

УДК 541(64+515):547(39+244)

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ММА, РЕГУЛИРУЕМАЯ СИСТЕМОЙ ТРИ-*n*-БУТИЛБОР- α,β -НЕПРЕДЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛЬНОЕ СОЕДИНЕНИЕ

© 2000 г. В. А. Додонов, Ж. В. Гарусова, Т. И. Старостина, Ю. Е. Беганцова

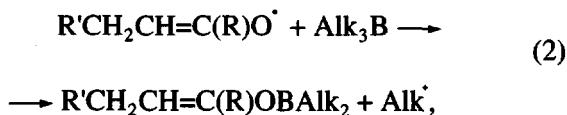
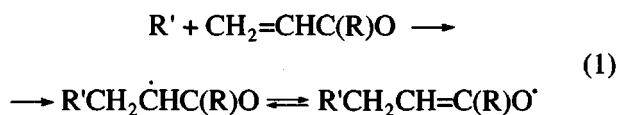
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2*

Поступила в редакцию 05.10.1999 г.

Принята в печать 16.03.2000 г.

Изучена полимеризация ММА, инициируемая дициклогексилпероксидикарбонатом при одновременном присутствии три-*n*-бутилбора и α,β -непредельных карбонильных соединений. Последние взаимодействуют с радикалами роста с образованием кислородцентрированных радикалов, вступающих в S_R2 -замещение с боралкилом, что увеличивает скорость полимеризации и снижает ММ полимера в интервале 1.5×10^6 – 5.0×10^4 в зависимости от строения карбонильного соединения. Показано, что образующиеся полимеры обладают повышенной стабильностью по отношению к термоокислительной деструкции.

В работах Brown с сотрудниками [1, 2] показано, что боралкилы способны участвовать в реакциях 1,4-присоединения с α,β -непредельными карбонильными соединениями по цепному радикальному механизму. При этом реакция протекает при комнатной температуре и завершается в течение 0.5–2 ч в зависимости от строения карбонильного соединения. В качестве инициатора данного процесса может выступать кислород, органический пероксид или УФ-облучение. В ходе реакции наблюдается удлинение алкильной цепи в аллокси-группе по схеме



где R – водород, алкил; R' – алкил. Образующиеся алкильные радикалы способны инициировать цепной радикальный процесс (реакции (1), (2)).

Введение в полимеризующуюся массу виниловых мономеров малых количеств α,β -непредель-

ных карбонильных соединений в сочетании с некоторыми металлоорганическими соединениями непереходных элементов позволяет регулировать ММ полимеров. В условиях радикальной полимеризации, инициированной ацильными пероксидами, непредельное карбонильное соединение, реагируя с растворимым макрорадикалом, образует новый радикал роста (реакция (1)). Кислородцентрированный радикал с высокой скоростью вступает в реакцию S_R2 -замещения на металлическом центре введенного элементоорганического соединения (реакция (2)).

В результате обрыва цепи возникают алкильные радикалы, которые участвуют в стадиях продолжения реакционной цепи, а образующаяся макромолекула содержит борсодержащую концевую группу, что должно приводить к повышению устойчивости полимеров к термоокислительной деструкции. Цель настоящей работы – изучение влияния α,β -непредельных альдегидов и кетонов различной степени замещения при двойной связи на кинетические параметры полимеризации ММА, инициируемой дициклогексилпероксидикарбонатом (ЦПК), в присутствии малых добавок три-*n*-бутилбора, на изменение ММ образующегося ПММА, а также на устойчивость последнего к термоокислительной деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA сушили над сернокислым натрием и перегоняли, собирая фракцию, кипящую при 100–101°C. Органические растворители очищали по общепринятым методикам [3]. ЦПК переосаждали из ацетона в водно-метанольную смесь, а гидрохинон очищали перекристаллизацией из эфирно-гексановой смеси. Три-*n*-бутилбор (ТНББ) получали по методике [4]. Акролеин синтезировали дегидратацией глицерина [5]. Винилметилкетон сушили над сернокислым натрием, очищали разгонкой, собирая фракцию с температурой кипения 33–34°C/130 мм рт. ст. Изопропенилметилкетон и винилфенилкетон получали разложением соответствующих солей Манниха [6]. В синтезе винилэтилкетона использовали реакции CdEt₂ с хлорангидридом акриловой кислоты [7]. Окись мезитила [8] и кротоновый альдегид [9] синтезировали по реакции конденсации.

Полимеризацию MMA при 30°C изучали термографическим методом [10]. Предварительно готовили раствор определенных ранее оптимальных концентраций: ЦПК (0.5 мас. %) и карбонильного соединения (1 мол. %) в MMA. В серии опытов в полимеризующуюся массу вводили еще и гидрохинон (1.5 мас. %). Растворы дегазировали многократным замораживанием и последующим размораживанием при пониженном давлении. Из специального дозатора отдельно вводили ТНББ (0.8 мол. %). Приготовленный раствор дозировали в вакуумированные тензометрические ампулы и помещали в ячейки тензостанции [10].

Значения молекулярной массы ПММА определяли с помощью вискозиметра Уббелоде [11].

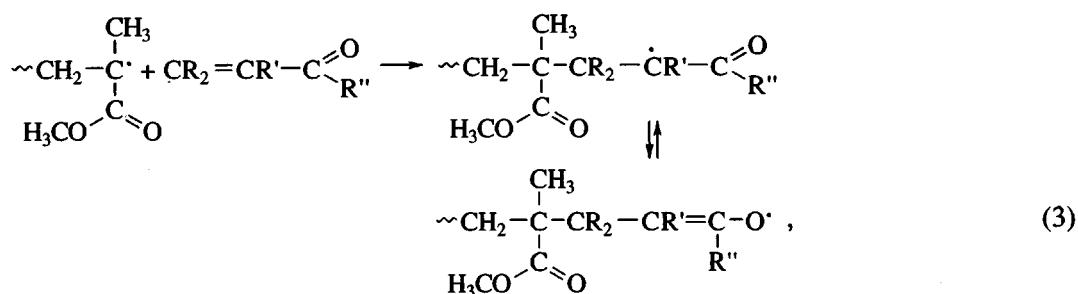
Стабильность полимеров к термоокислительной деструкции изучали термогравиметрическим методом [12] при 250 и 270°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризацию MMA, инициированную ЦПК, проводили в присутствии ТНББ и кетонов с незамещенной винильной группой – винилметилкетона, винилэтилкетона и винилфенилкетона, а также акролеина. Надо подчеркнуть, что в отсутствие ЦПК система ТНББ–непредельное карбонильное соединение практически не инициирует полимеризацию MMA. Так, при выдерживании MMA в дилатометрической ампуле при 30°C в течение 3 ч в присутствии 1 мол. % винилметилкетона и 0.8 мол. % ТНББ видимое изменение объема не происходило, а после шестичасового выдерживания раствора в нем весовым методом было найдено всего 4.5% полимера.

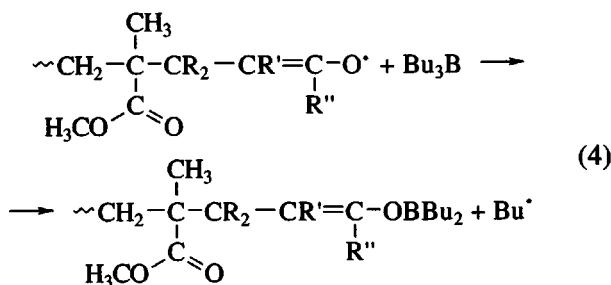
На рис. 1 представлен полный вид кинетических кривых полимеризации MMA как в присутствии указанных незамещенных α , β -непредельных карбонильных соединений (кривые 1–4), так и в отсутствие донных добавок (кривая 5). Видно, что введение 1 мол. % винилметилкетона в полимеризующуюся массу (кривая 1), акролеина (кривая 2) и винилэтилкетона (кривая 3) значительно увеличивает начальные скорости полимеризации.

Как мы полагаем, увеличение скорости происходит за счет внедрения в растущую цепь непредельных карбонильных соединений с последующей реакцией S_{R^2} -замещения на бороганическом центре



где R = –H, –CH₃, –C₂H₅; R' = –H, –CH₃; R'' = –H, –CH₃, –C₂H₅, –C₆H₅. Образующиеся кислородцен-

тированные радикалы с высокой скоростью ($\sim 10^6$ моль/л с) реагируют с ТНББ [13]



Таким путем, как уже отмечалось, происходит увеличение скорости полимеризации за счет образующихся бутильных радикалов, способных инициировать процесс, и понижение молекулярной массы ПММА за счет обрыва цепи. Кроме того, возможно повышение термоокислительной стабильности образующихся полимеров за счет концевой борсодержащей группы.

Действительно, введение винилалкилкетонов и особенно акролеина в полимеризующуюся массу ММА приводит к уменьшению ММ в 4–8 раз (с 1.5×10^6 до $(1.8\text{--}4.0) \times 10^5$) образующихся полимеров (табл. 1).

Обращает на себя внимание то, что влияние винилфенилкетона на полимеризацию MMA (рис. 1, кривая 4) отличается некоторым своеобразием. Данный кетон фактически не увеличивает начальную скорость полимеризации, но при

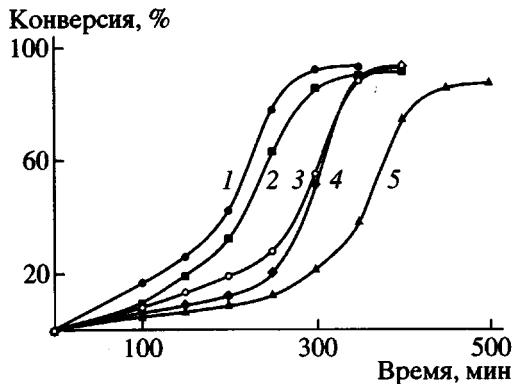
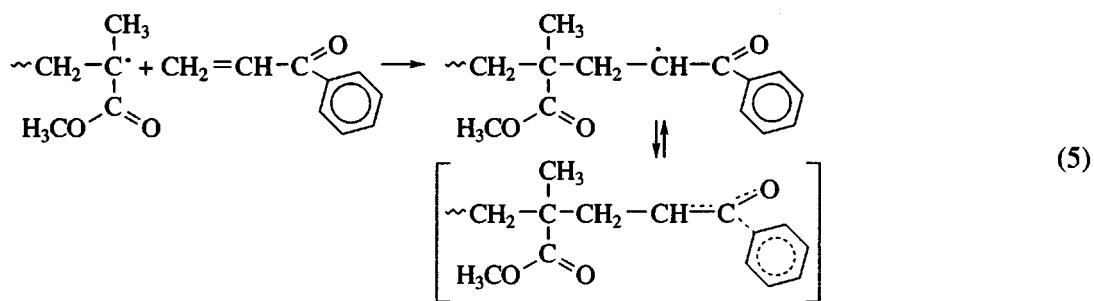


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной ЦПК, при 30°C в присутствии ТНББ (0.8 мол. %) и добавок α,β -незамещенных непредельных карбонильных соединений (1 мол. %): 1 – винилметилкетон, 2 – акролеин, 3 – винилэтилкетон, 4 – винилфенилкетон, 5 – без добавок.

этом ММ полимера уменьшается в 2 раза. Полагаем, что образующийся малореакционноспособный радикал (реакция (5)), в котором неспаренный электрон за счет $(\pi-e)$ -сопряжения распределен по углеродному скелету фенильного кольца и карбонильной группе, выступает преимущественно в качестве акцептора радикалов роста и с трудом реагирует с ТНББ по реакции



При проведении полимеризации MMA в присутствии метилзамещенных карбонильных соединений как при α -, так и β -углеродных атомах винильной группы (изопропенилметилкетон, окись мезитила, кротоновый альдегид) имеет место снижение ММ полимеров в 3–4 раза по сравнению с ПММА, полученным в отсутствие данных добавок (табл. 1). На рис. 2 представлен полный вид кинетических кривых полимеризации MMA, инициированной ЦПК, в присутствии ТНББ и указанных выше соединений. Как оказалось, добавки замещенных карбонильных соединений (кривые 1–3) увеличивают скорость полимеризации по сравнению с полимеризацией, проводимой в отсутствие данных добавок (кривая 4), однако она остается меньшей,

чем в присутствии незамещенного карбонильного соединения, например винилметилкетона (кривая 5).

Как ожидалось, замещенные карбонильные соединения труднее реагируют с радикалом роста, но и в этом случае имеет место образование кислородцентрированных радикалов, способных участвовать в реакции передачи цепи в присутствии ТНББ (реакция (4)).

Подтверждением предложенной схемы участия α,β -непредельных карбонильных соединений в процессе радикальной полимеризации MMA с добавками триалкилбора являются опыты, проведенные на тех же системах в присутствии гидро-

Таблица 1. ММ полимеров, полученных в присутствии ТНББ (0.8 мол. %) и добавок непредельных карбонильных соединений (1 мол. %) (инициатор ЦПК (0.5 мас. %), $T = 30^\circ\text{C}$)

Добавка	Значение $M \times 10^4$	
	без гидрохинона	в присутствии 1.5 мас. % гидрохинона
—	146.0	32.0
Акролеин	18.0	5.0
Винилметилкетон	36.0	9.0
Винилэтилкетон	40.0	17.0
Винилфенилкетон	65.0	16.6
Окись мезитила	38.2	24.5
Кротоновый альдегид	43.0	26.2
Изопропенилметилкетон	48.0	20.0

хиона. Общеизвестно, что гидрохинон является слабым ингибитором гомополимеризации MMA в отсутствие кислорода. Введение же боралкила в полимеризующуюся массу практически полностью снимает ингибирующее действие гидрохинона, даже при высоких концентрациях последнего [14, 15]. α,β -Непредельные карбонильные соединения при радикальной полимеризации, реагируя с радикалами роста, образуют кислородцентриро-

ванные радикалы (реакция (3)). Последние, как известно, эффективно реагируют с гидрохиноном [16]. Поэтому введение гидрохинона в полимеризующуюся массу должно оказаться на кинетических особенностях процесса, способствовать снижению молекулярной массы ПММА и при этом повысить стабильность ПММА к термоокислению.

На рис. 3 представлен полный вид кинетических кривых полимеризации MMA, инициированной ЦПК, в присутствии ТНББ и добавок винилметилкетона (1 мол. %) и гидрохинона (1.5 мас. %). Как видно из рис. 3, при совместном присутствии винилметилкетона и гидрохинона (кривая 1) скорость полимеризации MMA, инициируемой ЦПК, в присутствии ТНББ значительно выше, чем в случаях, когда в полимеризующейся массе присутствуют только винилметилкетон (кривая 2) или только гидрохинон (кривая 3). Особо следует заметить, что молекулярная масса ПММА, полученного в присутствии винилметилкетона и гидрохинона, снизилась в 16 раз (с 1.5×10^6 до 9.0×10^4) по сравнению с полимером, полученным без указанных добавок, и в 4 раза (с 3.6×10^5 до 9.0×10^4) по сравнению с образцом, полученным только в присутствии винилметилкетона (табл. 1).

Значительное снижение ММ полимеров и увеличение начальных скоростей полимеризации MMA при введении незамещенных карбонильных соединений и гидрохинона, свидетельствует о том, что образующиеся кислородцентрированные

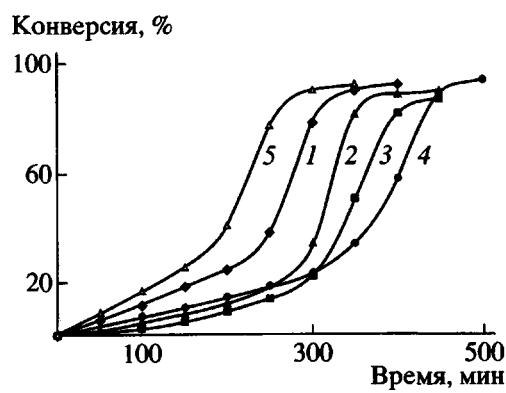


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной ЦПК, при 30°C в присутствии ТНББ (0.8 мол. %) и добавок α,β -незамещенных непредельных карбонильных соединений (1 мол. %): 1 – кротоновый альдегид, 2 – окись мезитила, 3 – изопропенилметилкетон, 4 – без добавок, 5 – винилметилкетон.

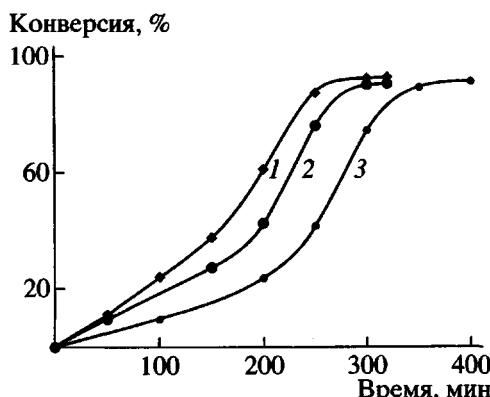
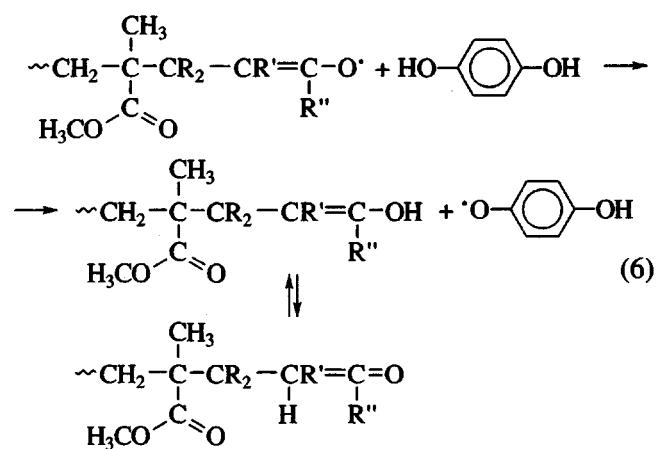


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной ЦПК, при 30°C в присутствии ТНББ (0.8 мол. %) и добавок: 1 – 1 мол. % винилметилкетона + 1.5 мас. % гидрохинона, 2 – 1 мол. % винилметилкетона, 3 – 1.5 мас. % гидрохинона.

Таблица 2. Данные термоокислительного распада ПММА, полученного в результате полимеризации ММА, инициированной ЦПК (0.5 мас. %) в присутствии ТНББ (0.8 мол. %) и ряда добавок карбонильных соединений

Образец, №	Добавка	$M \times 10^4$	Потеря массы за 30 мин, %	
			250°C	270°C
1	—	146	76.0	89.6
2	Винилметилкетон (1 мол. %), без ТНББ	154	68.2	80.0
3	Винилметилкетон (1 мол. %)	36	26.2	31.1
4	Винилэтилкетон (1 мол. %)	40	31.8	66.7
5	Изопропенилметилкетон (1 мол. %)	48	42.1	45.9
6	Гидрохинон (1.5 мас. %)	32	56.7	86.0
7	Винилметилкетон (1 мол. %) + гидрохинон (1.5%)	90	19.5	36.7
8	Винилэтилкетон (1 мол. %) + гидрохинон (1.5%)	17	29.7	47.1
9	Изопропенилметилкетон (1 мол. %) + гидрохинон (1.5%)	20	33.3	75.7

радикалы взаимодействуют с гидрохиноном, давая *пара*-гидроксифенокси-радикалы



Последние подобно алcoxирадикалам с высокой скоростью вступают в реакцию S_R2 -замещения с ТНББ.

Аналогичное увеличение скорости полимеризации ММА, инициированной ЦПК, в присутствии ТНББ и снижение ММ образующихся полимеров наблюдалось при совместном введении 1.5 мас. % гидрохинона и других, указанных выше, α , β -непредельных альдегидов и кетонов. Наиболее низкое значение ММ образующегося ПММА (до 5.0×10^4) имело место при одновременном использовании акролеина и гидрохинона (табл. 1).

Итак, использование боралкила в процессе радикальной полимеризации ММА позволяет вводить гидрохинон на стадии иницирования. Кроме того, добавки гидрохинона в сочетании с ТНББ и некоторыми α , β -непредельными карбонильными соединениями являются эффективными регуляторами молекулярных масс ПММА.

В соответствии с поставленной задачей нами исследована термоокислительная деструкция полученных образцов ПММА при 250 и 270°C. В этом сообщении приведены сравнительные данные по термоокислительной деструкции образцов ПММА, содержащих только ТНББ (табл. 2, образец 1) или только непредельное карбонильное соединение, например винилметилкетон (образец 2), а также образцов, полученных в присутствии ТНББ и α , β -непредельных кетонов (образцы 3–5) и в присутствии гидрохинона (образцы 6–9).

Как видно из табл. 2, потеря массы за 30 мин при 250°C существенно зависит от состава исходной мономерной смеси. Так, полимер, содержащий только ТНББ, легко подвергается термоокислительной деструкции, и потеря массы такого образца за 30 мин составляет 76%; ПММА, полученный в присутствии винилметилкетона (без ТНББ) также мало устойчив к нагреванию (68.2% в аналогичных условиях). Однако при совместном введении в мономерную смесь как ТНББ, так и непредельного карбонильного соединения происходит двух-, трехкратное повышение термоокислительной стабильности образцов (табл. 2). Увеличение устойчивости полимера к окислению обусловлено образо-

ванием макромолекул ПММА с концевой группой – OBR₂.

Особого внимания заслуживает ПММА, полученный в присутствии непредельного карбонильного соединения, ТНББ и гидрохинона, введенных на стадии инициирования. Данные полимеры обладают наиболее высокой термоокислительной стабильностью. Так, ПММА, синтезированный в присутствии 1 мол. % винилметилкетона и 1.5 мас. % гидрохинона в 3.5–4 раза стабильнее, чем образец, синтезированный в отсутствие данных добавок, и в 1.5 раза стабильнее, чем полимер, полученный только в присутствии винилметилкетона.

Таким образом, одновременное введение боралила, α, β-непредельного карбонильного соединения и особенно гидрохинона при радикальной полимеризации MMA позволяет в широких пределах варьировать ММ полимеров и получать низкомолекулярный ПММА, стабильный к термоокислительной деструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabalka G.W., Brown H.C. // J. Am. Chem. Soc. 1970. № 92. P. 710.
2. Kabalka G.W., Brown H.C. // J. Am. Chem. Soc. 1970. № 92. P. 712.
3. Вайсбергер А., Прокшайэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. // Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
4. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.М. // Бороганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977. С. 23.
5. Бусев А.И. // Синтезы новых органических реагентов для неорганического синтеза. М.: МГУ, 1972. С. 91.
6. Mannich G., Heilner G. // Berichte. 1922. B. 55. S. 356.
7. Meinwald J., Onderkirk J. // J. Am. Chem. Soc. 1960. № 82. P. 480.
8. Успехи органической химии. М.: Мир, 1964. Т. II. С. 44.
9. Рейфельд В.О., Рубан В.А., Саратов И.Е. // Лабораторный практикум по технологии основного органического синтеза. М.; Л.: Химия, 1966. С. 205.
10. Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1972. Вып. 2. С. 74.
11. Окладнов Л.А., Самарин А.Д., Малышева В.А. // Методы синтеза акрилатов и метакрилатов. М: Химия, 1972. С. 215.
12. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. Кабанова В.А. М.: Химия, 1985. С. 77.
13. Ингольд А., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974. С. 58.
14. Додонов В.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 137.
15. Додонов В.А., Аксенова И.Н., Кузнецова Ю.Л. // Вестн. ННГУ. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1996. С. 124.
16. Робертс Дж., Касерио М. // Основы органической химии. М.: Мир, 1968. Т. 2. С. 408.

Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Regulated by a System Tri-*n*-butylborane-α,β-Unsaturated Carbonyl Compound

V. A. Dodonov, Zh. V. Garusova, T. I. Starostina, and Yu. E. Begantsova

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

Abstract—Polymerization of MMA initiated by the system composed of dicyclohexylperoxydicarbonate, a small amount of *tri-n*-butylborane (below 1 mol %), and α,β-unsaturated carbonyl compounds was studied. The latter react with radicals involved in chain propagation to form O-centered radicals which interact with alkylborane via the S_R2 substitution reaction, thereby increasing the rate of polymerization and decreasing the molecular mass of the polymer in the range from 1.5 × 10⁶ to 5.0 × 10⁴ as dependent on the structure of carbonyl compound. It was shown that the resulting polymer shows an enhanced stability to thermooxidative degradation.