

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЙ
ПЕРОКСИД — БОРАЛКИЛ**

Разуваев Г. А., Додонов В. А., Аксенова И. Н.

Ранее были предложены в качестве высокоэффективных инициаторов радикальной полимеризации виниловых мономеров системы, состоящие из элементоорганических пероксидов (ЭОП) групп IV–V и алкилов бора. Указанные композиции позволяют проводить процесс с высокими скоростями, до глубоких конверсий, в широком диапазоне температур (от -50 до 60°), способствуют образованию полимеров с улучшенными свойствами [1, 2]. Установлено, что ни ЭОП, ни боралкил, взятые в отдельности, не полимеризуют мономеры винилового ряда. Генерирование свободных радикалов осуществляется только в среде мономера [2]. Предполагается [3, 4], что за стадию инициирования ответствен тройной комплекс (ЭОП — боралкил — мономер), где мономер выступает в качестве третьего и необходимого компонента и может оказывать значительное влияние на скорость и глубину полимеризации. Характерной особенностью изучаемых систем является их избирательность по отношению к мономеру. Они чрезвычайно активны по отношению к метилакрилату, хорошо полимеризуют винилацетат и ВХ, менее активны по отношению к ММА и практически инертны к стиролу [2].

В связи с этим представляло интерес изучить полимеризацию ряда виниловых мономеров под действием систем ЭОП — боралкил. Исследования в этом направлении проводились ранее только для ВХ [2, 5]. В настоящем сообщении приводятся данные по полимеризации ММА, инициированной композициями на основе ЭОП и алкилов бора. ММА, в отличие от ВХ, способен образовывать комплексы как с ЭОП [6], так и с алкилами бора [7]. Поэтому в данной работе изучено влияние строения ЭОП в сочетании с три-*n*-бутилбором (**I**) и три-*изо*-бутилбором (**II**) на скорость и глубину конверсии при полимеризации ММА. Параллельно проводились опыты по исследованию инициирующей способности композиций, включающей органический аналог выбранных ЭОП — пероксид третичного бутила (**III**) и указанные выше алкилы бора. Известно, что пероксид **III** не способен сам по себе вызывать полимеризацию виниловых мономеров при низких температурах. Для сравнения исследовали полимеризацию ММА, инициированную другим органическим пероксидом — дициклогексилпероксидикарбонатом (**IV**), который, в отличие от **III**, способен полимеризовать ММА при 20° , а также влияние добавок алкилов бора на инициирующую активность этого пероксида.

ММА очищали от ингибитора 10%-ным раствором щелочи, промывали водой до нейтральной реакции, сушили хлоридом кальция и разгоняли при пониженном давлении, собирая фракцию с т. кип. $25^\circ/22$ мм; n_D^{20} 1,4146; d_4^{20} 0,9360 г/см³. Органические растворители (гексан, бензол, метанол) очищали по общепринятым методикам [8]. Использованные в работе пероксиды **III**, *трет*-бутилперокситетрафенилсульфур (V), *трет*-бутилперокситрифенилолово (VI), *трет*-бутилперокситриэтилгерманий (VII), *трет*-бутилперокситриметилкремний (VIII), *трет*-бутилпероксидиметилфенилкремний (IX), *трет*-бутилпероксидиметилвинилкремний (X) синтезировали по методикам [9–13]. Пероксиды анализировали йодометрически. Боралкилы получали по методу [14]. Полимеризацию проводили при 20° . В ампулу помещали пероксид (концентрация $2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль мономера) и расчетное количество ММА. Содержимое ампулы дегазировали неоднократным перемораживанием в вакууме, затем добавляли 0,3 мл гексанового раствора боралкила из расчета $8 \cdot 10^{-3}$ моль/моль мономера. Ампулу перепаивали и помещали в термостат. Конверсию оценивали дилатометрическим методом до 10%-ного превращения и весовым — на глубоких стадиях. Характеристическую вязкость ПММА определяли с помощью вискозиметра Уббелеоде при 30° в бензole. Молекулярную массу полимера рассчитывали по формуле [15] $[\eta] = 5,2 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,76}$.

Проведены сравнительные кинетические исследования полимеризации MMA, инициированной соединениями I и II в сочетании с ЭОП: V, VI, VII, VIII (рис. 1, а). Использованные в работе ЭОП устойчивы в условиях эксперимента [16]. Из рис. 1, а видно, что активность изучаемых систем в зависимости от выбранных ЭОП изменяется в ряду V>VI>VII>>VIII. Аналогичная зависимость наблюдается и при полимеризации BX на указанных системах [5].

Проведена оценка инициирующей активности производных пероксида VIII: IX и X (рис. 1, а). Замена метильной группы у атома кремния на фенильную или винильную незначительно увеличивает активность кремнийорганического пероксида в сочетании с боралкилом при полимеризации MMA. Использование этих пероксидов в композиции с соединением

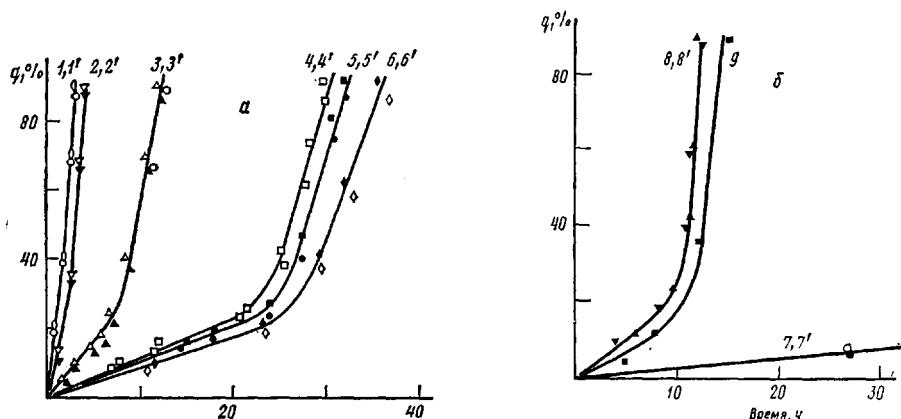


Рис. 1. Зависимости конверсии q от времени полимеризации MMA, инициированной соединениями I ($I'-8'$) или II ($1-8$) в сочетании с ЭОП (а) и органическими пероксидами (б). Пероксиды: 1, 1' – V; 2, 2' – VI; 3, 3' – VII; 4, 4' – IX; 5, 5' – X; 6, 6' – VIII; 7, 7' – III; 8, 8' – IV; 9 – IV без боралкила

II при полимеризации BX позволяет проводить процесс до глубоких конверсий за времена, близкие к незамещенному кремнийорганическому пероксиду (90% за 5–6 ч). Однако при замене соединения II на I полимеризация BX протекает с высокими начальными скоростями, но характеризуется практически полным прекращением процесса при конверсиях 40% для пероксида X и 75–80% в случае пероксида IX. Авторы объясняют это полным расходом ЭОП в ходе полимеризации [5].

Таким образом, при полимеризации MMA на системах ЭОП – I, ЭОП – II, в отличие от BX, природа гетероатома пероксида является главным фактором, определяющим инициирующую способность таких композиций.

Выше указывалось, что пероксид III, органический аналог выбранных ЭОП, не способен вызывать полимеризацию виниловых мономеров при 20°. Пероксид IV, в отличие от III, инициирует полимеризацию MMA при указанной температуре. Процесс идет до глубоких конверсий за 15 ч (рис. 1, б, кривая 9). Представлялось интересным изучить влияние добавок алкилов бора на активность соединений III и IV (рис. 1, б). Видно, что при полимеризации MMA на системе III – боралкил глубина превращения за 50 ч не превышает 10–12%. При использовании в качестве пероксидного сокомпонента IV процесс протекает до глубоких (90%) конверсий, однако инициирующая активность этого пероксида практически не изменяется по сравнению с активностью его в отсутствие алкилов бора. Аналогичный эффект наблюдается и при более высоких температурах (табл. 1). Йодометрическим титрованием было показано, что при 35° в течение 1 ч пероксид IV распадается на 3% в отсутствие и 5%

Таблица 1

Начальная скорость полимеризации MMA, инициированной пероксидом IV в присутствии алкилов бора, при различных температурах

Боралкил	Начальная скорость, моль/л·с ⁻¹ ·10 ³ при T°			
	20	25	30	35
Три- <i>n</i> -пропилбор	0,05	0,09	0,12	0,23
	0,06	0,11	0,14	0,23
	0,05	0,08	0,14	0,23
	0,06	0,11	0,15	0,25

Таблица 2

Значения суммарных энергий активации полимеризации и молекулярных масс ПММА, полученного на системах ЭОП – боралкил, соединения IV и IV в сочетании с алкилами бора при 20°

Пероксид	E _a , кДж/моль		M·10 ⁻⁴	
	I	II	I	II
V	25,6	27,7	41	46
VI	26,0	31,5	42	46
VII	21,0	31,9	55	60
VIII	23,9	32,3	64	64
IX	26,9	31,9	60	60
X	26,0	31,1	60	64
IV	73,1	79,8	200	220
IV без боралкила	82,3	82,3	400	400

в присутствии боралкила. Таким образом, алкилы бора существенно не влияют на распад органических пероксидов III и IV при температурах, значительно ниже температур их распада.

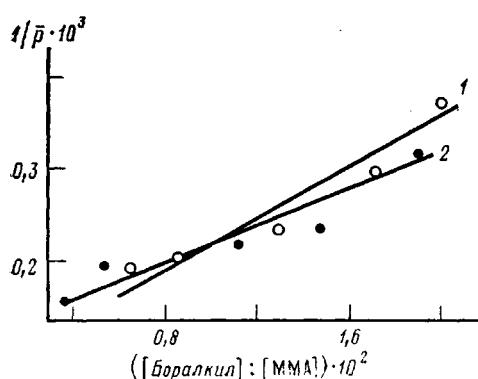


Рис. 2. Определение констант передачи цепи на соединения I (1) и II (2) при полимеризации MMA, инициированной пероксидом IV

При полимеризации ВХ на системах пероксид III – боралкил и пероксид IV – боралкил процесс прекращается при конверсиях, не превышающих 30%, независимо от природы органического пероксида [2].

Для систем ЭОП – боралкил, а также IV в сочетании с соединениями I и II в диапазоне температур 20–45° по уравнению Аррениуса определены значения суммарной энергии активации полимеризации MMA. Данные представлены в табл. 2. Видно, что при инициировании системами ЭОП – боралкил процесс характеризуется более низкими значениями энергий активации (21–32 кДж/

/моль по сравнению с обычным пероксидным инициированием (~82 кДж/моль). Такие низкие значения энергий активации позволяют проводить полимеризацию при низких температурах. Энергия активации для пероксида IV в композиции с соединением I либо II не отличается от таковой в отсутствие бороганического компонента.

Из сопоставления молекулярных масс полимеров (табл. 2), образующихся на системах ЭОП – боралкил, а также пероксида IV в сочетании с алкилами бора можно видеть следующее. В присутствии бороганического компонента образуется полимер с более низкой молекулярной мас-

сой по сравнению с инициированием соединением IV в аналогичных условиях. Это свидетельствует о наличии реакций передачи цепи при полимеризации ММА в присутствии алкилов бора. В литературе отмечается способность боралкилов принимать участие в указанных реакциях [3, 7, 17]. В настоящей работе определены константы передачи цепи на соединения I и II [18]. Они составляют $1,5 \cdot 10^{-2}$ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ соответственно (рис. 2).

Таким образом, композиции, состоящие из ЭОП и алкилов бора, являются эффективными инициаторами низкотемпературной радикальной полимеризации ММА. Боралкилы, наряду с функцией инициирования, выполняют функцию передатчиков цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Додонов В. А., Иванова Ю. А., Разуваев Г. А. А. с. 526165 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1979, № 30, с. 267.
2. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
3. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 113.
4. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 451.
5. Додонов В. А., Семенычева Л. Л., Горшкова М. Б. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 101.
6. Александров Ю. А., Цветков В. Г., Горбатов В. В., Яблокова Н. В. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, № 5, с. 1134.
7. Abuin E., Cornejo J., Lissi E. A. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 11, p. 779.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
9. Milas N. A., Surgenor D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 2, p. 205.
10. Разуваев Г. А., Зиновьева Т. И., Брилкина Т. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 9, с. 2007.
11. Кочешков К. А., Землянский Н. Н. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968. 704 с.
12. Buncel E., Davies A. G. J. Chem. Soc., 1958, № 4, p. 1550.
13. Юрженко Т. И., Литковец А. К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1361.
14. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Киселев В. Г. Журн. общ. химии, 1966, т. 36, № 1, с. 62.
15. Стенли Э. В кн.: Аналитическая химия полимеров Под ред. Клайна Г. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 22.
16. Александров Ю. А. Жидкофазное окисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978. 278 с.
17. Разуваев Г. А., Лопатин М. А., Додонов В. А. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, № 11, с. 2494.
18. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1959, с. 153.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
4.II.1985

УДК 541(64+183):542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С КАТИОНАКТИВНЫМИ МОНОМЕРАМИ-ЭМУЛЬГАТОРАМИ

Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Зубов В. П.,
Малюкова Е. Б., Грицкова И. А., Праведников А. Н.

Исследована эмульсионная полимеризация виниловых мономеров (стирола, хлорпрена, винилацетата), инициированная персульфатом калия или ДАК в присутствии катионактивных поверхностью-активных мономеров, имеющих различную реакционноспособность двойной связи.