

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1999, том 41, № 11, с. 1831–1834

УДК 541(24+64):547(243+244)

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ИНИЦИИРУЮЩАЯ СИСТЕМА: ТРИ-*n*-БУТИЛБОР-ДИ-*трет*-БУТИЛПЕРОКСИФЕНИЛСУРЬМА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ РЕГУЛЯТОР МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПММА

© 1999 г. В. А. Додонов, Ж. В. Гарусова, З. В. Орлова, Т. И. Старостина

Нижегородский государственный университет
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/2

Поступила в редакцию 22.12.98 г.
Принята в печать 24.04.99 г.

Система, включающая алкилы бора и ди-*трет*-бутилперокситрифенилсуруму в присутствии алкилакрилатов (метилакрилата, бутилакрилата, гептилакрилата) является эффективным инициатором полимеризации метилакрилата и регулятором молекулярной массы ПММА. Например, низкотемпературная инициирующая система три-*n*-бутилбор-ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурума полимеризует MMA с 2% метилакрилата, образуя ПММА с $M = (1.0\text{--}1.3) \times 10^5$. Показано, что регулирующее действие зависит от лиганда боралкила и структуры спиртовой группы алкилакрилата.

В ранних работах [1, 2], посвященных изучению полимеризации на системах боралкил-кислород, боралкил-органический пероксид, отмечено, что эти системы осуществляют низкотемпературную полимеризацию до невысоких степеней конверсии (~30%), в ходе которой образуются сравнительно низкомолекулярные полимеры. Отмечено [3], что полимеризацию виниловых мономеров вызывают продукты реакции пероксида с боралкилом. В 70-х годах были предложены эффективные низкотемпературные радикальные инициирующие системы на основе триалкилбора и металлоорганических пероксидов, которые способны инициировать полимеризацию виниловых мономеров до глубоких степеней превращения и в широком диапазоне температур (−40...40°C), проявлять избирательность к виниловым мономерам, и особенно к пероксиду [4, 5]. При этом замечен необычный факт, что полимеризация MMA, инициируемая системой боралкил-ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурума (ДТБФС) в присутствии 2 мол. % метилакрилата проходит в саморегулирующем режиме, минуя стадию гель-эффекта [5, 6].

Для выяснения причин указанного факта, позволяющего понижать молекулярную массу ПММА, была изучена полимеризация MMA, инициируемая ДТБФС в присутствии изомерных производных трибутилбора (три-*n*-бутилбор (ТНББ), три-изо-

бутилбор (ТИББ) и три-*втор*-бутилбор (ТББ)) с добавками ряда алкилакрилатов: метилакрилата, бутилакрилата и гептилакрилата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бороганические соединения получали по методикам [7] (ТНББ и ТББ) и [8] (ТИББ). В работе использовали пероксидные соединения: ди-*трет*-бутилперокситрифенилсуруму, синтезированную по методике [9], и дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК) – промышленный продукт, который очищали переосаждением из ацетона водно-метанольной смесью.

Метилметакрилат, метилакрилат, бутилакрилат и гептилакрилат очищали от ингибиторов неоднократным промыванием 10%-ным раствором едкого натра, затем водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и подвергали разгонке при пониженном давлении.

Полимеризацию изучали термографическим методом, основанным на измерении скорости тепловыделения, путем регистрации саморазогревания реакционной смеси с ходе превращений [10]. Предварительно готовили раствор рассчитанных количеств ДТБФС (1.6×10^{-3} моль/моль MMA) или ЦПК (1.75×10^{-3} моль/моль MMA) и вводимой акрилатной добавки (метилакрилат,

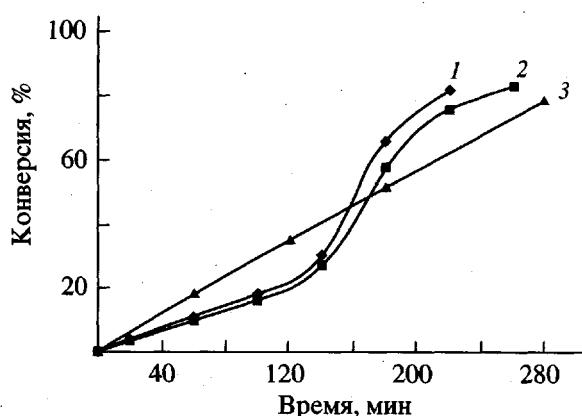


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии 2 мас. % метилакрилата при 0°C на системах ДТБФС с ТИББ (1), ТББ (2) и ТНББ (3). Мольное соотношение ДТБФС : трибутилбор 1 : 5. Содержание трибутилбора 8×10^{-3} моль/моль MMA.

бутилакрилат или гептилакрилат) требуемой концентрации в MMA. Смесь дегазировали многократным замораживанием и размораживанием при пониженном давлении и из дозатора приливали определенное количество боралкила (8×10^{-3} моль/моль MMA). Далее приготовленный раствор дозировали в тензометрические ампулы. Значения молекулярных масс ПММА определяли с помощью вискозиметра Уббелоде [11].

ММ полимеров, полученных полимеризацией MMA с добавками акрилатов на инициирующих системах трибутилбор + ДТБФС (количество трибутилбора 8×10^{-3} моль/моль MMA, $T = 20^\circ\text{C}$)

Добавка (%)	Конверсия, %	Молекулярная масса ПММА ($M \times 10^{-3}$), полученного на системах ДТБФС + трибутилбор		
		ТНББ	ТИББ	ТББ
-	10	70	74	-
-	80	226	278	280
МА(0.2)	80	180	263	-
МА(2.0)	10	80	82	-
	80	122	198	241
БА(0.2)	80	201	256	-
БА(2.0)	80	155	250	-
ГА(0.2)	80	204	253	-
ГА(2.0)	80	177	225	-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации MMA, инициируемой ДТБФС в присутствии отмеченных выше изомерных производных трибутилбора и 2 мас. % метилакрилата при 0°C. Как видно, полимеризация MMA в присутствии ТНББ проходит практически с постоянной скоростью во всем интервале конверсии (кривая 3), в то время как при полимеризации в аналогичных условиях на системах ТИББ + + ДТБФС (кривая 1) и ТББ + ДТБФС (кривая 2) такого эффекта не наблюдается. Автокаталитическое ускорение полимеризации в присутствии инициирующих систем, содержащих изомерные бутильные производные бороганического соединения, проявляется выше 30–40%-ной конверсии. Таким образом, ТНББ по сравнению с его изомерными аналогами существенно отличается по своему действию на полимеризацию MMA в присутствии 2 мас. % метилакрилата. Надо отметить, что строение органического радикала боралкила мало сказывается на полимеризации MMA в отсутствие добавки метилакрилата [4].

В таблице представлены молекулярные массы ПММА, полученные как при гомополимеризации, так и в присутствии малых добавок (0.2 и 2.0 мас. %) метилакрилата. Из таблицы следует, что при 10%-ной конверсии ММ практически не меняется как при полимеризации на системе ТНББ + + ДТБФС, так и на системе ТИББ + ДТБФС. В среднем она составляет $(7-8) \times 10^4$. Значительные различия в молекулярных массах ПММА наблюдаются на глубоких стадиях (конверсия ~80%) и существенно зависят от строения органического радикала бороганического соединения. Заметное снижение ММ имеет место только на системе ТНББ + ДТБФС в присутствии 2 мас. % метилакрилата; системы с ТИББ и ТББ являются слабыми регуляторами молекулярной массы ПММА.

На рис. 2 приведена зависимость скорости полимеризации MMA от конверсии на системе ТНББ + ДТБФС в присутствии метилакрилата. Как видно, добавка уже 0.2 мас. % метилакрилата заметно сдвигает гель-эффект в сторону больших конверсий (с 40 до 60%). Увеличение концентрации метилакрилата до 2 мас. % и более приводит практически к снятию гель-эффекта.

При проведении полимеризации MMA в аналогичных условиях с добавкой бутилакрилата снятие автокаталитического ускорения происходит только в присутствии 10 мас. % бутилакрилата, а при 0.2 и 2.0 мас. % гель-эффект смещается в сторону больших конверсий. Регулирующее влияние

гептилакрилата проявляется в самой меньшей степени, так как в присутствии 10 мас. % добавки наблюдается лишь смещение процесса самоускорения в область больших конверсий.

Как мы полагаем, регулирование молекулярной массы ПММА, полученного на низкотемпературной радикальной системе ТНББ + ДТБФС в присутствии указанных выше акрилатов, обусловлено эффективной передачей реакционного центра на боралкил [12].

Действительно, идентификация свободных радикалов, проведенная методом ЭПР с использованием 2-метил-2-нитрозопропана в качестве спиновой ловушки, показала [12], что только в присутствии метилакрилата и, в меньшей степени, бутилакрилата и гептилакрилата в качестве спин-аддукта были зафиксированы нитроксильные радикалы с аномально высокой константой расщепления на протоне $a_H = 24.3$ Э. Авторы указанной работы относят этот сигнал к нитроксильному радикалу, *tert*-Bu—N—CH(CH₂)₂CH₃, в



котором есть координация между атомом бора и нитроксильной группой, что приводит к затруд-

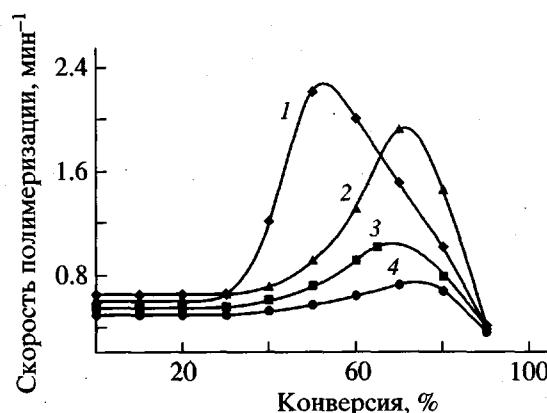
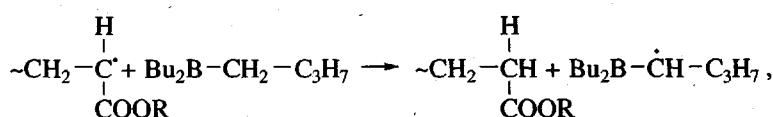


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ММА при 20°C на системе ТНББ + ДТБФС от конверсии. Количество метилакрилата 0 (1), 0,2 (2), 2,0 (3) и 10 мас. % (4). Мольное отношение ТНББ : ДТБФС = 5 : 1, количество ТНББ 8×10^{-3} моль/моль ММА.

нению вращения вокруг связи $\text{C}_\alpha-\text{N}$. Такой радикал может образовываться в результате отрыва α -метиленового атома водорода от ТНББ растущим макрорадикалом с передачей реакционного центра на алкилбор по схеме



где R = —CH₃, —C₄H₉, —C₇H₁₅.

Образовавшийся борсодержащий углеродцентрированный радикал способен продолжать реакционную цепь. Реализация этой реакции зависит как от спиртового фрагмента акрилата, так и от строения органического радикала боралкила. В работах [13, 14], посвященных полимеризации ММА в присутствии алкилов бора, отмечена существенная роль боралкила в стадии роста макроцепи, которая может проходить по типу периклической реакции с сохранением принципа хюккелевской орбитальной симметрии. При этом одна молекула боралкила участвует в последовательном ряду актов роста, постоянно удерживая растущий радикальный центр. Тем самым вероятность отрыва α -метиленового атома водорода от боралкила радикалами роста как с акрилатным, так и метакрилатным радикальным центром остается высокой. Константы передачи цепи метилметакрилатным радикалом на ТНББ и ТИББ равны 1.5×10^{-2} и 1×10^{-2} моль/л с соответственно [15].

Чтобы установить роль каждого из компонентов регулирующей системы на скорость процесса и особенно на ММ полимера, была исследована инициируемая ЦПК (1.75×10^{-3} моль/моль ММА) полимеризация ММА с 2 мол. % МА в присутствии как боралкила, так и ДТБФС в концентрациях, соизмеримых с концентрациями инициирующей смеси. При введении в полимеризующуюся массу ТНББ (8×10^{-3} моль/моль ММА) незначительно увеличивалась скорость полимеризации, однако ММ образующегося ПММА составила $(1.2-1.5) \times 10^6$. В присутствии ДТБФС наблюдается небольшое снижение скорости полимеризации ММА, а ММ остается также высокой.

Итак, ни ТНББ, ни ДТБФС не оказывают особого влияния на процесс формирования макромолекулы ПММА. Обнаруженный факт эффективной передачи реакционных цепей под действием низкотемпературной инициирующей системы ТНББ + ДТБФС, как мы полагаем, можно объяснить синергизмом обоих компонентов, а именно, координационной и реакционной способностью комплекса боралкил + металлоорганический

пероксид [16]. При этом последний принимает участие не только в стадии инициирования, но и в стадии передачи цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников Г.С., Климентова Н.В. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957. № 5. С. 652.
2. Колесников Г.С., Федорова Л.С. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958. № 7. С. 906.
3. Arimoto F.S. // J. Polym Sci. A-1. 1986. V. 4. № 2. Р. 275.
4. Иванова Ю.А. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1975.
5. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
6. Додонов В.А. // Металлоорганические соединения и радикалы. М.: Наука, 1985. С. 40.
7. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). М.: Наука, 1964.
8. Жигач А.Ф., Антонов И.С., Сирятская В.Н., Макаева С.З. // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. № 1. С. 227.
9. Razuvaev G.A., Brilkina T.G., Krasilnikova E.V., Zinovieva T.I. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 40. № 1. Р. 151.
10. Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и хим. технологиям. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1972. Вып. 2. С. 74.
11. Окладнов Л.А., Самарин А.Д., Мальшева В.А. Методы синтеза акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972.
12. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 451.
13. Додонов В.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 137.
14. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2070.
15. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 66.
16. Разуваев Г.А., Додонов В.А., Аксенова И.Н., Цветков В.Г., Новоселова Н.В., Лопатин И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 146.

Low-Temperature Initiating System Tri-*n*-butylborane-Di-*tert*-butylperoxytriphenylantimony as an Effective Molecular Mass Regulator of PMAA

V. A. Dodonov, Zh. V. Garusova, Z. V. Orlova, and T. I. Starostina

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

Abstract—It was shown that, in the presence of alkyl acrylates (methyl acrylate, butyl acrylate, and heptyl acrylate), a system composed of alkylboranes and di-*tert*-butylperoxytriphenylantimony was found to be an effective initiator of methyl methacrylate polymerization and a regulator of PMAA molecular mass. For example, the low-temperature initiating system tri-*n*-butylborane-di-*tert*-butylperoxytriphenylantimony initiates MMA polymerization in the presence of 2% methyl acrylate and yields PMMA with $M = (1.0-1.3) \times 10^5$. It was shown that the regulating effect depends on the nature of the alkylborane ligand and the alcoholic group of alkyl acrylate.