

УДК 541(515+49+64)

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТЬ РАСТУЩИХ МАКРОРАДИКАЛОВ КАК ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ СКОРОСТЬ В КООРДИНАЦИОННО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 1993 г. В. А. Додонов, Д. Ф. Гришин, И. Н. Аксенова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

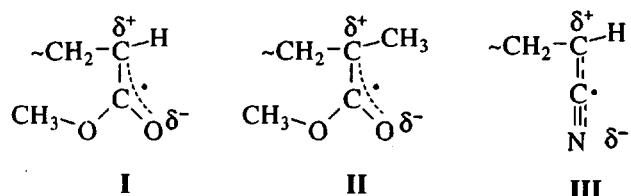
Поступила в редакцию 12.04.93 г.

Триизобутилбор в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, существенно ускоряет полимеризацию метилакрилата, метилметакрилата и акрилонитрила. Увеличение скорости полимеризации связано с повышением электрофильности растущего макрорадикала в результате его координации с бороганическим соединением. Рост цепи происходит в шестичленном реакционном переходном состоянии, включающем аллильный радикал роста, триизобутилбор и мономер по механизму типа переклической реакции.

В серии работ, посвященных полимеризации виниловых мономеров в присутствии низкотемпературных инициирующих систем, содержащих триалкилбор, отмечали избирательную способность таких систем по отношению к выбранным мономерам. Названные инициаторы чрезвычайно активны к метилакрилату (МА), проявляют высокую активность при полимеризации винилацетата и винилхлорида, менее эффективны по отношению к метилметакрилату (ММА), практически инертны к стиролу [1, 2].

Установлено, что триизобутилбор (ТИББ) в присутствии гидрохинона, дифенилолпропана и других ингибиторов резко замедляет радикальную полимеризацию винилацетата и винилхлорида, но ускоряет полимеризацию MMA и акрилонитрила (АН) [3, 4]. Авторы полагают, что ТИББ координируется с растущим полиметилметакрилатным и полиакрилонитрильным радикалами, что приводит к повышению электрофильности последних. Вследствие этого практически не происходит отрыва атома водорода от молекулы ингибитора. Взаимодействие радикала роста с бороганическим соединением подтверждено методом ЭПР [5 - 7].

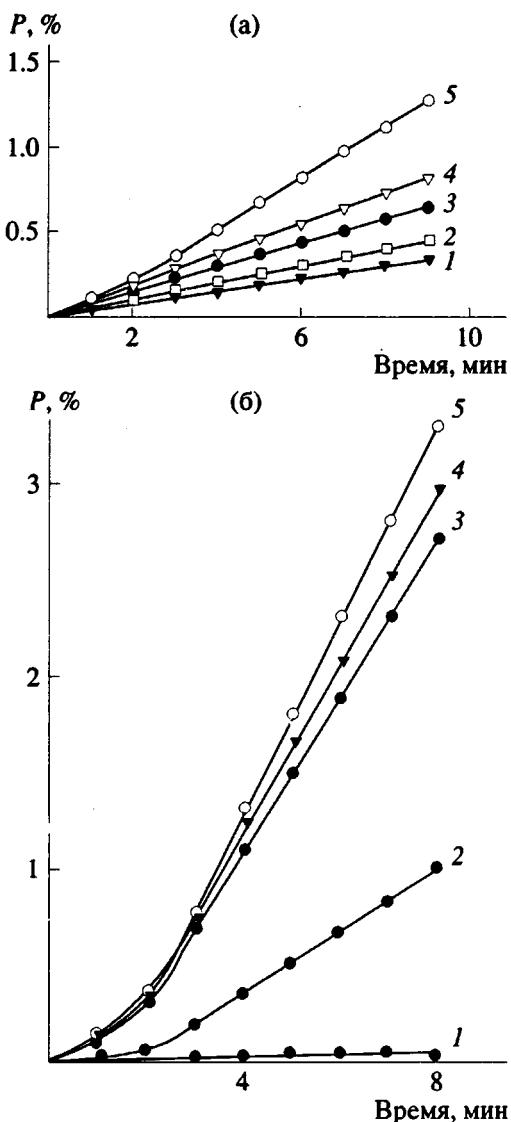
Задача настоящей работы – изучение влияния ТИББ на реакционную способность растущих макрорадикалов, образующихся при полимеризации МА, MMA и АН. Радикалы роста выбранных мономеров являются радикалами аллильного типа (p - π -сопряжение), в которых повышенная электронная плотность трехэлектронной трехцентровой π -связи смешена к атому кислорода или азота.



ТИББ за счет вакантной p -орбитали взаимодействует с радикалами роста I, II, III, повышая их электрофильность. Такие электронодефицитные углеродцентрированные радикалы должны быть чрезвычайно реакционноспособными по отношению к реагентам, которые могут представлять электроны для образования углерод-углеродной связи. В связи с отмеченным естественно допустить, что координированные ТИББ радикалы I, II и III будут отличаться своей электрофильностью. Это должно заметно отразиться на скорости полимеризации.

Мономеры очищали по стандартным методикам [8]. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом при остаточном давлении 1 Па. ТИББ – коммерческий продукт с т. кип. 68.5°C/933 Па.

Введение ТИББ в количествах, соизмеримых с концентрацией ДАК, приводит к повышению скорости полимеризации MMA (рисунок (а)). Увеличение концентрации ТИББ сказывается на скорости процесса. Аналогичные данные получены при исследовании полимеризации MMA в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК). Так, скорость процесса заметно растет с увеличением концентрации ТИББ и составляет 0.78×10^{-4} ; 1.08×10^{-4} и 1.48×10^{-4} моль/(л с) при 0.2 и 0.4 мол. % ТИББ соответственно (концентрация ЦПК 0.1 мол.%).



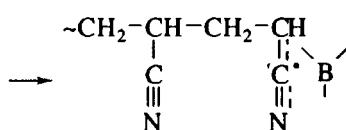
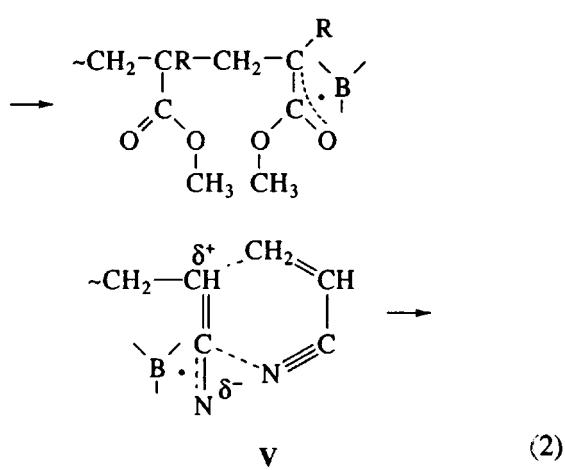
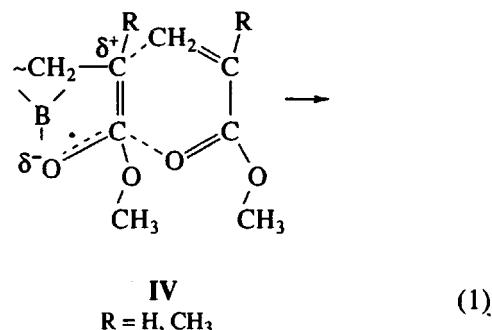
Влияние ТИББ на конверсию при полимеризации ММА (а) и АН (б). 0.1 мол. % ДАК; $T = 313\text{ К}$. (а): [ТИББ] = 0 (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4) и 0.8 мол. % (5); (б): [ТИББ] = 0 (1); 0.5 (2); 1.0 (3); 1.25 (4) и 1.5 мол. % (5).

Полимеризация АН, инициированная ДАК, также ускоряется малыми добавками ТИББ (рисунок (б)), причем скорость процесса синхронно увеличивается с повышением концентрации бороганического соединения.

При введении ТИББ, концентрацию которого изменяли от 8.0×10^{-3} до 0.2×10^{-3} моль/моль мономера, в МА, содержащий в качестве инициатора ДАК, процесс заканчивался уже при размораживании полимеризующейся массы. Вследствие этого снять кинетику полимеризации экспериментально не удалось. Необходимо отметить, что в отсутствие ТИББ скорость полимеризации МА с ДАК при 40°C в массе понижалась с уменьшением концентрации инициатора от 1×10^{-3} до 0.125×10^{-3} моль/моль мономера.

Как известно [9], боралкилы не оказывают катализического действия на распад использованных в настоящей работе инициаторов. Наблюдаемые катализические эффекты, на наш взгляд, обусловлены изменением строения растущего радикального центра макроцепи в присутствии триалкилбора. Атом бора ТИББ координируется с макрорадикалами I - III, повышая их электрофильность, и одновременно ориентирует молекулу мономера. Переходные состояния IV, V, включающие аллильный радикал роста, бороганическое соединение и мономер, представляют собой диеновую систему и способствуют протеканию процесса по механизму типа перициклической реакции. При этом сохраняется принцип хюкелевской орбитальной симметрии с общим числом $(4n + 2)$ π -электронов.

Атом бора, удерживая в своей координационной сфере растущий макрорадикал, оттягивает электронную плотность на себя и, тем самым локализуя углерод-углеродную π -связь, способствует образованию энергетически выгодной шестиэлектронной системы, а также содействует ориентации реакционных центров.



Механизм образования восьмичлененного циклического комплекса был предложен Кабановым

для объяснения увеличения константы скорости роста при полимеризации ММА в присутствии высоких концентраций серной кислоты и кислот Льюиса [10, 11] и особенностей сополимеризации некоторых акриловых мономеров [12, 13]. Предложенный нами путь роста макроцепи наиболее выгоден с точки зрения как термодинамики, так и стерических препятствий. При этом одна молекула боралкила может участвовать в последовательном ряду актов роста, постоянно удерживая растущий радикал и встречая новую молекулу мономера. Такой радикальный путь образования макроцепи с участием бороганического соединения или других координационно-ненасыщенных элементоорганических соединений и кислот Льюиса служит основанием для введения термина "координационно-радикальная полимеризация", предложенного ранее в монографии [11], поскольку взятые в настоящей работе концентрации ТИББ составляют тысячные доли процента по отношению к мономеру.

Предложенный координационно-радикальный механизм стадии роста макроцепи через переходные состояния IV и V согласуется с наблюдаемыми ранее необычными фактами отсутствия какого-либо ингибирующего действия при полимеризации 10%-ного, а также ненасыщенного растворов гидрохинона в MMA [3, 4].

Основываясь на координационно-радикальном механизме образования макроцепи, можно объяснить обнаруженные ранее специфичность виниловых мономеров при полимеризации их в присутствии элементоорганических пероксидов и боралкилов [1] и роль малых добавок MMA, соизмеримых с концентрацией инициа-

тора, при полимеризации винилацетата, винилхлорида и МА [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
2. Додонов В.А. Металлоорганические соединения и радикалы. М.: Наука, 1985. С. 40.
3. Додонов В.А., Аксенова И.Н., Забурдяева С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 34.
4. Додонов В.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 137.
5. Додонов В.А., Чиняева О.Ю., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 470.
6. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 2. С. 395.
7. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.Ю., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 33.
8. Аналитическая химия полимеров. М.: Мир, 1966.
9. Додонов В.А., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 422.
10. Кабанов В.А. // Intern. Symp. on Makromol. Chem. IUPAC, Budapest, 1969. Р. 435.
11. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. С. 110.
12. Смирнова Л.А., Князева Т.Е., Семчиков Ю.Д., Модева Ш.И., Егорочкин А.Н., Калинина Г.С., Лютин Е.Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2137.
13. Булгакова С.А., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Модева Ш.И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 691.

Electrophilicity of Propagating Macroradicals as a Rate-Determining Factor in Coordination-Radical Polymerization of Acrylic Monomers

V. A. Dodonov, D. F. Grishin, and I. N. Aksanova

Lobachevskii State University of Nizhnii Novgorod, Pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract – Triisobutylboron, in an amount commensurable with the concentration of the initiator, significantly accelerates the polymerization of methyl acrylate, methyl methacrylate, and acrylonitrile. The increase in polymerization rate is due to increased electrophilicity of the growing macroradical coordinated with the organoboron compound. Chain propagation involves a six-membered-ring transition state incorporating an allylic propagating radical, triisobutylboron, and a monomer; it occurs via mechanism of the pericyclic reaction