

УДК 541.64:542.952:547.565.2

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATORAХ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОХИНОНА

© 1993 г. В. А. Додонов, Д. Ф. Гришин

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

Поступила в редакцию 27.05.92 г.

Гидрохинон, традиционно используемый в качестве ингибитора радикальной полимеризации, оказывает ускоряющее действие на полимеризацию метилметакрилата, акрилонитрила, метилакрилата, метакриловой кислоты в присутствии инициирующей системы триизобутилбор + ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульма и ингибирует полимеризацию винилацетата и винилхлорида в аналогичных условиях. Оценено влияние компонентов бинарного элементоорганического инициатора на скорость полимеризации.

Гидрохинон эффективно ингибирует радикальную полимеризацию виниловых мономеров в случае пероксидов и азосоединений как инициаторов [1]. Существенная роль в механизме ингибирования радикальной полимеризации различными фенолами отводится кислороду [2]. В присутствии некоторых протонных и аprotонных кислот ингибирующее действие гидрохинона и ряда фенолов проявляется в меньшей степени [3].

Представлялось интересным изучить влияние гидрохинона на радикальную полимеризацию некоторых виниловых мономеров при инициировании системами: триизобутилбор + ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульма (I) и триизобутилбор + дациклогексилпероксидкарбонат (II).

Низкотемпературная система I способна инициировать гомо- [4] и сополимеризацию [5 - 7] виниловых мономеров в диапазоне температур  $-40 \dots +60^\circ\text{C}$  с высокими скоростями и конверсией, близкой к 100%. Элементоорганический инициатор весьма избирателен по отношению к мономеру: эффективно полимеризует винилацетат и винилхлорид, менее активен по отношению к метилметакрилату (ММА) [8] и практически инертен к стиролу [4]. Указанная система способна регулировать состав сополимеров, содержащих стирол [5], акрилонитрил [6] и винилиденхлорид [7]. Инициатор II также оказывает влияние на зависимость состава сополимера MMA – стирол от состава мономерной смеси [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры очищали по стандартным методикам [9]. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически при остаточном давлении

1 Па. Гидрохинон очищали возгонкой при пониженном давлении. Ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульму получали по методике [10]; содержание активного кислорода – 99% от теоретического. Триизобутилбор – коммерческий продукт,  $T_{\text{кип}} = 68.5^\circ\text{C} / 933$  Па.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из таблицы видно, что малые количества гидрохинона эффективно ингибируют полимеризацию винилацетата вплоть до полной ее остановки при 1%-ном содержании гидрохинона. Гидрохинон также существенно уменьшает скорость полимеризации винилхлорида.

Таблица 1. Влияние гидрохинона на конверсию и скорость полимеризации некоторых виниловых мономеров на инициаторе I. (Концентрация триизобутилбора  $2 \times 10^{-3}$ , ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульмы  $5 \times 10^{-4}$  моль/моль мономера,  $T = 293$  К)

Мономер	Содержание гидрохинона, мол. %	$v \times 10^3$ , моль л $^{-1}$ с $^{-1}$	Конверсия (%) за 300 с
ММА	0	1.28	4.1
	0.5	1.49	5.0
	1.0	1.67	5.5
Акрилонитрил	0	4.50	6.1
	0.5	6.10	8.1
	1.0	7.70	11.4
Винилацетат	0	9.80	14.0
	0.1	4.30	5.8
	1.0	<0.05	<0.01

лимеризации винилхлорида на инициаторе I, однако полностью ингибировать процесс полимеризации винилхлорида не удается вследствие низкой растворимости гидрохинона в иономере (менее 0.5% при 308 К).

В отличие от винилацетата и винилхлорида при полимеризации на системе I MMA и акрилонитрила, а также метилакрилата и акриловой кислоты добавки гидрохинона не только не ингибируют процесс, но и, напротив, ускоряют его. Так, в случае акрилонитрила (табл. 1) скорость полимеризации увеличивается почти в 2 раза при введении 1% гидрохинона. Для всех перечисленных выше акрилатов в присутствии гидрохинона на 10 - 12 ч конверсия составляет 80% и выше.

На рис. 1 представлены начальные участки кинетических кривых при полимеризации MMA в присутствии инициатора II (кривая 1) и дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) – типичного пероксидного инициатора (кривая 2). Как следует из представленных данных, введение 1% гидрохинона в полимеризационную массу в присутствии системы II незначительно снижает скорость полимеризации. Такое же количество гидрохинона при полимеризации MMA на ЦПК как инициаторе приводит к резкому падению скорости на начальных участках (кривая 4).

Необычное влияние гидрохинона на полимеризацию выбранных мономеров обусловлено элементоорганическими соединениями, входящими в состав инициаторов I и II.

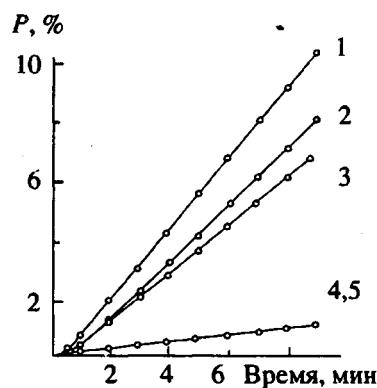
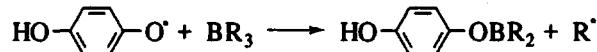


Рис. 1. Влияние гидрохинона и элементоорганических добавок на полимеризацию MMA в присутствии ЦПК как инициатора (0.1 мол. % к MMA), T = 333 K. Добавки (мол. % к MMA): 1 – триизобутилбор (0.35); 2 – без добавок; 3 – гидрохинон (1.0) + триизобутилбор (0.35); 4 – гидрохинон (1.0); 5 – гидрохинон (1.0) + дитрет-бутилперокситрифенилсульма (0.1).

Согласно наиболее распространенной точке зрения [1], ингибирующее действие гидрохинона основано на легком отрыве радикалом атома водорода от молекулы гидрохинона с образованием феноксильного радикала. Последний вследствие невысокой реакционной способности по отношению к кратной связи мономера не может инициировать полимеризацию [3]. В присутствии триалкилбора феноксильные радикалы с высокой скоростью вступают в S<sub>K</sub>-замещение [11]

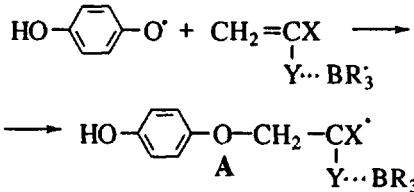


Образовавшиеся алкильные радикалы вновь инициируют процесс.

Таким образом, бораткил, входящий в состав инициирующих систем I и II, может выступать передатчиком цепи, о чем также свидетельствуют данные работ [8, 12].

Представленная схема, однако, не позволяет объяснить отсутствие ингибирующего эффекта при полимеризации MMA, акрилонитрила и других акрилатов в присутствии значительных количеств (на порядок выше, чем концентрация инициатора) гидрохинона (табл. 1), а также специфичность по отношению к мономеру.

Такое нетрадиционное поведение гидрохинона может быть связано с комплексно-радикальным характером полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров на элементоорганических инициаторах [5, 6]. В присутствии указанных инициаторов имеет место координация макрорадикала с компонентами инициатора, что сказывается на относительных активностях мономеров и составе сополимеров [5 - 7]. Можно допустить, что в случае мономеров с электроноакцепторными группами (MMA, акрилонитрил), триизобутилбор за счет вакантных орбиталей атома бора активирует и мономер таким образом, что образующиеся из гидрохинона феноксильные радикалы взаимодействуют с координированным мономером по схеме



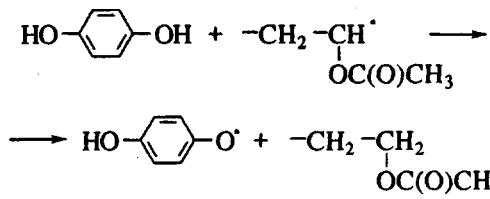
где X = H, CH<sub>3</sub>; Y = CN, COOH, COOCH<sub>3</sub>.

Координированный радикал А проявляет повышенную электрофильность по сравнению с некоординированным.

Повышением электрофильности комплексно-связанного радикала можно объяснить и регулирующее действие элементоорганических инициаторов при сополимеризации MMA и акрилонитрила с электронодонорными мономерами [5, 6], что подтверждает корректность предложенной схемы полимеризации электроноакцепторных

мономеров на системах I и II в присутствии гидрохинона.

В отличие от MMA и акрилонитрила триалкилборон не способен активировать винилацетат вследствие особенности его строения как электронодонорного мономера [13]. Кроме того, известно [3], что растущий макрорадикал винилацетата может реагировать с гидрохиноном как передатчиком цепи



MMA, акрилонитрил и другие акрилаты в эту реакцию не вступают.

С целью подтверждения влияния компонентов элементоорганического инициатора на стадию роста нами была исследована кинетика полимеризации MMA на типичном органическом инициаторе ЦПК в присутствии элементоорганических добавок до небольших степеней конверсии.

Как следует из рисунка, введение триизобутилбора в количествах, соизмеримых с концентрацией ЦПК, приводит к увеличению скорости полимеризации (кривые 1 и 2), что находится в соответствии с закономерностями комплексно-радикальной полимеризации [2]. Как известно [8], алкилы бора не оказывают катализического действия на распад ЦПК. Ди-*tret*-бутилперокситрифенилсурыма как компонент инициирую-

щей системы I заметно не влияет на кинетику полимеризации MMA в условиях эксперимента (кривая 5).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
2. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
3. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982.
4. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.А. // Докл. АН СССР 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
5. Додонов В.А., Чиняева О.Ю., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 6. С. 470.
6. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.Ю. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 2. С. 395.
7. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Бобина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 71.
8. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 66.
9. Аналитическая химия полимеров. М.: Мир, 1966.
10. Разуваев Г.А., Зиновьева Т.И., Брилкина Т.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 9. С. 2007.
11. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974.
12. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 23. № 3. С. 451.
13. Эйзнер Ю.Е., Ерусалимский Б.Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л.: Наука, 1976.

## Peculiarities of Polymerization of Some Vinyl Monomers on Organoelement Initiators in the Presence of Hydroquinone

V. A. Dodonov and D. F. Grishin

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

**Abstract** – Hydroquinone, which is used traditionally as an initiator of radical polymerization, accelerates the polymerization of methyl methacrylate, acrylonitrile, methacrylate, and methacrylic acid in the presence of the initiating system triisobutylboron + di-*tret*-butylperoxyphenylstibium and inhibits the polymerization of vinyl acetate and vinyl chloride under analogous conditions. The influence of the components of binary organoelement initiators on polymerization rate were evaluated.