

УДК 541.64:547 (244 + 565)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИATORAX, СОДЕРЖАЩИХ ТРИЗОБУТИЛБОР, В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОХИНОНА И БЕНЗОХИНОНА

© 1993 г. В. А. Додонов, Д. Ф. Гришин

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

Поступила в редакцию 01.06.92 г.

Гидрохинон ингибирует полимеризацию винилацетата, винилхлорида и ускоряет процесс полимеризации акрилонитрила и метилметакрилата в присутствии радикальных инициирующих систем, содержащих тризобутилбор. Избирательное действие гидрохинона по отношению к этим мономерам обусловлено различной электрофильностью координированных боралкилом растущих микrorадикалов. Координационно связанные тризобутилбором полиакрилонитрильные и полиметилметакрилатные радикалы не отрывают атом водорода от гидрохинона и проявляют повышенную реакционную способность к бензохинону.

Гидрохинон (ГХ) и бензохинон (БХ) – эффективные ингибиторы радикальной полимеризации виниловых мономеров в случае пероксидов и азо-соединений как инициаторов [1]. В присутствии некоторых протонных и апротонных кислот ингибирующее действие фенолов проявляется в меньшей степени, что связано с особенностями комплексно радикальной полимеризации [2, 3].

В настоящей работе изучено влияние ГХ и БХ на радикальную полимеризацию ряда виниловых мономеров при инициировании системами тризобутилбор + ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфурьма (I) и тризобутилбор + дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК) (II).

Низкотемпературная система I инициирует гомо-[4] и сополимеризацию [5 - 7] виниловых мономеров в диапазоне температур $-40 \dots +60^\circ\text{C}$ с высокими скоростями, регулирует состав сополимеров, содержащих звенья стирола, акрилонитрила (АН) и винилиденхлорида [5 - 7].

Инициатор II также влияет на зависимость состава сополимера MMA-стирол от состава мономерной смеси [5]. Вместе с тем при изучении гомополимеризации MMA в присутствии этой системы не замечено каталитического влияния триалкилбора на спад ЦПК [8]. Скорость инициирования на системе I на 2 порядка выше, чем в присутствии ЦПК [8]. Инициатор I весьма избирателен по отношению к мономеру: эффективно полимеризует винилацетат (ВА) и винилхлорид (ВХ), менее активен по отношению к MMA и практически инертен к стиролу [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры очищали по стандартным методикам [9]. ГХ подвергали возгонке при пониженном давлении. Ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфурьму синтезировали как описано в работе [10]. БХ перекристаллизовывали из метанола, $T_{\text{пл}} = 116^\circ\text{C}$. Тризобутилбор – промышленный продукт, его очищали перегонкой, $T_{\text{кип}} = 68.5^\circ\text{C}/933\text{ Па}$.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически при остаточном давлении 1 Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что малые количества ГХ эффективно ингибируют полимеризацию ВА

Таблица 1. Влияние ГХ на скорость полимеризации некоторых виниловых мономеров на инициаторе I (Концентрация тризобутилбора 2×10^{-3} моль/моль мономера, ди(*трет*-бутилперокси) трифенилсульфурьмы 5×10^{-4} моль/моль мономера, $T = 293\text{ K}$)

Мономер	Содержание ГХ, мол. %	Скорость $w \times 10^3$, моль $\text{l}^{-1} \text{c}^{-1}$
MMA	0	1.28
	0.5	1.49
	1.0	1.67
АН	0	4.50
	0.5	6.10
	1.0	7.70
ВА	0	9.80
	0.1	4.30
	1.0	< 0.05



Рис. 1. Влияние добавок GХ на начальные участки кинетических кривых полимеризации MMA (а) и AH (б) на инициаторе I. Концентрация инициатора 5×10^{-4} моль/моль мономера, концентрация GХ 1.0 (1); 0.5 (2) и 0 мол. % от мономера (3). $T = 293$ К.

(табл. 1), и при введении ингибитора в количестве 1% по отношению к мономерной смеси полностью останавливают полимеризацию. Гидрохинон также существенно уменьшает и скорость полимеризации ВХ на элементоорганическом инициаторе I, однако полностью ингибирировать процесс полимеризации винилхлорида гидрохиноном не удается вследствие низкой растворимости ГХ (менее 0.5% по отношению к мономеру при 308 К) в ВХ .

В отличие от ВА и ВХ при полимеризации на системе I MMA и AH (табл. 1) добавки ГХ не только не ингибируют полимеризацию но и, напротив, ускоряют ее. Так, в случае AH скорость полимеризации увеличивается почти вдвое при добавлении 1 мол. % ГХ (рис. 1). Для MMA , инициированного соединением I, в присутствии ГХ за 10 - 12 ч конверсия составляет 80% и выше.

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

Необычное влияние ГХ на полимеризацию выбранных мономеров обусловлено составом и особенно строением элементоорганических соединений инициирующих систем I и II. Они выполняют функции не только эффективных инициаторов [4], но и регуляторов роста и обрыва цепи.

Согласно общепринятой точке зрения [1], ингибирующее действие ГХ основано на отрыве атома водорода гидроксила с образованием феноксильного радикала. Последний вследствие низкой реакционной способности по отношению к кратной связи мономера не вызывает полимеризацию [3].

В присутствии триалкилбора феноксильные (кислород-центрированные) радикалы с высокой скоростью вступают в $S_{\text{R}2}$ -замещение [11]. Так, абсолютная константа скорости $S_{\text{R}2}$ реакции $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ -радикалов с триизобутилбором составляет 1×10^6 моль $^{-1}$ с $^{-1}$ в изооктане при 30°C [11, 12].



Образующиеся алкильные (углерод-центрированные) радикалы продолжают реакционную цепь.

Таким образом, боралкил, введенный в состав инициирующих систем I и II, может выступать передатчиком цепи при полимеризации виниловых

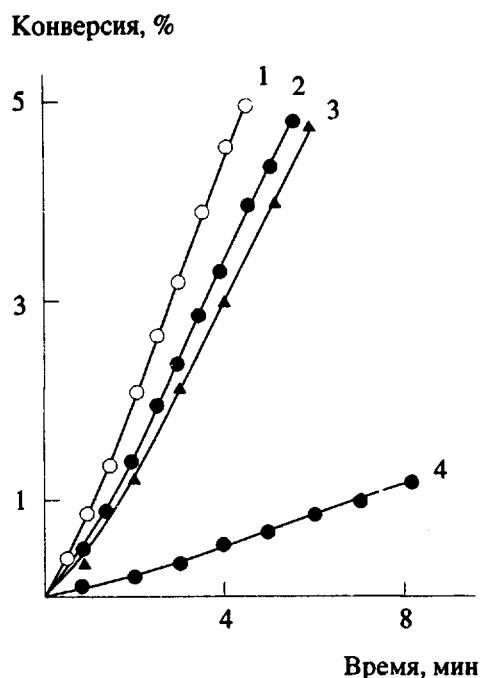
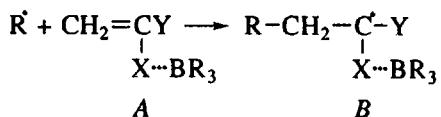


Рис. 2. Влияние ГХ и элементоорганических добавок на полимеризацию MMA в присутствии ЦПК как инициатора (0.1 мол. % от MMA) при 333 K. 1 – триизобутилбор (0.35); 2 – без добавок; 3 – ГХ (1.0) + триизобутилбор (0.35); 4 – ГХ (1.0). В скобках указано содержание добавок в мол. % от MMA.

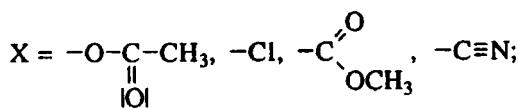
мономеров, о чем свидетельствуют данные работ [8, 13].

Представленным уравнением (1), однако, невозможно объяснить отсутствие ингибирующего действия при полимеризации MMA, АН при введении значительных (на порядок выше, чем концентрация инициатора) количеств ГХ (рис. 1), и тем более резкое отличие этих мономеров от ВА и ВХ.

Такое нетрадиционное, избирательное действие ГХ, как мы полагаем, обусловлено особенностями инициирования [14, 15] и роста макроцепи в присутствии инициирующих систем, содержащих боралкил. За счет электронных пар функциональных групп выбранные мономеры (ВА, ВХ, АН, MMA) могут взаимодействовать с вакантной *p*-орбиталью атома бора боралкила по-разному: с одной стороны, боралкил может активизировать исходный мономер (*A*), а с другой – в условиях полимеризующейся массы давать радикальный комплекс (*B*). Последний отличается по своей реакционной способности от некоординированного аналога



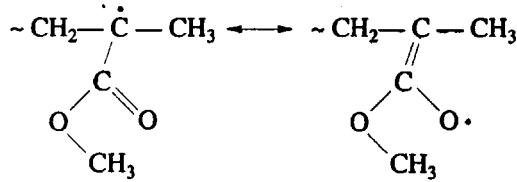
где \dot{R} – радикал инициатора или растущий радикал; R – изобутил,



$\text{Y} = -\text{H}, -\text{CH}_3$.

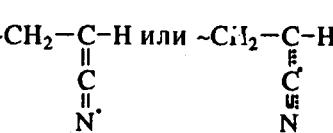
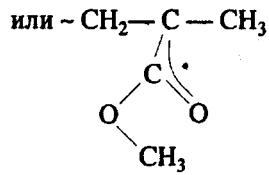
При полимеризации ВА и ВХ, инициированной I и II, имеет место слабая активация как исходных мономеров *A*, так и растущих радикалов. В радикале *B* взаимодействие неспаренного электрона с одной из неподеленных электронных пар кислорода или хлора (*P-e*-сопряжение) довольно слабое, и такой радикал проявляет незначительную электрофильность по сравнению с некоординированным аналогом. Он легко отрывает атом водорода от ГХ, и при этом полимеризация заметно тормозится или полностью останавливается введением 1 мас. % ГХ (табл. 1). Известно также [3], что последний может выступать как передатчик цепи при полимеризации ВА.

Полимеризация АН, MMA, инициированная ЦПК, замедляется введением 1 мас. % ГХ. В присутствии триизобутилбора стабилизация растущих метилметакрилатного или акрилнитрильного радикалов (радикал типа *B*) происходит в результате взаимодействия неспаренного электрона с π -электронами карбоксилатной или нитрильной группы ($\pi-e$ -сопряжение), т.е. образуется лабильная двухэлектронная трехцентровая π -связь; резонансные крайние структуры этих радикалов могут быть представлены следующими формулами:



углерод-центриро-
ванный радикал

кислород-центриро-
ванный радикал



углерод-центрированный азот-центрированный
радикал

¹ Данная классификация и терминология (*P-e*-и π -*e*-сопряжение) введены акад. Г.А. Разуваевым.

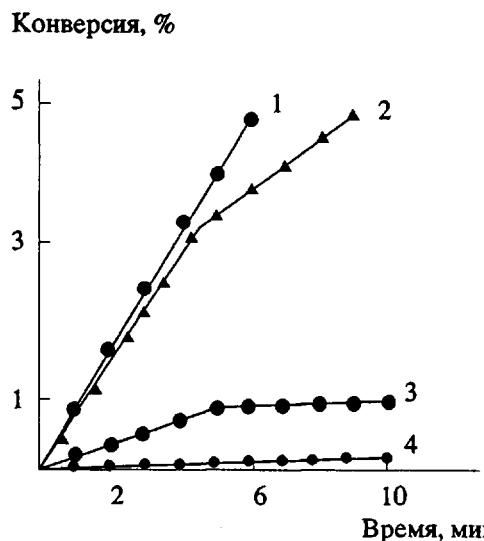


Рис. 3. Влияние 1,4-бензохинона на полимеризацию MMA в присутствии инициатора I. Концентрация хинона, мол. % от MMA: 1 - 0; 2 - 0.1 (0.21); 3 - 0.5 (1.15); 4 - 1.0 (2.1). В скобках указано молярное соотношение бензохинона и триизобутилбора.

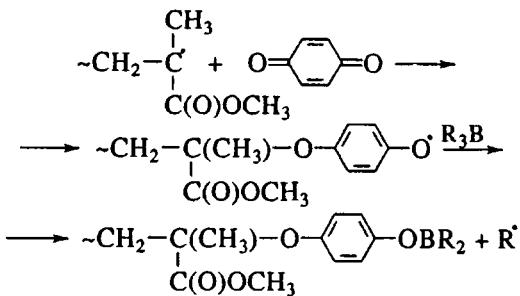
Триизобутилбор принимает на вакантную p -орбиталь электронную плотность и электрофильность координированного полиметилметакрилатного или полиакрилнитрильного радикала типа В значительно усиливается. Последние становятся инертными по отношению ГХ. Полимеризация проходит до глубокой конверсии в присутствии 0.5; 5 и 10 мас. % ГХ и даже в насыщенном растворе ГХ в MMA. Следует отметить, что молекулярная масса ПММА мало меняется как от способа инициирования, так и от изменения концентрации ГХ в интервале 0.5 - 5.0 мас. % и составляет соответственно 3.8×10^6 , 3.2×10^6 , 1.8×10^6 (система II) и 3.6×10^6 , 3.0×10^6 , 1.7×10^6 (система I).

Таким образом, ГХ практически не замедляет полимеризацию и не является передатчиком цепи полимеризации MMA в присутствии незначительных количеств триалкилбора.

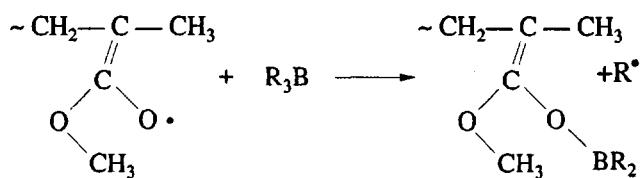
Исследования Долгоплоска с сотр. [3] по ингибиованию фенолами и хинонами полимеризации стирола показали, что ингибирование термической и инициированной полимеризации фенолами происходит только в присутствии кислорода; роль последнего сводится к окислению фенола до соответствующих стабильных радикалов или продуктов хиноидного строения. Из числа изученных хинонов наиболее эффективным ингибитором является бензохинон. В случае MMA [16] бензохинон, в отличие от стирола, замедлял полимеризацию, не вызывая появления индукционного периода.

Нами было исследовано ингибирующее действие бензохинона при полимеризации MMA в

присутствии низкотемпературной инициирующей системы I. Как видно из рис. 3, хинон не вызывает индукционного периода, что находится соответствие с литературными данными [16]. Характер кривых свидетельствует об эффективной выработке триалкилбора по схеме



Таким образом, триалкилбор, введенный в состав инициирующей системы I, выступает как реагент передачи цепи. Значения констант передачи цепи при полимеризации MMA, инициированной пероксидами, составляют 1.5×10^{-2} для (*n*- $\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ и 1.0×10^{-2} для (*изо*- $\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ [13]. Столь высокие значения констант передачи цепи на боралкил обусловлены протеканием реакции растущего кислород-центрированного радикала с бороганическим соединением



Подобная реакция была предложена при исследовании полимеризации MMA под действием системы триалкилалюминий - перекись бензоила; при этом алюминийорганический компонент является весьма активным агентом передачи цепи [17].

Что касается ускорения полимеризации MMA и АН на системе I, то этот факт, как мы полагаем, можно объяснить гомолитической реакцией ГХ с ди (*трет*-бутилперокси) трифенилсульфом в MMA [18].

Авторы выражают благодарность И.А. Сусукиной за измерения молярных масс ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Энциклопедия полимеров. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972. С. 1224.
- Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно радикальная полимеризация. М.: Химия, 1981.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982.
- Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119
- Додонов В.А., Чиняева О.Ю., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 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. № 4. С. 41.
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. Додонов В.А., Дрэгич А.И., Аксенова И.Н., Семенчева Л.Л. А. с. 1567584 СССР // Б.И. 1990. № 20. С. 89.
11. Ингольд А., Робертс Б. // Реакции свободно радикального замещения. М.: Мир, 1974.
12. Davies A., Griller D., Roberts B. // J. Chem. Soc. B. 1971. P. 1823.
13. Додонов В.А., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 422.
14. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 451.
15. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Цветков В.Г., Аксенова И.Н., Новоселова Н.В., Лопатин М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 146.
16. Rice J.L. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. N. 24. P. 6274.
17. Миловская Е.Б. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 5. С. 881.
18. Додонов В.А., Аксенова И.Н., Забурдяева С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 34.

Polymerization of Some Vinyl Monomers on Triisobutylboron-Containing Radical Initiators in the Presence of Hydroquinone and Benzoquinone

V. A. Dodonov and D. F. Grishin

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

Abstract – Hydroquinone inhibits polymerization of vinyl acetate and vinyl chloride and accelerates the polymerization of acrylonitrile and methyl methacrylate in the presence of triisobutylboron-containing radical initiating systems. The selective action of hydroquinone on these monomers is caused by the different electrophilicity of growing macroradicals coordinated with alkylboron. The poly(acrylonitrilic) and poly(methyl methacrylic) radicals coordinatively linked by triisobutylboron do not eliminate the hydrogen atom from hydroquinone and exhibit high reactivity to benzoquinone.