


Рис. 2

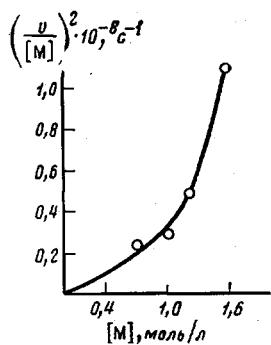


Рис. 3

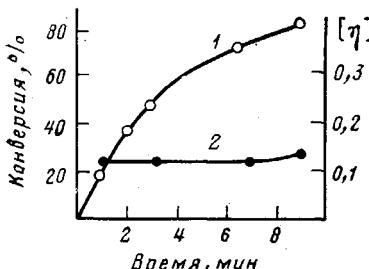


Рис. 4

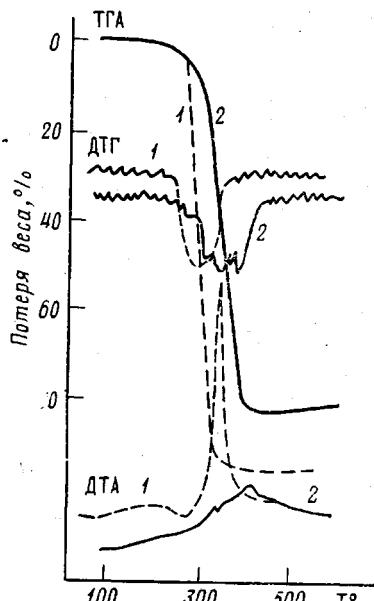


Рис. 5

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера в растворе

Рис. 2. Зависимости $\lg v$ от $\lg [M]$ (а) и $\lg [I]$ (б)

Рис. 3. Зависимость относительной скорости инициирования от концентрации КММА в бензоле

Рис. 4. Зависимость степени превращения (1) и характеристической вязкости (2) от времени полимеризации

Рис. 5. Кривые совмещенного термического анализа ПММА (1) и ПКММА (2)

Для определения ММ полимеров методом светорассеяния использовали фотометр «Sofica» модели 42000, отградированный по бензолу; растворителем служил этиловый спирт, инкремент показателя преломления, измеренный на рефрактометре ИРС-23, составлял $0,196 \text{ см}^3/\text{г}$. Характеристическую вязкость полимера определяли в вискозиметре Уббелоде в толуоле при 30° . Совмещенный термический анализ (ДТА и ТГА) проводили на дериватографе модели 3428 МОМ при скорости нагревания образца $5 \text{ град}/\text{мин}$.

Полимеризация КММА характеризуется резко выраженной зависимостью начальной скорости от концентрации мономера (рис. 1). Значения порядков реакции по мономеру и инициатору оказались равными 1,28

и 0,44 соответственно (рис. 2). Энергия активации процесса 73,2 кДж/моль. При этом относительная скорость инициирования, как видно из рис. 3, не является постоянной величиной, а зависит от концентрации мономера в растворе.

Подобный характер зависимости для виниловых мономеров, как показано в работе [5], часто обнаруживается в области малых концентраций мономеров и определяется тем, что не все первичные радикалы в этих условиях присоединяются к молекулам мономера. Часть из них вступает в другие реакции и в первую очередь в реакцию с полимерными радикалами, вызывая обрыв цепей. С позиций неполного инициирования в данном случае легко объяснить наблюдаемое завышение порядка реакции полимеризации по мономеру и занижение по инициатору.

Предлагаемый механизм полимеризации КММА с учетом неполного инициирования и обрыва цепей на первичных радикалах подтверждается характером изменения ММ поли-*o*-карборанилметилметакрилата (ПКММА) с изменением концентрации мономера (таблица). Надо полагать, что с увеличением концентрации мономера доля растущих макрорадикалов, обрывающихся на первичных радикалах инициатора, снижается, что, как видно из таблицы, приводит к возрастанию ММ полимера. В интервале выбранных концентраций 0,2–1,54 моль/л ММ меняется от 15 000 до 400 000, т. е. увеличение концентрации КММА в 7 раз приводит к увеличению ММ полимера более чем в 25 раз. На фоне этих данных влияние концентрации инициатора [I] на величину ММ выражено намного слабее.

Как показывают экспериментальные результаты, представленные в таблице, при уменьшении [I] на порядок M_w полимера возрастает лишь в 2–2,5 раза.

Таким образом, традиционный прием повышения ММ за счет снижения концентрации инициатора при полимеризации КММА в растворе не эффективен. Варьируя концентрацию мономера в растворе, можно получать полимеры с ММ значительно более высокими, чем было показано ранее.

Как следует из рис. 4, ММ полимера, оцениваемая по величине характеристической вязкости, остается практически постоянной на всем протяжении процесса до полного расходования мономера. При этом гель-эффект, столь характерный при полимеризации эфиров метакриловой кислоты, отсутствует.

ПКММА с $M_w=4 \cdot 10^5$ представляет собой белое порошкообразное вещество, хорошо растворимое в спирте, ацетоне, ароматических растворителях. Полимер при нагревании не размягчается, на воздухе начинает интенсивно разлагаться при 270°, не переходя в вязкотекучее состояние. По данным совмещенного термического анализа температура начала его разложения соответствует 200°, что довольно близко к температуре начала разложения ПММА – аналога ПКММА, но не содержащего карборанового фрагмента. Как видно из рис. 5, во всей области измеренных температур (до 500° включительно) в ПКММА фазовых переходов и значительных экзотермических эффектов не наблюдается в отличие от ПММА, разложение которого сопровождается большим экзотермическим эффектом с максимумом в области 340°, что, как известно, связывают с выделением мономера – ММА.

Условия получения, вязкость и ММ полимеров

[КММА]	[I]			$M_w \cdot 10^{-3}$	[КММА]	[I]			$M_w \cdot 10^{-3}$
моль/л		T°	[η]		моль/л		T°	[η]	
0,22	0,01	70	0,01	15	0,65	0,1	70	0,04	22
0,32	0,01	70	0,04	22	0,72	0,01	70	0,125	100
0,55	0,01	70	0,06	50	0,99	0,01	70	0,187	120
0,65	0,01	70	0,08	75	1,54	0,01	70	0,270	400
0,65	0,03	70	0,06	25					

Различия в характере разложения исследуемых полимеров указывают на то, что присутствие карборанового фрагмента в макроцепи приводит к существенному повышению теплостойкости материала и практически не влияет на его термостойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Heying T. L.* Progress in Boron Chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1970, v. 2, p. 119.
2. Химия и технология высокомолекулярных соединений/Под ред. Бондаря В. В. М.: ВИНИТИ, 1976, т. 8, с. 158.
3. *Creen I., Mayes N.* Пат. 3269992 (США).—Опубл. в РЖХим, 1968, 15C262П.
4. *Жигач А. Ф., Чикишев Ю. Г., Сирягская В. Н., Сосин С. Л., Коршак В. В.* Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 10, с. 771.
5. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 37.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19.III.1984

FEATURES OF RADICAL POLYMERIZATION OF *o*-CARBORANYLMETHYL METHACRYLATE IN BENZENE SOLUTION

*Ivanchev S. S., Korneva T. D., Zaitseva I. V.,
Agnivtseva T. G., Domareva N. M., Utkina O. G.,
Konovalenko V. V.*

Summary

The kinetics of polymerization of *o*-carboranylmethyl methacrylate in benzene in the presence of the initiator of radical type — dinitrile of azo-bis-isobutyric acid — has been studied. The features of this process were studied the orders of the reaction towards monomer and initiator were determined, the conditions of formation of high-molecular poly-*o*-carboranylmethyl methacrylate were found. The molecular characteristics of polymers were determined and their heat- and thermostability was evaluated using light scattering and DTA methods.