

УДК 541.64:542.952.547.56

# УСКОРЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ И НЕКОТОРЫХ ИНГИБИТОРОВ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА НА ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 1993 г. Д. Ф. Гришин, С. А. Ващурин

Научно-исследовательский институт химии  
при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского  
603600 Горький, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 26.10.92 г.

Традиционные радикальные ингибиторы (дифенилолпропан и гидрохинон) в присутствии бор- и алюминийорганических соединений ускоряют полимеризацию акрилонитрила и метилметакрилата, в то время как ионол замедляет процесс. Аналогичное явление наблюдается и при сополимеризации метилметакрилата с винилацетатом. Необычное действие фенолов находит объяснение в рамках схемы комплексно-радикальной полимеризации.

Одним из способов регулирования скорости радикальной полимеризации является введение в систему различных добавок, влияющих на константы скорости элементарных стадий и реакционную способность мономеров и радикалов.

Так, фенолы как ингибиторы радикальной полимеризации существенно замедляют полимеризацию виниловых мономеров [1]. Соединения типа кислот Льюиса, способные к комплексообразованию с компонентами системы, несколько снижают эффект ингибирующего действия фенолов [2], напротив, введение кислорода, по мнению авторов работы [3], усиливает ингибирование.

Нами исследовано влияние добавок некоторых бор- и алюминийорганических соединений в присутствии дифенилолпропана (ДФП) и гидро-

хиона на полимеризацию акрилонитрила (АН) и метилметакрилата (ММА).

Мономеры очищали по стандартным методикам [4], кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом [5] при остаточном давлении 1.33 Па. ММ полимеров определяли по методике [6]. Использованные в работе бор- и алюминийорганические соединения синтезированы по методу [7].

Установлено, что скорость полимеризации MMA на типичных радикальных инициаторах – ДАК и циклогексилпероксидкарбонате (ЦПК) увеличивается при введении триизобутилбора (ТББ) в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора (рис. 1). Известно, что алкилы бора не оказывают катализического действия на распад указанных инициаторов [8].

Увеличение скорости полимеризации может быть объяснено в рамках схемы комплексно-радикальной полимеризации [2]. Атом бора в ТББ за счет вакантных *p*-орбиталей координируется с растущим макрорадикалом, повышая его электрофильность и реакционную способность по отношению к  $\pi$ -связи мономера:

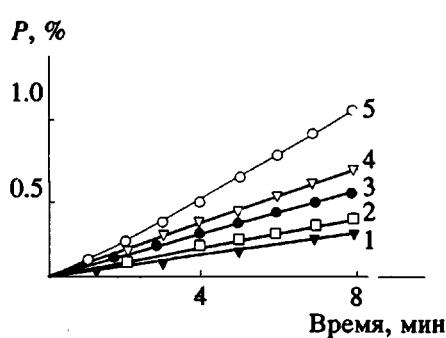
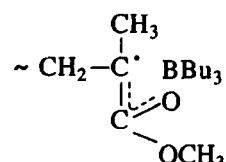


Рис. 1. Влияние триизобутилбора на скорость полимеризации MMA в присутствии ДАК (0.1 мол. %) как инициатора.  $T = 313$  К. Концентрация ТББ 0 (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4) и 0.8 мол. % (5).

Наличие донорно-акцепторного взаимодействия между метилметакрилатным радикалом и бороганическим соединением доказано методом ЭПР [9].

Полимеризация АН в присутствии ДАК также ускоряется добавками ТББ (рис. 2), причем скорость полимеризации синхронно увеличивается с повышением содержания ТББ в смеси. Ранее предположение о комплексно-радикальном характере сополимеризации АН на элементоорганическом инициаторе было сделано нами на основе анализа кривых состава при сополимеризации АН с различными виниловыми мономерами [10].

Ускоряющее действие на полимеризацию MMA оказывают и другие металлоорганические соединения III группы, в частности дибутилбутоксибор и триэтилалюминий (табл. 1). Причем окискоединения как более сильные кислоты Льюиса по сравнению с триалкилбораном, обладая повышенной координирующей способностью, значительно больше влияют на скорость полимеризации, чем ТББ.

Таким образом, металлоорганические соединения, имеющие в своем составе атомы с низко-лежащими вакантными орбиталами, оказывают ускоряющее действие на полимеризацию акриловых мономеров. Вероятно, именно этим можно объяснить необычно высокие скорости полимеризации акрилатов на бинарных элементоорганических инициаторах ТББ–пероксид [11].

С комплексно-радикальным характером полимеризации акриловых мономеров в присутствии металлоорганических соединений связано и необычное влияние некоторых ингибиторов фенольного типа на кинетику полимеризации MMA и АН (табл. 1).

Как следует из приведенных данных, добавки гидрохинона и ДФП не только не оказывают ингибирующего действия на полимеризацию MMA и АН в присутствии бор- и алюминийорганических соединений, но и, напротив, ускоряют ее (рис. 3). Некоторые различия в характере влияния каждого из взятых элементоорганических соединений на полимеризацию MMA в присутствии фенолов (табл. 1) связаны с электроноакцепторными свойствами металлоорганических соединений [7].

Полученные данные находятся в соответствии с результатами работ Гротеволда [12] и Аrimoto [13], которые исследовали влияние некоторых алкильных производных бора и алюминия на полимеризацию MMA в присутствии радикальных ингибиторов, в том числе гидрохинона и фенотиазина, и показали, что с ростом концентрации металлоорганических соединений скорость полимеризации и конверсия не уменьшаются.

Увеличение скорости полимеризации акрилатов в присутствии некоторых фенолов и металлоорганических соединений связано с протеканием реакции  $S_{R_2}$ -замещения образующимися феноксильными радикалами алкильных радикалов из металлоорганических соединений, а также с

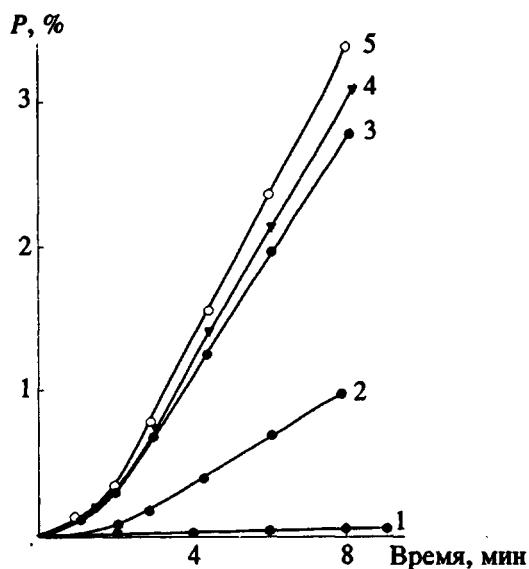


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации АН в присутствии добавок ТББ. Инициатор – ДАК (0.1 мол. %). Т = 313 К. Концентрация ТББ 0 (1); 0.5 (2); 1.0 (3); 1.25 (4) и 1.5 мол. % (5).

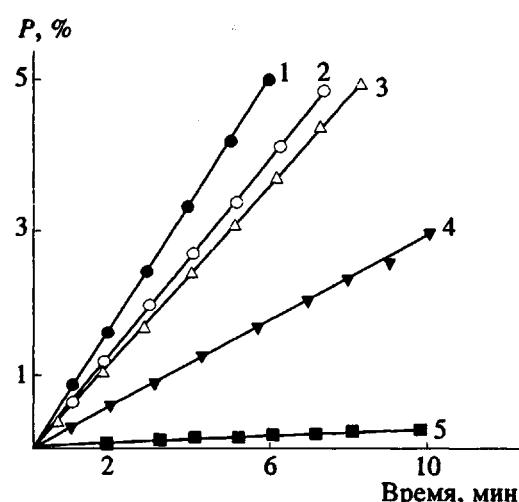


Рис. 3. Влияние радикальных ингибиторов фенольного типа на кинетику полимеризации MMA в присутствии ТББ (0.4 мол. %). Инициатор ДАК (0.1 мол. %). Т = 313 К. Добавки (1.0 мол. %): 1 – гидрохинон, 2 – ДФП, 3 – без добавок, 4 – ионол, 5 – бензохинон.

координацией последних с макрорадикалами и мономером [9, 10, 14]:

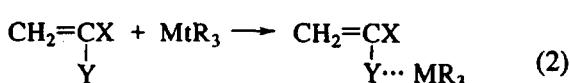
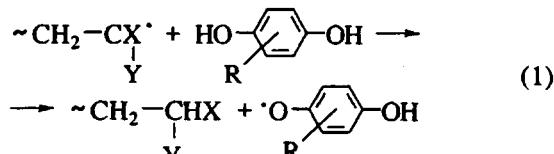


Таблица 1. Влияние добавок бор- и алюминийорганических соединений и ингибиторов фенольного типа (1 мол. %) на скорость полимеризации MMA (инициатор ДАК; 0.1 мол. %,  $T = 313$  К)

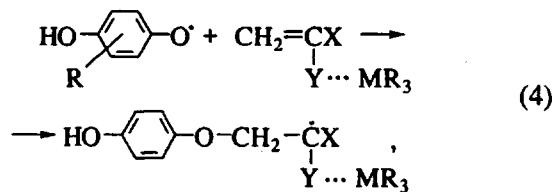
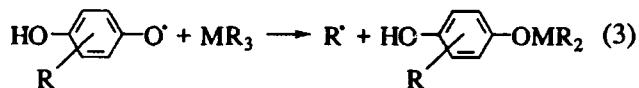
Добавка	Скорость полимеризации $v \times 10^3$ , моль/л с				
	без ингибитора	гидро- хинон	ДФП	ионол	бензо- хинон
-	0.08	0.01	-	-	-
изо-Bu <sub>3</sub> B	0.22	0.40	0.24	0.17	0.04
BuOBBu <sub>2</sub>	0.43	-	0.50	0.15	0.02
Et <sub>3</sub> Al	0.11	0.16	0.20	0.12	0.01

Таблица 2. Влияние гидрохинона, ДФП и ионола на скорость полимеризации акриловых мономеров на бинарном элементоорганическом инициаторе ТББ-ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьма,  $T = 293$  К (содержание ТББ 0.4 мол. %)

Мономер	[Ингибитор], мол. %	$v \times 10^3$ , моль/л с		
		гидрохинон	ДФП	ионол
ММА	0	1.20	1.20	1.20
	0.5	1.49	1.31	0.78
	1.0	1.67	1.40	0.63
	5.0	-	1.59	0.28
АН	0	4.50	-	4.50
	0.5	6.10	-	1.31
	1.0	7.70	-	0.51

Таблица 3. Влияние триизобутилбора и некоторых радикальных ингибиторов на ММ ПММА

[Ингибитор], мол. %	ММ полимера, полученного в присутствии			
	гидро- хинона	ДФП	ионола	бензо- хинона
Инициатор ЦПК (0.1 мол. %)				
0	610000	610000	610000	610000
Инициатор ЦПК (0.1 мол. %) + ТББ (0.4 мол. %)				
0	650000	650000	650000	650000
1.0	560000	350000	420000	340000
Инициатор ТББ (0.4 мол. %) + ди- <i>трет</i> - бутилперокситрифенилсурьма (0.1 мол. %)				
0	660000	660000	660000	660000
0.1	-	580000	-	550000
0.5	-	480000	530000	360000
1.0	480000	320000	420000	-
5.0	300000	230000	250000	-



где  $\text{Y} = \text{CN}, \text{COOCH}_3$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{Mt} = \text{B}, \text{Al}$ .

Образовавшиеся по реакции (1) феноксильные радикалы вследствие делокализации неспаренного электрона обладают недостаточной реакционной способностью по отношению к кратной связи мономера, не способны инициировать полимеризацию и ингибируют процесс [1, 3]. В присутствии органических соединений металлов III группы, с одной стороны, имеет место реакция (3) [14], которая приводит к образованию новых реакционных центров, с другой – координация металлоорганического соединения с мономером (реакция (2)), ведущая к активации последнего [2], что делает возможным инициирование полимеризации в соответствии с реакцией (4).

Протекание реакции (4) подтверждается и тем фактом, что в составе полимера методом ИК-спектроскопии обнаружено наличие гидроксигруппы ( $\nu_{\text{OH}} = 3370 \text{ см}^{-1}$ ), связанной с бензольным кольцом [15].

Реакции (2) - (4) приводят к наблюдаемому увеличению скорости полимеризации MMA и АН в присутствии соединений металлов III группы и таких фенолов, как гидрохинон и ДФП. Как следует из полученных данных (рис. 3, табл. 1), в случае добавок ионола наблюдается некоторое снижение скорости полимеризации исследуемых мономеров. Вероятно, это связано с тем, что из-за стерических факторов реакции (3) и (4) с участием ионола как пространственно-затрудненного фенола проходят значительно хуже, чем с гидрохиноном и ДФП.

Аналогичные данные получены нами и в случае полимеризации АН и MMA на бинарном элементоорганическом инициаторе ТББ-пероксид (табл. 2). Отдельными опытами показано, что элементоорганические пероксиды (ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьма, *трет*-бутилперокситриметилкремний) существенно не влияют на кинетику полимеризации АН и MMA в присутствии ДАК и ЦПК, а также фенолов. Следовательно, и в данном случае увеличение скорости полимеризации в присутствии гидрохинона и ДФП связано с влиянием триалкилборана.

Ингибиторы фенольного типа оказывают определенное влияние и на ММ полимера. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, молекулярная масса ПММА синхронно уменьшается с увеличе-

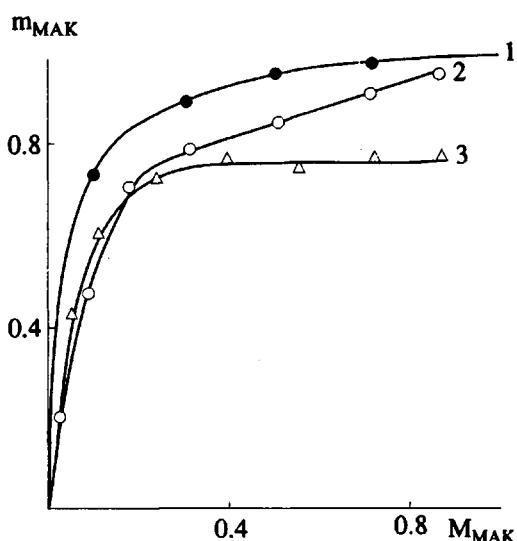


Рис. 4. Кривые состава сополимера MAK-VA без добавок (1, 2) и с добавкой гидрохинона (3). Инициатор: 1 - DAK, 2, 3 - ТББ-ди-трет-бутилперокситрифенилсульфуром.

нием содержания ингибитора в мономерной смеси, причем добавки ионола действуют наиболее эффективно. Вместе с тем, хотя молекулярная масса ПММА изменяется при введении фенолов, но это изменение не столь значительно, как можно было предположить.

Органические соединения металлов III группы и выбранные ингибиторы ускоряют не только гомо-, но и сополимеризацию MMA с рядом виниловых мономеров, в том числе стиролом [16], винилацетатом, а также метакриловой кислотой. Аналогичные закономерности обнаружены и для такой пары, как метакриловая кислота (МАК)-винилацетат (ВА). На примере сополимеризации этих мономеров в присутствии гидрохинона показано, что ингибитор, участвуя в стадии роста цепи, влияет на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси в присутствии элементоорганических соединений. Как видно из рис. 4, при введении гидрохинона на участке составов от 20 до 80 мол. % MAK состав сополимера практически постоянен и не зависит от состава мономерной смеси. При расчете констант сополимеризации по методу Келена-Тюдеша наблюдается отклонение расчетных параметров  $\eta$  и  $\xi$  от линейной зависимости [17], что свидетельствует в

пользу комплексно-радикального характера сополимеризации.

Таким образом, добавки некоторых фенолов, традиционно используемых в качестве ингибиторов радикальной полимеризации, в присутствии органических соединений металлов III группы ускоряют процесс полимеризации акрилатов, а также позволяют регулировать состав сополимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1976. Т. 1. С. 836.
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. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клейна Т. М.: Мир, 1966. С. 384.
5. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1990. С. 58.
6. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972. С. 295.
7. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). М.: Химия, 1964. С. 499.
8. Додонов В.А., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 25.
9. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 33.
10. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 2. С. 395.
11. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.И. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 259. № 1. С. 119.
12. Crotewold J., Lirhler J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1971. V. 15. No. 3. P. 393.
13. Arimoto F.S. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 4. No. 2. P. 275.
14. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974. С. 68.
15. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. С. 328.
16. Гришин Д.Ф., Чиняева О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 156.
17. Tudos F., Kelen T., Foldes-Bereshnyek T., Turcsanyi B. // Reaction Kinetics and Catalysts Letters. 1975. V. 2. No. 4. P. 439.

# Accelerating Effect of Organic Compounds of Group III Metals and Some Phenol Inhibitors on Homo- and Copolymerization of Acryl Monomers

D. F. Grishin and S. A. Vashurina

*Chemical Research Institute at N. Lobachevskii State University in Nizhnii Novgorod  
Gagarin Prospekt 23, Nizhnii Novgorod 603600, Russia*

**Abstract** – In the presence of organoboron and organoaluminum compounds, the traditional radical inhibitors hydroquinone and diphenylol propane accelerate polymerization of acrylonitrile and methyl methacrylate, while ionol slows down this process. The situation is the same during copolymerization of methyl methacrylate with vinyl acetate. The unusual effect of phenols can be explained within the framework of the complex-radical polymerization concept.