

УДК 541(64+515):547.39

РАДИКАЛЬНАЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ КООРДИНАЦИОННО НЕНАСЫЩЕННЫХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1997 г. Д. Ф. Гришин, А. А. Мойкин

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

Поступила в редакцию 12.05.96 г.
Принята в печать 05.12.96 г.

Каталитические количества алкильных производных некоторых элементов II, III и V групп позволяют регулировать состав сополимеров бутилакрилата с метакриловой кислотой при проведении полимеризации не только в масле, но и растворе, а также значительно (на 1.5–2 порядка) увеличивают скорость полимеризации бутилакрилата и существенно понижают ММ полимера. Указанные особенности гомо- и сополимеризации акрилового мономера обусловлены радикально-координационным механизмом роста цепи в циклическом реакционном комплексе и непосредственным участием элементоорганических соединений в элементарных актах исследуемых процессов.

ВВЕДЕНИЕ

В серии работ, посвященных исследованию закономерностей радикально-координационной гомо- и сополимеризации некоторых виниловых мономеров были выявлены принципиальные возможности регулирования состава и структуры полимеров каталитическими количествами элементоорганических соединений [1–3]. Одна из задач развития этого направления синтетической химии полимеров состоит в том, чтобы применить полученные результаты к конкретным системам и условиям полимеризации, используемым в промышленности.

В этой связи интерес представляет исследование гомо- и сополимеризации бутилакрилата в присутствии координационно ненасыщенных элементоорганических соединений (ЭОС), в частности алкильных производных бора, сурьмы и некоторых других металлов. Важной проблемой синтеза акрилатных каучуков является регулирование степени чередования мономерных звеньев, поскольку физико-химические свойства эластомеров на основе чередующихся сополимеров существенно превосходят аналогичные параметры статистических сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры очищали по стандартным методикам [4]. Триизобутилборан и дигидроборборбромид синтезировали по прописям, изложенным в работе [5], триэтилсурьму – по методике [6]. Диметилцинк и триэтилгаллий – промышленные продукты –

очищали перегонкой при пониженном давлении. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствуют литературным данным. Синтез полимеров осуществляли без доступа воздуха по методике [1]. ММ определяли вискозиметрически [7]. Анализ сополимеров проводили по прописи [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от ММА, стирола и винилацетата, гомо- и сополимеризация которых на элементоорганических инициаторах изучена достаточно подробно [2, 3], полимеризация эфиров акриловой кислоты – метилакрилата, бутилакрилата и других с добавками ЭОС – практически не исследованы. Вместе с тем изучение влияния каталитических количеств органических производных элементов II–V групп на кинетику полимеризации и ММ именно эфиров акриловой кислоты представляется очень интересным как с практической точки зрения, так и с целью выявления и оценки роли электронных и особенно стерических факторов в стадии роста цепи в присутствии ЭОС как комплексообразователей.

Композиция дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК) + триизобутилборан способна эффективно инициировать полимеризацию бутилакрилата в энергетически выгодных режимах (293–303 К) – табл. 1.

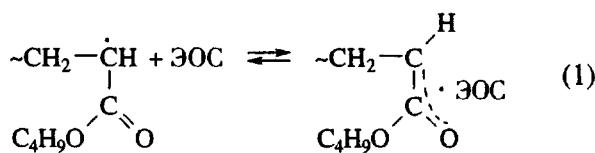
Исследование зависимости скорости полимеризации бутилакрилата от температуры (табл. 1) позволило определить суммарную энергию активации процесса $E = 12.2 \text{ кДж/моль}$. Эта

величина значительно ниже энергии активации традиционного пероксидного инициирования (>80 кДж/моль) [9] и соизмерима со значением энергии активации при полимеризации виниловых мономеров на системе триизобутилборан + + элементоорганический пероксид, которая составляет 20–25 кДж/моль [3, 10]. Такие низкие значения энергии активации могут быть объяснены непосредственным участием ЭОС в стадии роста.

Это предположение подтверждается и тем, что добавки органических соединений бора, галлия и сурьмы в количествах, соизмеримых с концентрацией ЦПК как инициатора, приводят к значительному увеличению скорости роста при полимеризации бутилакрилата (табл. 1).

Известно, что некоторые из использованных в работе ЭОС (например, алкильные производные бора) способны инициировать гомолитический распад гидропероксидов [11], однако не оказывают катализического действия на распад ацильных пероксидов (в частности, пероксида бензоила [11, 13] и ЦПК [12]), а также азосоединений [14, 15], использованных нами в качестве радикальных инициаторов.

При полимеризации бутилакрилата катализитические количества ЭОС оказывают гораздо более сильное ускоряющее влияние на рост цепи, чем в случае MMA [16]. Поскольку распределение электронной плотности в молекулах эфиров акриловой и метакриловой кислот (например, бутилакрилат и MMA) различаются незначительно [17], можно предположить, что в данном случае определяющую роль в изменении кинетических параметров полимеризации играют стерические факторы. Отсутствие заместителей при центральном атоме углерода в бутилакрилатном радикале (вторичный радикал) делает реакционный центр более доступным для координации с ЭОС и последующего роста цепи, чем в случае MMA (третичный радикал):



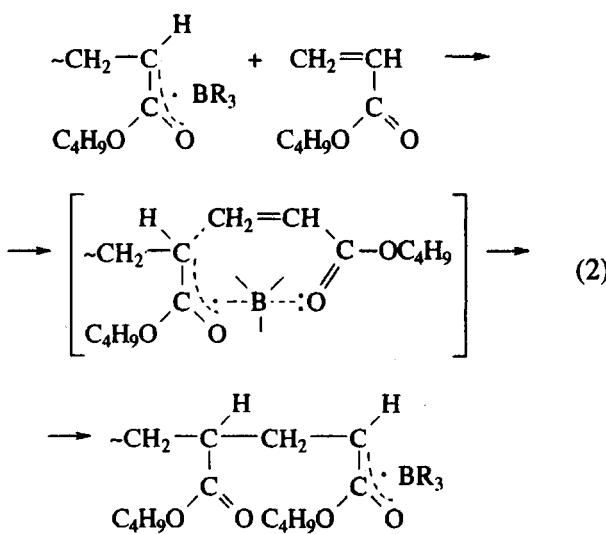
Как известно [3, 16], такая координация приводит к увеличению электроноакцепторных свойств макрорадикала и повышает его реакционную способность по отношению к π -связи мономера. Высокие скорости полимеризации бутилакрилата в присутствии ЭОС могут быть обусловлены и тем, что в данном случае рост цепи происходит в циклическом реакционном комплексе, включающем растущий макрорадикал,

Таблица 1. Влияние элементоорганических соединений (0.2 мол. %) на скорость полимеризации бутилакрилата (инициатор ЦПК, 0.1 мол. %)

Элементоорганическое соединение	Скорость полимеризации $v \times 10^4$, моль/л с	Температура, К
Без добавок ЭОС	0.25	298
Дибутилборбромид	0.81	298
Триэтилсурьма	2.70	298
Диметилцинк*	3.87	298
Триэтилгаллий	4.76	298
Триизобутилбор	15.90	293
	19.90	298
	21.50	303

* Инициатор ДАК.

мономер и комплексообразователь



Образование циклического реакционного комплекса в стадии роста в случае эфиров акриловой кислоты по стерическим факторам более вероятно и энергетически выгодно, чем для метакрилатов.

Замена алкильного радикала в ЭОС на атом галогена (дибутилборборомид) приводит к ослаблению координационной способности атома бора. Как следствие, дибутилборборомид оказывает более слабое активирующее действие на макро-радикал бутилакрилата, чем триизобутилборан. В связи с этим скорость полимеризации бутилакрилата хотя и увеличивается, но несколько меньше, чем в случае триалкилборана (табл. 1).

Триэтилгаллий, триэтилсурьма и диметилцинк также ускоряют полимеризацию бутилакрилата,

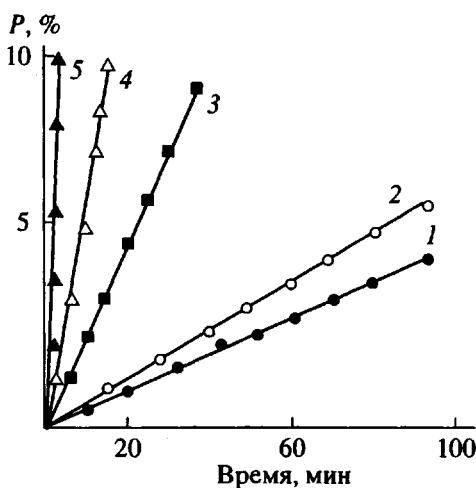


Рис. 1. Влияние добавок ЭОС (0.2 мол. %) на полимеризацию бутилакрилата. Инициатор ЦПК (0.1 мол. %), $T = 298$ К: 1 – без ЭОС, 2 – дибутилборборомид, 3 – триэтилсурьма, 4 – триэтилгаллий, 5 – триизобутилбор.

однако их влияние на стадию роста значительно уступает активирующему действию триизобутилборана (рис. 1).

Различия во влиянии исследуемых добавок на кинетику полимеризации бутилакрилата, вероятно, связаны с разницей координационных возможностей центральных атомов металлоорганических соединений [18] и участием последних в стадии передачи цепи.

Результаты исследования ММ образцов полибутилакрилата, синтезированного в присутствии триизобутилбора и триэтилсурьмы, подтверждают

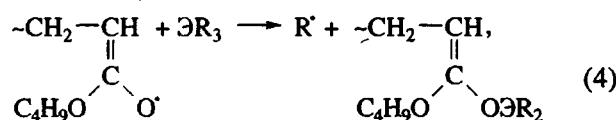
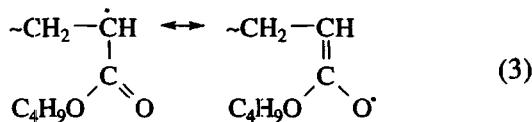
Таблица 2. Влияние алкильных производных бора и сурьмы на ММ полимера при проведении полимеризации бутилакрилата в растворе этилацетата (инициатор ЦПК, 0.1 мол. %, $T = 298$ К, концентрация бутилакрилата 40 об. %)

ЭОС	Содержание ЭОС, мол. %	$M \times 10^{-5}$
Без добавок ЭОС	–	26.8
Триизобутилбор	0.2	6.1
	0.4	4.4
	0.6	3.8
	0.8	2.0
	2.25	2.25
Триэтилсурьма	0.2	2.1
	0.4	1.4
	0.8	1.4

ют участие координационно ненасыщенных элементоорганических добавок в элементарных стадиях радикальной полимеризации акриловых мономеров.

Введение ТИБ и ТЭС в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, значительно снижает ММ полибутилакрилата при проведении полимеризации в растворе этилацетата (табл. 2). ММ полимера уменьшается с повышением концентрации ЭОС и при введении 0.8 мол. % алкильных производных бора и сурьмы убывает более, чем на 1 порядок. Определенные значения констант передачи цепи на ЭОС составляют 7.4×10^{-2} и 11.8×10^{-2} с для триизобутилборана и триэтилсурьмы. Эти значения несколько выше, чем константы скорости передачи цепи на триизобутилборан при полимеризации MMA [19] и винилацетата [20] и существенно превышают соответствующие значения для мономера 0.3×10^{-4} для бутилакрилата [21].

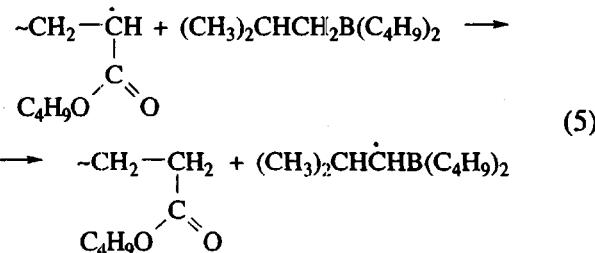
Высокие значения констант скорости передачи цепи на ЭОС при полимеризации бутилакрилата могут быть обусловлены протеканием двух процессов с участием макрорадикала и элементоорганического соединения. Один из них – свободнорадикальное замещение алкильного радикала в ЭОС растущим полимерным радикалом



где Э – элемент (бор, сурьма), R – алкильная группа (изобутил, этил).

Константа скорости замещения алкильных радикалов в триэтилсурьме и триэтилборане кислородцентрированными радикалами составляет величину порядка 10^5 л/моль с [22].

Второй процесс, который также способствует регулированию ММ полимера – отрыв атома водорода от алкильной группы ЭОС растущим макрорадикалом



Протекание такой реакции было однозначно доказано ранее методом ЭПР в технике спиновых

ловушек при исследовании влияния малых добавок метилакрилата и других акриловых мономеров на регулирование ММ при полимеризации ММА на элементоорганических инициаторах [23]. Константы скорости подобных реакций в случае триэтилборана составляют величину порядка 10^4 л/моль с [22].

Влияние координационно ненасыщенных ЭОС на элементарные стадии полимеризации акриловых мономеров подтверждается и результатами исследования сополимеризации бутилакрилата с МАК.

Триизобутилборан существенно влияет на зависимость состава сополимера бутилакрилат-МАК от состава мономерной смеси. Если при использовании обычных радикальных инициаторов (ЦПК, ДАК) сополимер на всех участках составов (рис. 2) обогащен МАК как более активным мономером ($r_{\text{МАК}} = 1.31$; $r_{\text{бутилакрилат}} = 0.35$), то при использовании инициирующей системы ТИБ + + ди-*трем*-бутилперокситрифенилсульфурма кривая состава имеет S-образный характер. Относительные активности мономеров меньше единицы. Однозначно рассчитать константы сополимеризации не удалось, поскольку система не подчиняется уравнению Майо-Льюиса.

Возникновение эффекта чередования звеньев при сополимеризации бутилакрилата с МАК в присутствии триалкилборанов можно объяснить повышением скорости перекрестного роста в результате образования циклического реакционно-го комплекса с участием координационно ненасыщенной металлоорганической добавки, макрорадикала и мономера.

Плато на кривой состава соответствует содержанию 0.65–0.70 мольных долей МАК в сополимере. Это отвечает составу сополимера МАК–бутилакрилат, равному 2 : 1, и позволяет предположить следующее чередование мономерных звеньев в со-

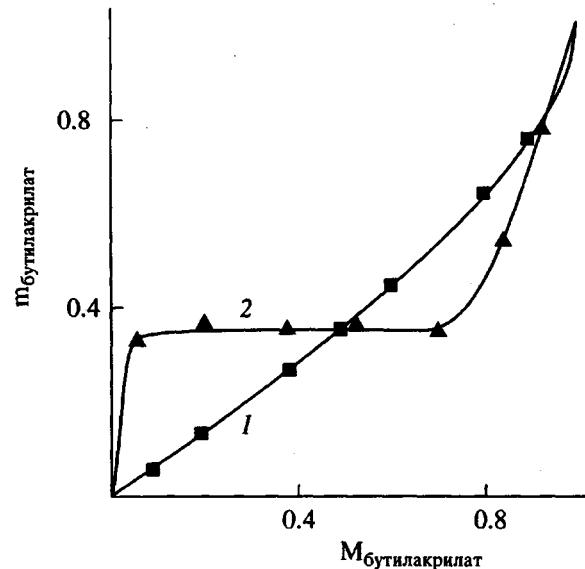
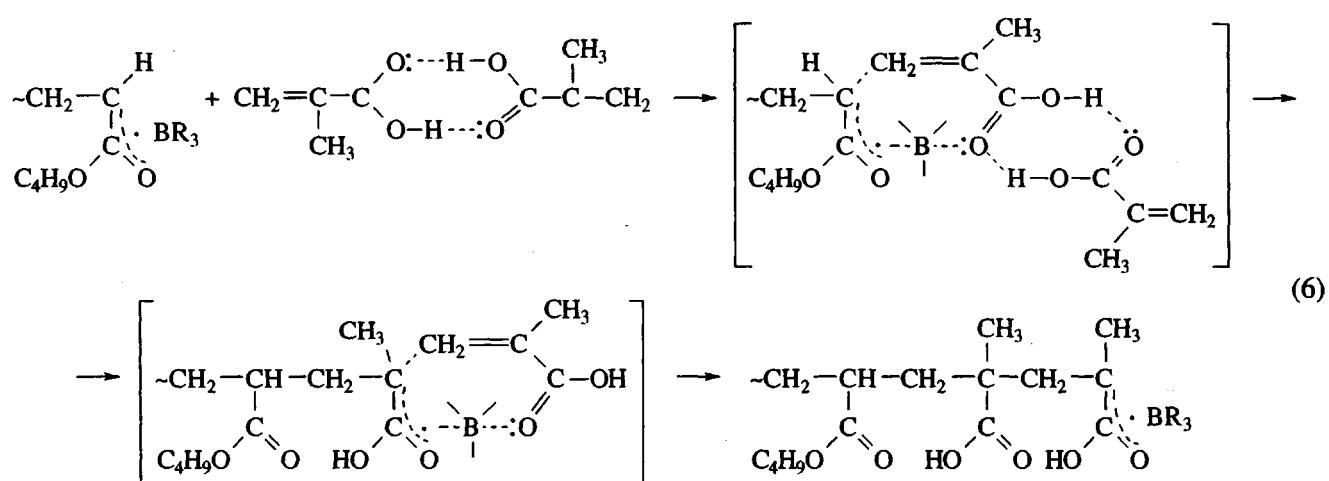


Рис. 2. Зависимость состава сополимера бутилакрилат-МАК от состава мономерной смеси при сополимеризации в растворе этилацетата. 1 – ЦПК (0.1 мол. %), 2 – ТИБ (0.4 мол. %) + + ДПС (0.1 мол. %). $T = 298$ К.

полимере (МАК–МАК–БА), что соответствует участию комплекса мономеров состава 2 : 1 в стадии роста. Этот результат кажется вполне логичным и закономерным в свете предложенного выше координационно-радикального механизма роста цепи в циклическом реакционном комплексе, включающем элементоорганическое соединение, растущий макрорадикал и мономер. Мы полагаем, что МАК участвует в стадии роста в виде димера



Известно [23], что водородные связи, возникающие между карбоновыми кислотами, достаточно прочны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные, касающиеся сополимеризации бутилакрилата с МАК, подтверждают радикально-координационный характер полимеризации акриловых мономеров в присутствии ЭОС.

Существенный результат работы состоит в обнаружении эффективности влияния малых количеств координационно ненасыщенной металлоорганической добавки на кинетику полимеризации бутилакрилата, ММ, состав сополимеров в присутствии полярного растворителя, содержащего в своем составе карбонильную группу. Эта группа способна координироваться с ЭОС и активно конкурировать с макрорадикалом при комплексообразовании с металлоорганической добавкой.

Полученные данные находят объяснение, поскольку избыток полярного винилового мономера также не разрушает комплекс макрорадикала с ЭОС. Этот вывод соответствует представлению о том, что акриловые мономеры способны образовывать более прочные комплексы с ЭОС, чем их насыщенные аналоги [24, 25], а в свою очередь константа комплексообразования электроакцепторов (в том числе кислот Льюиса) с радикалом существенно выше, чем с мономером [25]. Следовательно, если многократный избыток мономера не разрушает комплекс макрорадикала с ЭОС, то и растворитель, обладающий меньшей электронодонорной силой, также не будет оказывать разрушающего действия на комплекс ЭОС-радикал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 2. С. 395.
2. Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 10. С. 1007.
3. Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1574.
4. Аналитическая химия полимеров. М.: Мир, 1966. С. 384.
5. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). М.: Химия, 1964. С. 499.
6. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии (сурьма, висмут). М.: Химия, 1976. С. 506.
7. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1987. С. 128.
8. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972. С. 215.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. С. 164.
10. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
11. Иванчев С.С., Шумный Л.Б., Коноваленко В.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2735.
12. Додонов В.А., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 25.
13. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Морозов О.С., Черкасов В.К. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 1. С. 71.
14. Davies A.G., Roberts B.P., Scaiano J.S. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1972. № 6. С. 803.
15. Гришин Д.Ф., Ширшова Л.А., Додонов В.А. // Химия элементоорганических соединений: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та. 1987. С. 36.
16. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2070.
17. Эйзнер Ю.А., Ерусалимский Б.Л. Электронный аспект реакций полимеризации. Л.: Химия, 1976. С. 356.
18. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1985. С. 102.
19. Додонов В.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 137.
20. Гришин Д.Ф., Мойкин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1909.
21. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров / Под ред. Дженинса А., Ледвиса А. М.: Мир, 1977. С. 137.
22. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974. С. 63.
23. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 451.
24. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 106.
25. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1981. С. 256.

Radical Homo- and Copolymerization of Butyl Acrylate in the Presence of Coordinatively Unsaturated Organoelement Compounds

D. F. Grishin and A. A. Moikin

Nizhnii Novgorod State University, pr. Gagarina 23, Nizhnii Novgorod, 603600 Russia

Abstract—The catalytic amounts of alkyl derivatives of some elements of Groups II, III, and V allow one to control the composition of butyl acrylate–methacrylic acid copolymers not only in bulk but also in solution polymerization and considerably increase the rate of butyl acrylate polymerization (by 1.5–2 orders of magnitude) and markedly decrease the molecular mass of the polymer. These peculiarities of homo- and copolymerization of the acrylic monomer are related to the radical-coordination mechanism of chain growth and direct participation of organoelement compounds in the elementary acts of the studied processes.