

УДК 541.64:547.567

## ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ХИНОНОВ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 1999 г. Д. Ф. Гришин\*, А. А. Мойкин\*, В. К. Черкасов\*\*

\* Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета  
им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

\*\* Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 46

Поступила в редакцию 21.07.98 г.  
Принята в печать 26.08.98 г.

Хиноны, обычно используемые как ингибиторы радикальных процессов, в присутствии непереходных элементоорганических соединений способны эффективно инициировать радикальную полимеризацию виниловых мономеров при достаточно низких температурах и позволяют контролировать время жизни полимерной цепи. ММ образующихся полимеров увеличивается линейно с конверсией, что косвенно указывает на протекание реакции по механизму "квазиживых" цепей.

### ВВЕДЕНИЕ

Координационно-ненасыщенные элементоорганические соединения (ЭОС), в частности алкильные производные бора, способны регулировать рост цепи при радикальной гомо- и сополимеризации виниловых мономеров [1, 2]. Одной из отличительных особенностей полимеризации в присутствии этих соединений является тот факт, что ингибиторы фенольного типа не только не оказывают замедляющего влияния на процесс, но и в ряде случаев увеличивают скорость полимеризации [3, 4]. Другая особенность синтеза высокомолекулярных соединений в присутствии ЭОС – возможность реализации механизма "квазиживых" цепей в результате образования лабильной связи между растущим макрорадикалом и элементосодержащей добавкой [5].

Необходимо отметить, что в качестве регуляторов роста в последнее время традиционно используют стабильные радикалы, например, нитроксильные [6], а также инифертеры [7] – соединения, которые способны распадаться с одновременным образованием активных радикалов, инициирующих полимеризацию, и стабильных спин-аддуктов, контролирующих рост полимерной цепи.

В настоящей работе исследованы особенности полимеризации акриловых мономеров в присутствии хинонов как потенциальных источников

стабильных радикалов и алкильных производных элементов III и V группы и предложены новые эффективные координационно-радикальные инициаторы-регуляторы на основе указанных соединений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры очищали по стандартным методикам [8]. Триизобутилборан (ТББ) синтезировали по прописи, содержащейся в работе [9], триэтилсурымь (ТЭС) получали по методике [10]. Бензохинон перекристаллизовывали из метанола, 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (ДТБХ) получали как описано в работе [11]. Физико-химические константы всех использованных соединений соответствовали литературным данным. Синтез полимеров проводили без доступа воздуха по методике [2]. ММ определяли вискозиметрически [12]. Анализ ММР полиметилметакрилата проводили методом ГПХ на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор  $1 \times 10^5$ ,  $3 \times 10^4$ ,  $1 \times 10^4$ ,  $1 \times 10^3$  и  $250 \text{ \AA}$  ("Waters", США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 ("Waters"). Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные ПС-стандарты [13]. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре АЭ-4700, методика эксперимента описана в работе [14].

Влияние добавок хинонов на скорость полимеризации, ММ и предельную конверсию MMA в присутствии 0.4 мол. % ТББ ( $T = 313\text{ K}$ )

Добавка	Содержание добавки, мол. %	Скорость полимеризации $v \times 10^4$ , моль/л с	$M \times 10^{-3}$	Конверсия за 6 ч, %
ДАК	0.1	2.2	660.0	Гель
ДТБХ	0.05	2.52	348.0*	36
	0.1	3.40	190.0	32
	0.15	1.14	133.0	27
	0.2	1.02	—	23
	0.3	0.51	45.8	17
	0.4	0.24	24.1	—
БХ	0.1	1.30	32.0	18
	0.2	1.70	19.5	19
	0.3	2.10	17.3	28
	0.4	1.10	12.5	18
	0.6	1.05	—	6
Без добавок	—	—	1700.0	3

\* ММ при конверсии 16%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что хиноны в присутствии триалкилборанов способны эффективно инициировать полимеризацию MMA в мягких температурных условиях (таблица). Скорость полимериза-

ции MMA сравнима со скоростью полимеризации акриловых мономеров на традиционных радикальных инициаторах – ДАК и ацильных пероксидах, а в ряде случаев даже превышает ее.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации хиона имеет экстремальный характер (рис. 1), что свидетельствует о протекании нескольких процессов в системе. Так, в случае пространственно затрудненного ДТБХ наибольшая скорость и предельная конверсия наблюдаются при мольном соотношении [ДТБХ] : [ТББ] = 0.25; для бензохиона это соотношение равно 0.5. При дальнейшем увеличении концентрации хиона скорость полимеризации резко падает. ММ образующихся полимеров также уменьшается с повышением концентрации хиона.

Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае алкильных производных сурьмы, которые, как и бороганические соединения, способны эффективно регулировать рост полимерной цепи [5]. Установлено, что при [БХ] : [ТЭС] < 1 скорость полимеризации практически не изменяется (рис. 2). Напротив, в избытке хиона скорость процесса заметно уменьшается.

Такой характер зависимости, вероятно, свидетельствует о протекании по меньшей мере двух независимых процессов. С одной стороны, это быстрая реакция ТЭС с бензохиноном, которая приводит к восстановлению хиона в гидрохинон [15]. Последний, как известно [5], не оказывает существенного влияния на кинетику полимеризации акриловых мономеров в присутствии ЭОС V группы. С другой стороны, при соотношении [БХ] : [ТЭС] > 1, избыток бензохиона взаимодействует с растущими макрорадикалами с образованием стабильных феноксильных радикалов и тем самым ингибитирует полимеризацию.

Значительное снижение молекулярной массы ПММА при введении хиона подтверждает участие бензохиона в стадии обрыва цепи (таблица, рис. 2).

Определенная по уравнению Аррениуса эффективная энергия активации полимеризации (при соотношении [ДТБХ] : [ТББ] = 0.25) составляет 36.3 кДж/моль. Это значение в 2.5 раза ниже энергии активации полимеризации MMA в присутствии азосоединений и пероксидов (около 86 кДж/моль) и соизмеримо с аналогичными параметрами полимеризации акриловых мономеров на окислительно-восстановительных системах [16].

Следует заметить, что в случае бензохиона скорость полимеризации со временем уменьшается,

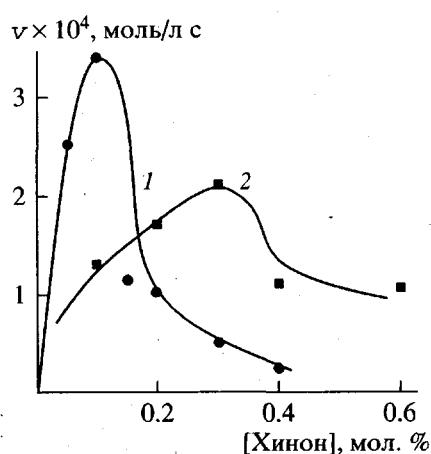
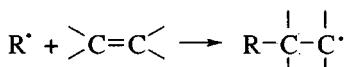
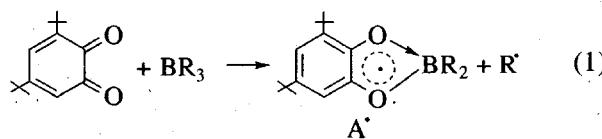


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA от концентрации бензохиона (1) и ДТБХ (2).  $T = 313\text{ K}$ , [ТББ] = 0.4 мол. %.

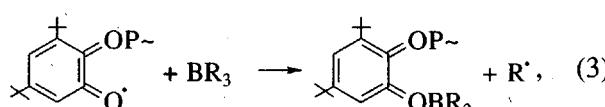
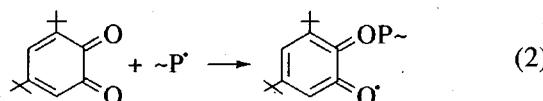
что может быть связано с вырабатыванием одного из компонентов инициирующей системы (вероятнее всего, хинона). В пользу этого свидетельствует и постепенное изменение окраски полимеризационного раствора: при полном исчерпании хиона и обесцвечивании раствора процесс полимеризации останавливается.

В отличие от MMA, полимеризация которого на исследуемых инициаторах протекает без гелеобразования, при полимеризации бутилакрилата на указанных выше системах конверсия достигает 6% за 90 с, после чего наблюдается гель-эффект. Вероятно, это связано как с большей реакционной способностью бутилакрилата и соответствующих радикалов роста по сравнению с MMA, так и с ускоряющим влиянием ТББ на полимеризацию эфиров акриловой кислоты, обусловленным непосредственным участием триалкилборана в стадии роста цепи [2].

Совокупность полученных данных свидетельствует о протекании в системе нескольких процессов. С одной стороны, это взаимодействие хиона с триалкилбораном, приводящее к генерированию радикалов, ведущих полимеризацию



Предположение о протекании реакции (1) высказывалось в работе [17] на основании результатов исследования взаимодействия алкильных производных элементов III группы, в частности соединений галлия, с хинонами методом ЭПР. С другой стороны, радикалы роста могут взаимодействовать с хинонами с образованием кислородцентрированных радикалов феноксильного типа, которые, реагируя с ТББ, генерируют новые алкильные радикалы [4], инициирующие полимеризацию



где Р – радикал роста (полимерный радикал).

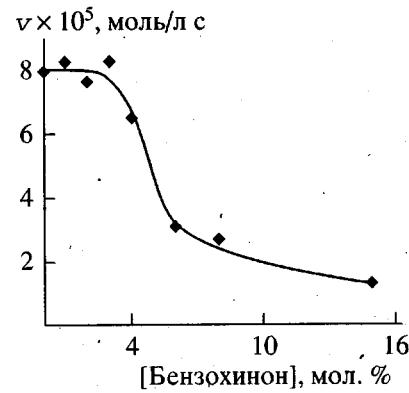


Рис. 2. Влияние концентрации бензохинона на скорость полимеризации MMA в присутствии 0.4 мол. % ТЭС.  $T = 313$  К.

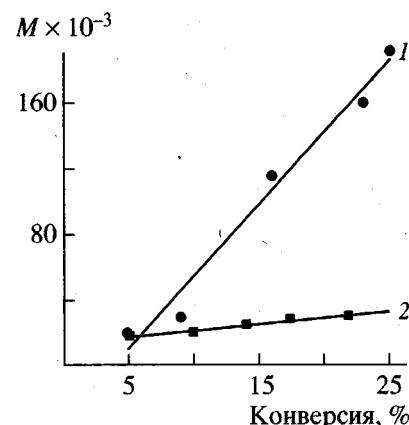
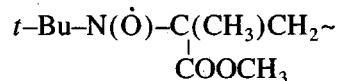


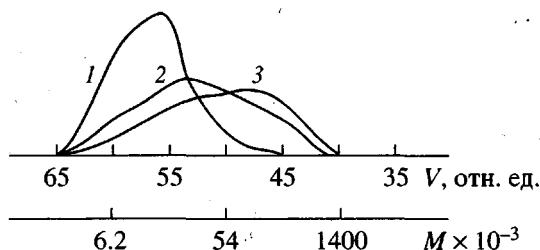
Рис. 3. Зависимость ММ полиметилметакрилата от конверсии.  $T = 313$  К, инициатор ТББ + ДТБХ (1) и ТББ + БХ (2).  $[\text{ТББ}] = 0.4$ ,  $[\text{ДТБХ}] = [\text{БХ}] = 0.1$  мол. %.

Методом спиновых ловушек в системе ТББ + ДТБХ в присутствии MMA зафиксированы спин-аддукты ПММА-радикалов



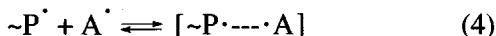
В спектре ЭПР наблюдается тройной спектр с константой расщепления на азоте  $a_N = 15.1$  Э. Это однозначно свидетельствует о радикальном характере полимеризации.

Зависимость молекулярной массы ПММА, синтезированного в присутствии системы ДТБХ-ТББ от конверсии, изменяется линейно в широком интервале значений – от  $1.7 \times 10^4$  до  $2.0 \times 10^5$  (рис. 3). В случае бензохинона этот эффект выражен значительно слабее. Такая зависимость ММ полимера от конверсии характерна для роста цепи по механизму "квазиживых" цепей [6, 7], в том



**Рис. 4.** Кривые ГПХ образцов ПММА с конверсией 4 (1), 17 (2) и 30% (3), полученных при 313 К в присутствии 0.4 мол. % ТББ и 0.1 мол. % ДТБХ.

числе в присутствии инифертеров. Как отмечалось выше, инифертеры [18, 19] – новый тип инициаторов, распадающихся с образованием активного радикала, способного инициировать процесс полимеризации, и стабильного радикала, который может участвовать лишь в стадии обрыва цепи. Из схемы (1) видно, что в результате взаимодействия компонентов бинарного инициатора ДТБХ–ТББ образуется активный алкильный радикал  $R^{\cdot}$ , способный инициировать полимеризацию, а также стабильный радикал  $A^{\cdot}$ , который может координироваться с радикалом роста с образованием лабильной связи



Рост полимерной цепи происходит по ступенчатому механизму в результате последовательных актов распада концевой лабильной связи ( $\sim P^{\cdot} \cdots A$ ) и последовательного присоединения некоторого числа мономерных звеньев и образования новой лабильной связи по схеме:



Следовательно, хиноны в композиции с ЭОС выступают в качестве своеобразных инифертеров. В данном случае “активный” радикал, инициирующий полимеризацию, и стабильный радикал  $A^{\cdot}$ , контролирующий рост полимерной цепи, образуются непосредственно в реакционной системе в результате взаимодействия между собой компонентов бинарного инициатора (схема (1)).

Как видно из полученных данных, повышение концентрации бензохинона и ДТБХ приводит к значительному уменьшению ММ полимера (таблица), что связано с участием хинона в стадиях обрыва и передачи цепи (см. схемы (2) и (3)). Исследование ММР полиметилметакрилата подтверждает линейный характер зависимости ММ от конверсии (рис. 4). Некоторое уширение моды

свидетельствует о росте полидисперсности полимера, что связано с известным участием ТББ в реакциях передачи цепи [14], а также с протеканием конкурентных реакций обрыва (2) и передачи цепи (3). С увеличением конверсии мода последовательно смещается в высокомолекулярную область.

Таким образом, бинарные композиции на основе хинонов и триалкилборанов являются оригинальными инициирующими системами полимеризации акриловых мономеров, ведущими реакцию, вероятно, по механизму “квазиживых цепей”.

Определенным недостатком предложенного способа регулирования роста полимерной цепи является достаточно широкое ММР полимера (рис. 4). Вместе с тем существенным и практически значимым преимуществом предложенного способа инициирования и управления временем жизни полимерной цепи является достаточно высокая скорость полимеризации. Как известно [20], в подавляющем большинстве случаев для “живой” полимеризации, регулируемой стабильными радикалами различного строения и инифертерами, характеристика значительно более низкая (приблизительно на ~1 порядок), чем при обычной радикальной полимеризации, скорость процесса, обеспечивающая отсутствие среднеквадратичного обрыва цепей. Другим положительным моментом, характеризующим предложенные инициаторы-регуляторы, являются сравнительно мягкие температурные условия осуществления синтеза полимеров (40°C). Как известно [3, 4], большинство используемых в настоящее время инифертеров эффективно работают при температурах выше 100°C, что создает определенные трудности их практического применения.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований и Конкурсному центру фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации за финансовую поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гришин Д.Ф. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 10. С. 1007.
- Гришин Д.Ф., Мойкин А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1909.
- Додонов В.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 137.
- Гришин Д.Ф., Вашурин С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1236.
- Гришин Д.Ф., Мойкин А.А. // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 6. С. 786.
- Greszta D., Mardare D., Matyaszewski K. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 97.

7. Черникова Е.В., Покатаева З.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 221.
8. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клайна Т. М.: Мир, 1966.
9. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.Н. Бороганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977. С. 244.
10. Несмеянов А.Н., Кочешков К.К. Методы элементоорганической химии (сурьма, висмут). М.: Химия, 1976. С. 506.
11. Shulze H.H., Fleig W. // Justus Lieb. Ann. Chem. 1972. V. 575. № 2. P. 231.
12. Рафиков С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
13. Moris S. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. № 9. P. 1719.
14. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 451.
15. Yao-Zang Huang, Chen Chen, Fanghua Zhu, Yi Liao // J. Organomet. Chem. 1989. V. 378. № 1. P. 147.
16. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир. С. 614.
17. Разуваев Г.А., Абакумов Г.А., Климов Е.С., Гладышев Е.Н., Баюшкин П.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 5. С. 1128.
18. Кучанов С.С., Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 371.
19. Черникова Е.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1997. С. 25.
20. Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.

## Polymerization of Vinyl Monomers. Initiating Systems Based on Quinones and Organoelement Compounds

D. F. Grishin\*, A. A. Moikin\*, and V. K. Cherkasov\*\*

\*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

\*\*Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
ul. Tropinina 46, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

**Abstract**—When combined with organoelement compounds of nontransition metals, quinones, which usually act as inhibitors of radical processes, are capable of effective initiation of radical vinyl polymerization at a rather low temperature and make it possible to control the lifetime of the polymer chain. The molecular mass of the resulting polymers increases linearly with conversion, which provides indirect evidence that polymerization proceeds according to the pseudo-living chain mechanism.