ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2000, том 42, № 9, с. 1478–1482

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541(64+49):547(244+415)

КОМПЛЕКСЫ ТРИАЛКИЛБОРАНОВ С ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ–ДИ-*трет*-БУТИЛПЕРОКСИТРИФЕНИЛСУРЬМА В ПРИСУТСТВИИ КЕТОНОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНИЦИАТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2000 г. **В. А. Додонов, А. А. Скатова, Ю. Л. Кузнецова, И. И. Брежнева**

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

Поступила в редакцию 29.09.1999 г.
Принята в печать 31.01.2000 г.

Исследована радикальная полимеризация ММА, инициируемая системой комплексы Et_3B, *i*-Pr_3B, *i*-Bu_3B с H_2N–$(CH_2)_6$–NH_2(1 : 1)–ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьма, при 30°C в присутствии некоторых кетонов. Показано, что в случае использования ацетона, ацетофенона и бензофенона строение кетона незначительно влияет на скорость полимеризации. Строение органического радикала в боралкиле заметно сказывается на кинетических параметрах процесса: максимальная начальная скорость полимеризации наблюдается в случае комплекса Et_3B–H_2N–$(CH_2)_6$–NH_2. Типичный ингибитор радикальной полимеризации – бензохинон в присутствии боралкилов, хотя и снижает скорость полимеризации, но не останавливает процесс, выступая в качестве передатчика цепи.

Ранее было показано [1], что система боралкил–элементоорганический пероксид (**ЭОП**) является инициатором низкотемпературной полимеризации виниловых мономеров. Эта система имеет ряд преимуществ перед традиционными радикальными инициаторами, поскольку позволяет проводить полимеризацию с высокими скоростями до глубоких конверсий и в широком диапазоне температур (от –40 до 60°C). При этом образуются полимеры с улучшенными физико-механическими свойствами.

Однако широкое использование данных инициирующих систем затруднено вследствие крайне высокой чувствительности боралкилов, в частности триэтилбора и триизопропилбора, к кислороду воздуха. Поэтому в качестве компонентов инициирующей системы были предложены [2] устойчивые на воздухе комплексы боралкилов с аминами. При этом возникает необходимость использования соединений (активаторов), при взаимодействии которых с амином высвобождается боралкил, генерирующий в присутствии ЭОП свободные радикалы в мономере. В качестве активаторов ранее были изучены карбоновые кислоты и альдегиды [2], в настоящей работе – кетоны.

Цель данной работы – изучение полимеризации ММА под действием комплексов триэтилбора (**ТЭБ**), триизопропилбора (**ТИПБ**), триизобутилбора (**ТИББ**) с гексаметилендиамином (**ГМДА**) в присутствии ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьмы (**ДТБФС**) и ряда алифатических и ароматических кетонов – ацетона, ацетофенона, бензофенона, а также бензохинона и кетона Михлера в качестве активаторов.

На основании существующих представлений можно полагать, что при добавлении кетонов к комплексам происходит связывание ГМДА и освобождение боралкила в соответствии с уравнением

$$R_3B \cdot H_2N(CH_2)_6NH_2 + 2R'\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}R'' \xrightarrow[-2H_2O]{} \longrightarrow R_3B + \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!C{=}N(CH_2)_6N{=}C\!\!\diagup\!\!\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}, \quad (1)$$

где R = Et, *i*-Pr, *i*-Bu; R' = Me, Ph; R'' = Me, Ph.

Высвобождающийся боралкил далее может реагировать с ДТБФС в присутствии мономера с образованием свободных радикалов согласно предложенной ранее [1] схеме

$$R_3B + \begin{matrix} t\text{-BuOO} \\ t\text{-BuOO} \end{matrix}\!\!>SbPh_3 + M \longrightarrow$$
$$\longrightarrow t\text{-BuO}^{\cdot} + RM^{\cdot} + \left[\begin{matrix} R_2BO \\ t\text{-BuOO} \end{matrix}\!\!>SbPh_3\right] \quad (2)$$

(R = Et, *i*-Pr, *i*-Bu; M = ММА).

Кроме того, мы полагаем, что образующиеся по схеме (1) имины способны регулировать молекулярную массу ПММА за счет передачи цепи. При этом образуются сопряженные радикалы >C=N–ĊH–.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы триалкилборанов с ГМДА получали путем смешивания реагентов в мольном соотношении 1 : 1 в атмосфере аргона. Об образовании комплексов судили по точкам плавления и ИК-спектрам. Бензохинон синтезировали и перекристаллизовывали, как описано в работе [3]. ДТБФС получали по методике [4]. ММА перегоняли при пониженном давлении ($T_{кип}$ = 25°C при 22 мм рт. ст.). Кетоны и органические растворители очищали по общепринятым методикам [5–7].

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим [8] и термографическим методами [9] при 30°C. Дилатометрические и термографические ампулы заполняли, как описано в работе [2]. Молекулярную массу ПММА определяли вискозиметрическим методом в хлороформе [10].

Соотношения компонентов инициатора [комплекс] : [ДТБФС] : [кетон] выбирали, исходя из предложенных ранее в работах [2, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была исследована полимеризация ММА при 30°C, инициируемая комплексом ТЭБ с ГМДА (8 ммоль/моль ММА) и ДТБФС (1.5 ммоль/моль ММА) в присутствии кетонов (16 ммоль/моль ММА): ацетона, ацетофенона и бензофенона (рис. 1, кривые *1–3*). Как видно из рис. 1, начальная скорость реакции мало зависит от строения активатора. Однако следует отметить, что в присутствии ацетона скорость несколько выше, что, по-видимому, обусловлено более эффективным взаимодействием этого кетона с ГМДА. Следует отметить, что при использовании данных многокомпонентных инициирующих систем зависимость

Рис. 1. Начальные участки кинетических кривых полимеризации ММА, инициируемой системой комплекс ТЭБ–ГМДА–ДТБФС–кетон при 30°C. [Комплекс] = 8; [ДТБФС] = 1.5 ммоль/моль ММА. Концентрация кетонов указана в скобках. *1* – ацетон (16), *2* – ацетофенон (16), *3* – бензофенон (16), *4* – бензохинон (8), *5* – кетон Михлера (16).

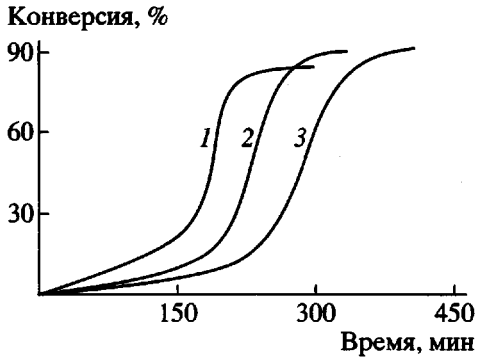


Рис. 2. Полный вид кинетических кривых полимеризации ММА, инициируемой системой комплекс ТЭБ–ГМДА–ДТБФС–кетон при 30°C. [Комплекс] = 8; [ДТБФС] = 1.5; [кетон] = = 16 ммоль/моль ММА. *1* – ацетон, *2* – бензофенон, *3* – ацетофенон.

конверсии от времени не всегда строго прямолинейна, как в данном случае, что обусловлено составом и строением компонентов инициирующей смеси. Определена эффективная энергия активации, которая составила 44.4 кДж/моль, при использовании в качестве активатора бензофенона.

При полимеризации ММА, инициируемой комплексом ТЭБ с ГМДА и ДТБФС в присутствии отмеченных выше активаторов при 30°C, получены прозрачные блоки ПММА, молекулярная масса которых $M \times 10^{-4}$ = 62, 64, 67. Полный вид кинетических кривых представлен на рис. 2. Полимеризация ММА, инициируемая этим комплексом, завершается за 5–6 ч в зависимости от выбранного

Полимеризация ММА, инициируемая системой комплекс ТИПБ (ТЭБ) с ГМДА–ДТБФС–бензофенон при различных концентрациях компонентов, и молекулярные массы ПММА

Концентрации компонентов инициатора: комплекс–ДТБФС–бензофенон, ммоль/моль ММА	Начальная скорость $v_0 \times 10^4$, моль/л с		$M \times 10^{-5}$	
	ТИПБ	ТЭБ	ТИПБ	ТЭБ
8 : 1.5 : 16	1.63	2.57	10.2	6.7
4 : 0.75 : 8	1.09	2.02	12.1	16.8
2 : 0.37 : 4	0.78	2.02	13.6	21.4

кетона. Концентрация остаточного мономера 8–12% (без прогревания).

Чтобы получить сравнительные данные по влиянию строения алкильного радикала боралкила на процесс полимеризации ММА, инициируемой выбранными системами, необходимо было первоначально исследовать влияние изменения концентрации инициатора. Это вызвано тем, что растворимость некоторых синтезированных комплексов в мономере ограничена. В таблице представлены данные по изменению концентраций компонентов инициатора при постоянном мольном соотношении комплекса триалкилбора с ГМДА–ДТБФС–бензофенона. Как видно, при уменьшении концентраций в 2 и 4 раза в случае триизопропильного комплекса начальная скорость полимеризации уменьшается в ~2 раза, а ММ увеличивается от 1.02×10^6 до 1.36×10^6. Экспериментально определенный порядок реакции по инициатору равен 0.53, что свидетельствует о свободнорадикальном механизме процесса и согласуется с результатами, полученными ранее [12].

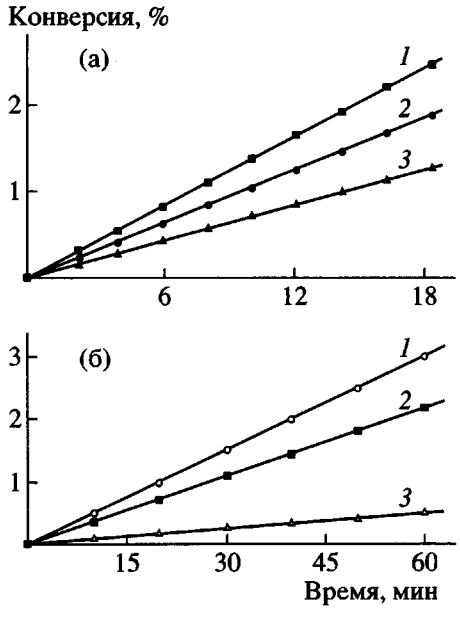


Рис. 3. Начальные участки кинетических кривых полимеризации ММА, инициируемой системой комплекс триалкилбора с ГМДА–ДТБФС–бензофенон (а) и комплекс ТЭБ–ГМДА–ДТБФС–бензохинон (б) при 30°С. а: [комплекс] = 2; [ДТБФС] = 0.375; [бензофенон] = 4. *1* – ТЭБ, *2* – ТИББ, *3* – ТИПБ; б: [комплекс] = 8; [ДТБФС] = = 1.5 ммоль/моль ММА. [Бензохинон] = 8 (*1*), 16 (2), 24 (*3*).

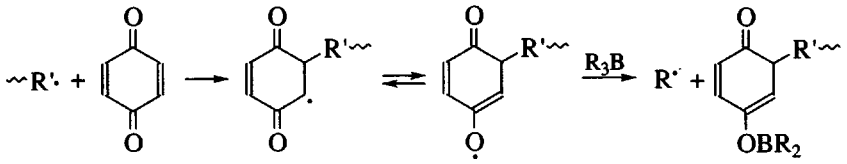
Влияние строения радикала боралкила на начальную скорость полимеризации ММА, инициируемую комплексами боралкилов с ГМДА и ДТБФС в присутствии бензофенона, изучали на примере комплексов Et_3B, $i\text{-}Pr_3B$ и $i\text{-}Bu_3B$ с ГМДА. Соотношение компонентов системы составило 2 : 0.37 : 4 ммоль/моль ММА. На рис. 3а представлены начальные участки кинетических кривых полимеризации ММА, инициируемой данной системой. Как видно, наиболее активными являются комплексы, содержащие первичные алкильные группы при атоме бора, т.е. Et_3B и $i\text{-}Bu_3B$ (кривые *1*, *2*). Соответственно и ММ (2.14×10^6 и 2.29×10^6) выше по сравнению с $i\text{-}Pr_3B$ (1.36×10^6). Такое отличие, очевидно, связано с более высокой константой передачи цепи на $i\text{-}Bu_3B$ [13].

При использовании кетона Михлера в качестве активатора полимеризации ММА, инициируемой комплексом ТЭБ с ГМДА, за 3 суток при комнатной температуре получен прозрачный голубоватого оттенка полимер с $M = 7.6 \times 10^5$. Такой результат согласуется с низкой начальной скоростью (рис. 1, кривая *5*), что, очевидно, обусловлено реакционной способностью этого карбонильного соединения по отношению к ГМДА.

Известно [14], что бензохинон в присутствии боралкила не оказывает ингибирующего эффекта, а, напротив, способствует повышению скорости полимеризации.

При проведении полимеризации ММА, инициируемой комплексом ТЭБ с ГМДА и ДТБФС в присутствии бензохинона, процесс проходит

значительно медленнее (рис. 1, кривая *4*), чем при использовании бензофенона (рис. 1, кривая *3*) и существенно зависит от концентрации бензохинона. На рис. 3б представлены начальные участки кинетических кривых полимеризации при различных концентрациях бензохинона (8, 16, 24 ммоль/моль ММА). Видно, что при соотношении [бензохинон] : : [ТЭБ] = 1 (кривая *1*) наблюдается максимальное значение скорости полимеризации. При увеличении соотношения в 2 и 3 раза (кривые *2* и *3*) скорость заметно падает. Снижение скорости полимеризации обусловлено тем, что в этих условиях вторичные кислородцентрированные радикалы (А), образующиеся за счет взаимодействия радикалов роста с бензохиноном, реагируют с высокой константой скорости (~10^6 л/моль с [15]) с боралкилом, что и приводит к расходованию последнего как одного из компонентов инициирующей системы:



(3)

А

Подобное снижение скорости полимеризации имеет место при полимеризации ММА, инициируемой дициклогексилпероксидикарбонатом, при соотношении [бензохинон] : [ТИББ] > 3 [14].

При использовании различных концентраций бензохинона (8, 16, 24 ммоль/моль ММА) за ~2 суток при комнатной температуре получены желтокоричневые блоки ПММА, что действительно свидетельствует о том, что типичный ингибитор радикальной полимеризации – бензохинон в присутствии боралкилов не останавливает процесс полимеризации. ММ составили (5.1, 2.8, 1.7) × 10^5 соответственно. Снижение ММ с повышением концентрации бензохинона связано, на наш взгляд, с увеличением числа актов передачи цепи на это соединение. Кроме того, пониженное значение ММ объясняется и реакциями передачи цепи на имины, как и предполагалось при постановке целей работы.

Таким образом, исследование полимеризации ММА, инициируемой комплексами ряда боралкилов с ГМДА в присутствии ДТБФС и различных кетонов, показало, что ацетон, ацетофенон и бензофенон являются эффективными активаторами по отношению к выбранным комплексам. При этом полимеризация проходит при 30°С до глубоких конверсий за 5–6 ч с образованием прозрачных блоков ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлоорганические соединения и радикалы / Под ред. Кабачника М.И. М.: Наука, 1985. С. 40.
2. *Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Скатова А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 9. С. 1516.
3. Практикум по органическому синтезу: Уч. пособие для студентов пед. ин-тов. М.: Просвещение, 1974. С. 192.
4. *Додонов В.А., Дрэгичь А.И., Аксенова И.Н., Семенычева Л.Л.* А.с. 1567584 СССР // Б.И. 1990. № 20. С. 89.
5. *Вайсбергер А., Проскауэр Д., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
6. *Юрьев Ю.К.* Практические работы по органической химии. М.: МГУ, 1961. Вып. 1, 2.
7. *Вульфсон Н.С.* Препаративная органическая химия. М.: Химия, 1964.
8. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л.: Химия, 1972. С. 393.
9. *Арулин В.И., Ефимов Л.И.* // Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1972. Вып. 2. С. 74.
10. Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Под ред. Морозова Л.А. М.: Химия, 1972.
11. *Иванова Ю.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Горький: НИИ полимеров им. акад. В.А. Каргина, 1975.
12. *Додонов В.А., Аксенова И.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 422.
13. *Разуваев Г.А., Додонов В.А., Аксенова И.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 66.
14. *Додонов В.А., Аксенова И.Н., Кузнецова Ю.Л.* // Вестник ННГУ. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1996. С. 124.
15. *Ингольд К., Робертс Б.* Реакции свободно-радикального замещения. М.: Мир, 1974.

Complexes of Trialkylboranes with Hexamethylenediamine in the Presence of Di-*tert*-butylperoxytriphenylantimony and Ketones as Effective Initiators of the Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

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

Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

Abstract—The free-radical polymerization of MMA initiated by the system composed of Et_3B, *iso*-Pr_3B, and *iso*-Bu_3B complexes with H_2N–$(CH_2)_6$–NH_2(1 : 1) di-*tert*-butylperoxytriphenylantimony, and some ketones was studied at 30°C. It was shown that in the case of acetone, acetophenone, and benzophenone, the structure of ketone insignificantly affects the rate of polymerization. The structure of organic radical in alkylborane appreciably influences the kinetic parameters of the process: the maximum initial rate of polymerization is observed for the Et_3B–H_2N–$(CH_2)_6$–NH_2 complex. In the presence of alkylboranes, benzophenone, a typical inhibitor of free-radical polymerization, reduces the rate of the process; however, it does not stop this reaction and acts as a chain-transfer agent.