

УДК 541(49+64):542.952

КОМПЛЕКС ТРИЭТИЛБОР-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН В ПРИСУТСТВИИ ДИ-*трет*-БУТИЛПЕРОКСИТРИФЕНИЛСУРЬМЫ КАК ИНИЦИATOR РАДИКАЛЬНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1999 г. В. А. Додонов, Ю. Л. Кузнецова, А. А. Скатова

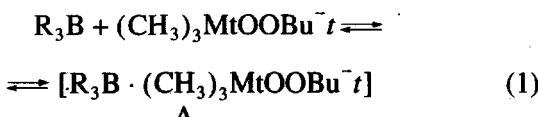
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 20.10.98 г.

Принята в печать 19.01.99 г.

В качестве инициатора низкотемпературной радикальной полимеризации метилметакрилата предложено использовать комплекс триэтилбора с гексаметилендиамином (1 : 1) в присутствии ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьмы. Показано, что в качестве аминосвязывающих соединений удобно применять карбоновые кислоты, сополимеризующиеся с мономером, а также альдегиды. Изучено влияние строения кислот и альдегидов и их концентрации в системе на скорость полимеризации.

Инициирующие системы на основе боралкилов и металлоорганических пероксидов элементов IV и особенно V групп позволяют проводить полимеризацию мономеров винилового ряда в широком интервале температур (−60...+40°C). При этом процесс проходит до глубоких конверсий и образуются полимеры с улучшенными физико-механическими свойствами [1, 2]. Повышенный интерес к данным системам обусловлен еще и тем, что металлокомпоненты инициатора принимают участие не только в стадии инициирования, но и стадиях роста и обрыва реакционных цепей [3]. Причем в стадии инициирования участвуют все три компонента – боралкил, пероксид и мономер по общей схеме



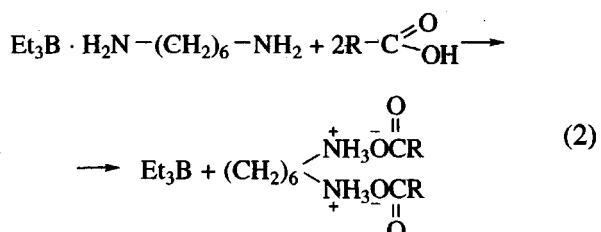
где R – алкил, Mn – металл, M – мономер.

Поскольку боралкилы чрезвычайно чувствительны к кислороду воздуха, их широкое применение технически затруднено. Удобным решением этой проблемы является использование устойчивых к кислороду комплексов боралкилов с

аминами, в частности с гексаметилендиамином (ГМДА). В этом случае возникает необходимость применения аминоотнимающих агентов, т.е. соединений, способных эффективно взаимодействовать с аминами. В качестве таковых могут быть использованы карбоновые кислоты и альдегиды.

Цель настоящего исследования – изучение кинетики полимеризации MMA, инициируемой системой, включающей комплекс триэтилбора с ГМДА (в мольном соотношении 1 : 1) и ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьму (ДТБФС) с участием карбоновых кислот или альдегидов.

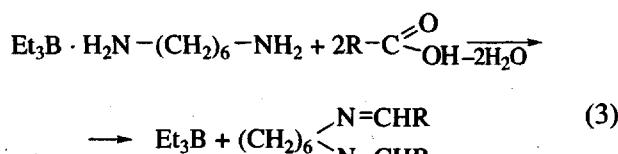
Комплекс реагирует с кислотами с образованием солей по схеме



Здесь R = CH₃, C₁₇H₃₅, C₆H₅, ClCH₂, Cl₃C, CH₂=CH, CH₂=C(CH₃).

При выборе кислот учитывалась в первую очередь их сила, а также способность сополимеризоваться с мономером с образованием прозрачного ПММА.

Бездефектный полимер, как нам представлялось, можно получить при использовании в качестве аминоотнимающих агентов карбонильных соединений, в частности альдегидов. Последние реагируют с комплексом следующим образом:



($\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5, \text{C}_6\text{H}_5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реагенты для полимеризации дополнительно очищали. Комплекс получали путем смешивания триэтилбора с ГМДА в мольном соотношении 1 : 1 в аргоне ($T_{\text{пп}} = 32-33^\circ\text{C}$). ММА, метакриловую (МАК) ($K_a = 4.79 \times 10^{-5}$) и акриловую ($K_a = 5.6 \times 10^{-5}$) кислоты перегоняли при пониженном давлении; бензойную кислоту ($K_a = 2 \times 10^{-5}$) возгоняли; уксусную ($K_a = 1.7 \times 10^{-5}$), стеариновую ($K_a = 1.0 \times 10^{-5}$), хлоруксусную ($K_a = 1.6 \times 10^{-3}$) и трихлоруксусную ($K_a = 1.3 \times 10^{-1}$) кислоты квалификации ч. д. а. применяли без дополнительной очистки. Капроновый, энантовый, бензойный альдегиды многократно промывали разбавленным раствором NaHCO_3 , водой, сушили безводным Na_2SO_4 и перегоняли при пониженном давлении. Чистоту альдегидов оценивали хроматографически. Органические растворители очищали по общепринятым методикам [4]. ДТБФС синтезировали, как описано в работе [5].

В вакуумированную ампулу помещали раствор расчетного количества комплекса в MMA, замораживали, а затем добавляли раствор кислоты (альдегида) с остатком MMA. Полученную смесь дегазировали. Параллельно готовили раствор расчетного количества ДТБФС в диэтиловом эфире и помещали его в дилатометр. Последний подсоединяли к вакуумной установке и отгоняли эфир. После этого дегазированную смесь остальных компонентов из первой ампулы приливали к ДТБФС. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом [6] при 30°C .

Для исследования кинетики полимеризации до высоких конверсий применяли термографичес-

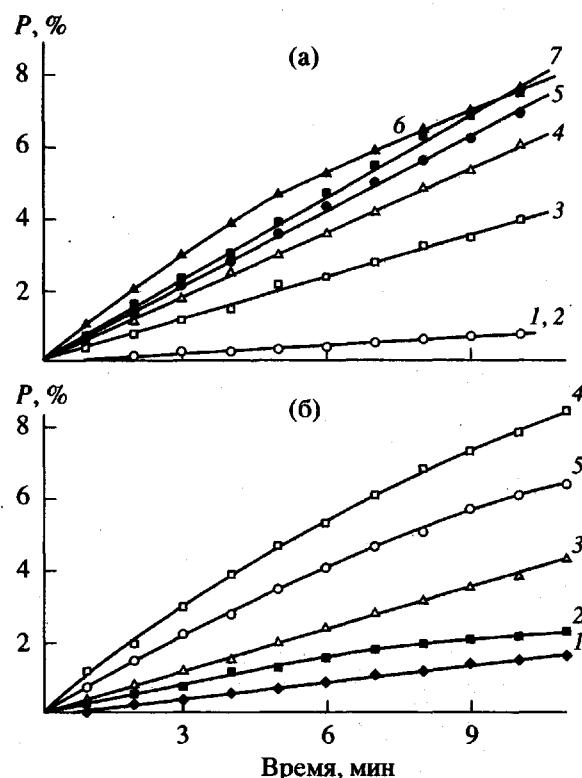


Рис. 1. Начальные участки кинетических кривых полимеризации MMA, инициируемой системами комплекс-ДТБФС-кислота (а) и комплекс-ДТБФС-МАК (б) при 30°C . [Комплекс] = 8, [ДТБФС] = 2 ммоль/моль MMA. а: 1 – хлоруксусная кислота, 2 – трихлоруксусная, 3 – МАК, 4 – акриловая, 5 – стеариновая, 6 – бензойная, 7 – уксусная; концентрация кислоты 8 ммоль/моль MMA; б: [МАК] = 0 (1), 4 (2), 8 (3), 16 (4) и 20 ммоль/моль MMA (5).

кий метод [7]. В данном случае в одну ампулу помещали смесь MMA, комплекса и кислоты (альдегида) и дегазировали. В другую ампулу – эфирный раствор ДТБФС, затем эфир отгоняли. Далее содержимое ампул соединяли и разливали по термографическим ампулам.

Молекулярную массу ПММА определяли вискозиметрическим методом в хлороформе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены кинетические кривые полимеризации MMA, инициируемой системой комплекс-ДТБФС-карбоновая кислота в соотношении 8 : 2 : 8 (ммоль/моль MMA). Для сравнения мольные соотношения компонентов взяты, исходя из подобранных ранее для системы триизобутилбор-ДТБФС (8 : 2) [9]. Следует отметить, что здесь и в дальнейшем расчет производили на

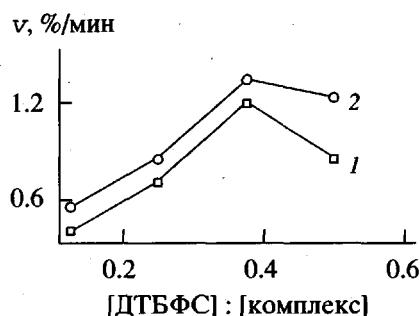
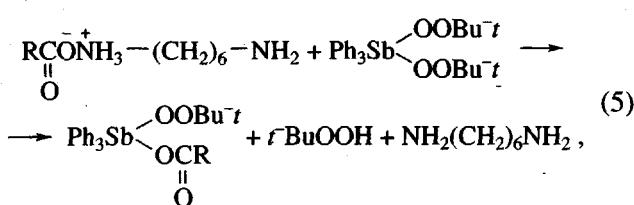
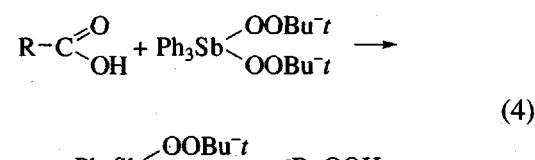


Рис. 2. Влияние мольного отношения ДТБФС к комплексу на начальную скорость полимеризации ММА при 30°C в присутствии MAK (1) и уксусной кислоты (2).

количество молей *трем-бутилпероксигруппы* в пероксиде.

При использовании указанного ряда карбоновых кислот нами, естественно, учитывалась возможность протекания побочных реакций, а именно, ацилирования дипероксида кислотой или ее солью.

Из рис. 1а видно, что максимальная скорость наблюдается в случае использования стеариновой, бензойной, уксусной кислот (кривые 5–7 соответственно), минимальная – в случае хлоруксусной и трихлоруксусной кислот (кривые 1, 2). Снижение скорости, как мы полагаем, происходит за счет ацилирования ДТБФС либо кислотой, либо ее аммонийной солью по схемам



где R = ClCH₂, Cl₃C.

В случае акриловой и метакриловой кислот (кривые 4, 3 соответственно) скорость полимеризации значительно выше по сравнению с галогенсодержащими кислотами, но ниже, чем с алифатическими. Мы полагаем, что эти сополимеризу-

ющиеся карбоновые кислоты или их соли встраиваются в растущую полимерную цепь и теряют способность к диффузии. Кроме того, в случае этих кислот образуется прозрачный ПММА.

Полимеризация ММА была исследована при различных концентрациях MAK (рис. 1б).

Наиболее эффективно происходит инициирование полимеризации MMA при использовании двух молей аминоотнимающего агента на 1 моль ГМДА (1 моль кислоты на каждую аминогруппу) (кривая 4). При этом начальная скорость возрастает в 2 раза по сравнению с изученным ранее соотношением компонентов инициирующей системы (1 моль кислоты на 1 моль ГМДА) (кривая 3). С увеличением концентрации кислоты до 2.5 молей на 1 моль ГМДА (1.25 моля кислоты на 1 аминогруппу) скорость полимеризации остается высокой (кривая 5), однако ниже, чем при соотношении [МАК] : [ГМДА] = 2 : 1 (кривая 4). В этом случае, по-видимому, избыток карбоновой кислоты ацилирует ДТБФС, выводя его из реакции (реакция 4)).

Итак, карбоновые кислоты, особенно акрилового типа, действительно связывают ГМДА в соответствующую соль, однако в случае использования избытка кислоты (рис. 1б, кривая 5) или сильных кислот (рис. 1а, кривые 1, 2) ДТБФС выводится из сферы реакции вследствие ацилирования. Поэтому нами было изучено влияние концентрации пероксида на начальную скорость полимеризации MMA, инициируемую комплексом и ДТБФС в присутствии MAK или уксусной кислоты. Соотношение [кислота] : [комплекс] составляло 2 : 1 (1 моль кислоты на каждую аминогруппу ГМДА).

Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации ДТБФС скорость возрастает и достигает максимального значения при мольном соотношении [ДТБФС] : [комплекс] = 0.375. Полученные данные свидетельствуют о том, что целесообразно проводить полимеризацию на данной системе с мольными соотношениями компонентов инициатора [комплекс] : [ДТБФС] : [кислота] = 8 : 3 : 16, которые заметно отличаются от предложенных ранее для системы триизобутилбор–ДТБФС [9]. Энергия активации составила 32.0 кДж/моль, если брали MAK. За 2.5 ч получен прозрачный блок ПММА с $M = 4.5 \times 10^5$.

Проведенные исследования показывают, что при использовании выбранной инициирующей системы существенное влияние на скорость инициирования оказывает строение карбоновой кислоты, которая, как уже отмечалось, довольно легко может выводить из сферы реакции ДТБФС. Не

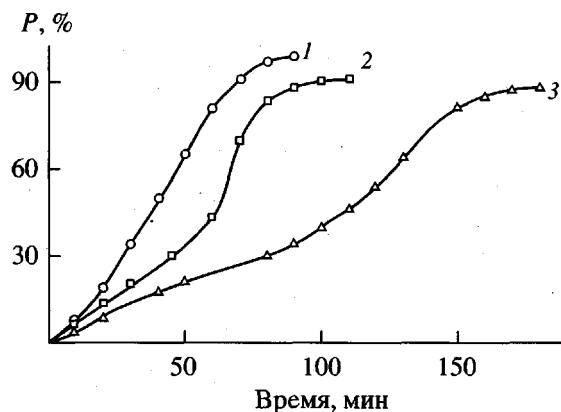


Рис. 3. Влияние строения радикала альдегида на характер кинетических кривых полимеризации ММА, инициируемой системой комплекс-ДТБФС-альдегид при 30°C. [Комплекс] = 8, [ДТБФС] = 3, [альдегид] = 16 ммол/моль ММА; 1 – бензальдегид, 2 – энантовый альдегид, 3 – капроновый.

исключена возможность, что кислота в зависимости от K_a может частично реагировать и с триэтилбором [10] и тем самым дезактивировать другой необходимый компонент инициирующей системы.

Полученные в присутствии всех используемых кислот полимеры (за исключением метакриловой и акриловой) не обладали прозрачностью из-за образующейся соли амина. В связи с этим нами были выбраны в качестве аминоотнимающих средств альдегиды, которые не реагируют с ДТБФС, а с триалкилборатами взаимодействуют лишь при 80–150°C [10], но при этом легко реагируют с аминами с образованием оснований Шиффа по реакции (3).

Как видно из рис. 3, при соотношении компонентов инициирующей системы [комплекс] : [ДТБФС] : [альдегид] = 8 : 3 : 16 полимеризация проходит до 90–98% за 1.5–3 ч. Получены прозрачные блоки ПММА с $M = 1.8 \times 10^5$ (для энантового альдегида) и 2.3×10^5 (для капронового и бензойного). Энергия активации в случае использования капронового альдегида составила 48.4 кДж/моль.

На основании изложенных данных можно сделать вывод о том, что альдегиды – более удобные аминоотнимающие агенты в отличие от карбоновых кислот. Это обусловлено тем, что карбонильные соединения не реакционноспособны по отношению к борату и пероксиду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Разуваев Г.А., Додонов В.А., Иванова Ю.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
- Додонов В.А. // Металлоорганические соединения и радикалы. М.: Наука, 1985. С. 40.
- Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2070.
- Вайсбергер А., Проскауэр Д., Ридик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Додонов В.А., Драгичь А.И., Аксенова И.Н., Семенчева Л.Л. А.с. 1567584 СССР // Б.И. 1990. № 20. С. 89.
- Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л.: Химия, 1972. С. 393.
- Арутин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1972. Вып. 2. С. 74.
- Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Под ред. Морозова Л.А. М.: Химия, 1972.
- Иванова Ю.А. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1975.
- Михайлов Б.М., Бубнов Ю.Н. Бороганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977.

Triethylborane–Hexamethylenediamine Complex Combined with Di-*tert*-butylperoxytriphenylantimony As Initiator of the Low-Temperature Polymerization of Methyl Methacrylate

V. A. Dodonov, Yu. L. Kuznetsova, and A. A. Skatova

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

Abstract—Triethylborane–hexamethylenediamine (1 : 1) complex combined with di-*tert*-butylperoxytriphenylantimony was found to be an initiator of the low-temperature radical polymerization of methyl methacrylate. It was shown that carboxylic acids which undergo copolymerization with the monomer, as well as aldehydes, can be used to bind amino compounds. The effects of the structure of acids and aldehydes and their concentration on the rate of copolymerization were studied.