

На правах рукописи



ВИЛКОВА АНАСТАСИЯ ИГОРЕВНА

**РАДИКАЛЬНАЯ КОНТРОЛИРУЕМАЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ПРИСУТСТВИИ ТРИ-Н-БУТИЛБОРА
И П-ХИНОНОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

24 ИЮН 2010

Нижний Новгород – 2010

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Додонов Виктор Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Смирнова Лариса Александровна

доктор химических наук, профессор
Климов Евгений Семенович

Ведущая организация: ФГУП НИИ химии и технологии полимеров им. академика В.А. Каргина с опытным заводом (г. Дзержинск Нижегородской области)

Защита диссертации состоится «18» Июня 2010 года в 13 час. на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 по химическим наукам при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «17» Июня 2010 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из наиболее распространенных способов получения полимеров винилового ряда является радикальная полимеризация. Достоинствами полимеризации, инициированной радикальными инициаторами (ацильными пероксидами, азосоединениями и др.), являются методическая и техническая простота ее осуществления, а также хорошая воспроизводимость результатов. Но этот метод имеет ряд недостатков, к которым относится, например, трудность регулирования кинетики полимеризации акриловых мономеров. Данная сложность обусловлена тем, что образующийся полиметилметакрилат растворяется в мономере, и по мере увеличения конверсии мономера изменяется вязкость среды, в результате чего изменяется соотношение элементарных констант скоростей роста и обрыва реакционных цепей (гель-эффект), что приводит к образованию полимерных цепей с разной молекулярной массой.

Поиск новых радикальных инициаторов, и особенно комплексных радикальных инициирующих систем, содержащих элементоорганические соединения, в частности триалкилбораны, в присутствии кислорода или пероксидов, является одной из современных задач в развитии полимерной химии на базе виниловых мономеров и их сополимеров. Преимущество таких инициирующих систем над классическими радикальными инициаторами состоит в том, что они проводят полимеризацию в широком интервале температур, а элементоорганические сокомпоненты могут оказывать влияние не только на стадию инициирования, но и на стадии роста и обрыва реакционных цепей. В результате процесс полимеризации осуществляется в контролируемом режиме.

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию вопросов контролируемой полимеризации метилметакрилата в присутствии системы: радикальный инициатор – три-*n*-бутилбор – *p*-хиноны, и является своевременной и актуальной.

Цель работы. Целью настоящей работы явилось исследование полимеризации метилметакрилата в блоке под действием комплексной иницирующей системы, включающей радикальный инициатор, три-н-бутилбор и некоторые п-хиноны. В качестве последних были использованы п-бензохинон, 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон, бутил-п-бензохинон, дурохинон и 1,4-нафтохинон. В соответствии с поставленной целью решали следующие задачи:

- изучить пути взаимодействия полиметилметакрилатных радикалов с представленными п-хинонами, оценить качественно и количественно встраивание последних в макроцепь в виде внутренних арилоксильных и, особенно, концевых бороксиарильных групп с использованием методов УФ- и ЯМР-спектроскопии;

- разработать способы синтеза низкомолекулярных форполимеров ПММА (макроинициаторов) под действием системы: радикальный инициатор – три-н-бутилбор - 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон или 1,4-нафтохинон. Изучить пост-полимеризацию, инициированную форполимерами;

- на основании полученных результатов разработать лабораторные условия одностадийного метода синтеза высокомолекулярного ПММА – органического стекла.

Объекты исследования. Объектами исследования явились метилметакрилат и полимер на его основе (органическое стекло). Использовали метилакрилат, нонилакрилат и 2-этилгексилакрилат в виде малых добавок в полимеризующуюся массу, а в качестве радикальных инициаторов – дициклогексилпероксидикарбонат и динитрил азоизомасляной кислоты.

Для изучения кинетики полимеризации метилметакрилата были синтезированы три-н-бутилбор и следующие хиноны: 1,4-нафтохинон, 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон, бутил-п-бензохинон и дурохинон.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Методы исследования. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим и dilatометрическим методами. Метод УФ-спектроскопии

применяли для исследования взаимодействия полиметилметакрилатных радикалов с хинонами путем идентификации ароматических и хиноидных структур, встроенных в макроцепь, а метод ЯМР-спектроскопии – для количественного определения соотношения ароматических фрагментов, встроенных в макроцепь, по отношению к мономерным единицам. Молекулярные массы полиметилметакрилата определяли вискозиметрически и методом гель-проникающей хроматографии.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

- предложены новые иницирующие системы, содержащие радикальный инициатор, три-н-бутилбор и п-хиноны. Данные системы не только иницируют полимеризацию метилметакрилата, но и эффективно принимают участие в регулировании роста и обрыва реакционных цепей;
- показано, что данные системы генерируют как радикалы инициатора, так и бутильные радикалы. Кроме этого, в условиях полимеризующейся массы образуются *in situ* бороксиарилоксильные концевые фрагменты, которые осуществляют полимеризацию метилметакрилата в контролируемом режиме;
- данные, полученные по исследованию конверсии мономера от времени, а также зависимость молекулярной массы от конверсии, свидетельствуют, что указанные системы осуществляют полимеризацию в режиме обратимого ингибирования;
- разработаны синтезы форполимеров (макроинициаторов), получаемых в присутствии 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинона и 1,4-нафтохинона. Исследована кинетика пост-полимеризации на указанных форполимерах, рассчитаны энергии активации процессов;
- разработан одностадийный синтез полиметилметакрилата с молекулярной массой 1.2×10^6 под действием описанной выше системы, предложены новые условия проведения полимеризации и получены лабораторные образцы органического стекла.

Практическая ценность работы. Предложены новый и оригинальный синтез полиметилметакрилата в одну стадию, без выделения макроинициатора, в интервале температур 60°-75°С в течении 6-10 часов, близкого по физическим характеристикам к органическому стеклу, выпускаемому в промышленности. Разработаны методики синтеза форполимеров и пост-полимеров.

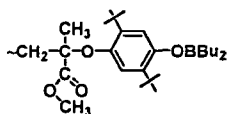
Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международной конференции “Современные направления элементоорганической и полимерной химии” (Москва, 30 мая-4 июня 2004), на Европейском полимерном конгрессе (Москва, 2005), на международной конференции студентов и аспирантов “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений” (Казань, 24-25 мая 2005), на Международной конференции по металлоорганической и координационной химии (Нижний Новгород, 2-8 сентября 2008), на Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 25-30 октября 2009), а также на XI, XII и XIII Нижегородских сессиях молодых ученых (Н.Новгород, апрель 2006, 2007 и 2008). По результатам диссертации опубликовано 2 статьи, одна находится в печати (В.А. Додонов, А.И. Вилкова, Ю.Л. Кузнецова, Н.Ю. Шушунова, С.А. Чесноков, Ю.А. Курский, А.Ю. Долгоносова, А.С. Шаплов. Макроинициаторы радикальной контролируемой полимеризации метилметакрилата на основе системы трибутилбор – нафтохинон. // Высокомолек. соед. 2010. В печати. Регистрационный номер 2009/075е).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 2 научных статьях и 8 тезисах докладов. Работа была выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-03-08093-ОФИ, № 08-03-01045-а).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного введения, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и списка цитированной литературы, насчитывающего 119 наименований. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включает 33 рисунка и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Данная работа является продолжением исследований, ранее проводимых на кафедре органической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского. В работе¹ было выдвинуто предположение, что при полимеризации метилметакрилата (ММА),



инициированной дициклогексилпероксидикарбонатом (ЦПК) в присутствии три-*n*-бутилбора (ТНББ) и 2,5-ди-трет-бутил-*p*-бензохинона (ДТХ), обрыв реакционных цепей происходит в основном с образованием концевых борсодержащих группировок. Такой пространственно-затрудненный дибутилбор-2,5-ди-трет-бутил-фенилокси-фрагмент может выступать макроинициатором радикальной псевдоживой полимеризации.

В связи с этим были продолжены исследования по изучению радикальной полимеризации ММА в присутствии ТНББ и ряда *p*-хинонов, под действием ЦПК и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

1. Исследование кинетических и молекулярно-массовых зависимостей полимеризации метилметакрилата под действием радикальных инициаторов и систем три-*n*-бутилбор – *p*-хинон

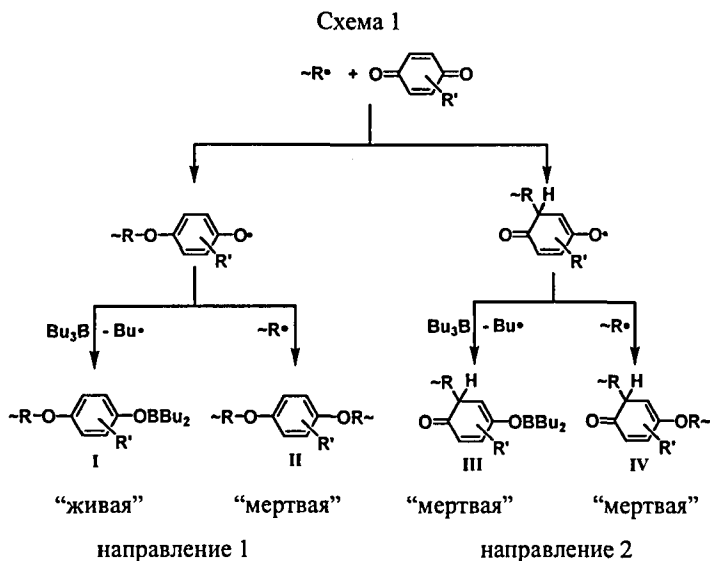
В присутствии исследуемой системы, включающей радикальный инициатор, хинон и боралкил, радикальная полимеризация проходит более сложно, чем классический процесс. Хиноны являются традиционными ингибиторами радикальной полимеризации, однако в присутствии боралкила они выступают эффективными передатчиками цепи. Учитывая известные факты, что хиноны взаимодействуют с радикалами как по C=O, так и по C=C кратным связям, сложный процесс полимеризации можно представить в виде схемы 1.

В результате в полимеризующейся массе образуется, как мы полагаем, четыре типа структур. Структуры II и IV-внутренние (встроенные в

¹ Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Лопатин М.А., Скатова А.А. // Изв. АН. Серия химическая. 2004. №10. С. 2114-2119.

полимерную цепь), а структуры I и III—концевые, содержащие бороксиарилоксильные фрагменты. При образовании структур II и IV на арилоксирадикалах происходит обрыв реакционной цепи.

Направление 1 заключается во взаимодействии радикала роста с молекулой п-хинона по C=O связи, а арилоксильный макроорадикал реагирует с ТНББ (S_R2 -замещение) или с растущей цепью с образованием концевых “живых” (I) и “мертвых” (II) структур соответственно. Развитие процесса по направлению 2 осуществляется по C=C связи хинона с последующим образованием концевых “мертвых” борсодержащих хиноидных (III) и встроенных (IV) фрагментов. В зависимости от строения п-хинона, все синтезированные полимеры визуальны имели окраску от светло-желтой до коричневой, что обусловлено количеством встроенных бензохиноидных структур, образующихся по направлению 2 схемы 1.



Методом УФ-спектроскопии было показано, что дурохинон и 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон (ДТХ) преимущественно взаимодействуют с радикалами роста по $C=O$ связи, п-бензохинон взаимодействует только по $C=C$ связи, а в присутствии 1,4-нафтохинона были идентифицированы соответствующие фрагменты присоединения как по $C=C$, так и по $C=O$ связи.

Исследуя начальные скорости полимеризации ММА, инициированной ЦПК, показано, что скорость полимеризации существенно зависит от соотношения [боралкил]:[п-хинон]. Результаты представлены на рисунке 1.

Из рис.1 видно, что процесс в присутствии различных п-хинонов характеризуется разным положением максимума скорости. Мы связываем этот факт с различным строением и реакционной способностью радикалов роста к представленным п-хинонам. В присутствии п-бензохинона при определенном соотношении боралкила и п-хинона скорость падает практически до нуля, что обусловлено выработкой компонентов системы.

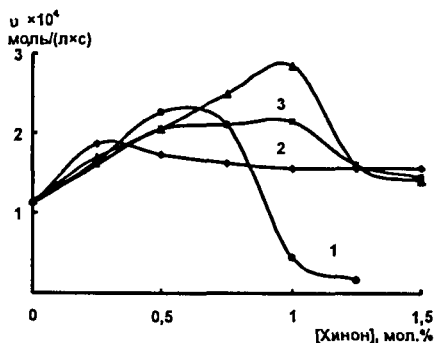


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА, инициированной ЦПК (0.17 мол.%), в присутствии ТНББ (0.8 мол.%) от концентрации п-хинона:
1 – п-бензохинон; 2 – 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон; 3 – дурохинон; 4 – 1,4-нафтохинон

Важно отметить, что в избытке замещенных хинонов начальные скорости выходят на плато и между собой различаются незначительно, что может быть обусловлено протеканием контролируемой полимеризации.

Для подтверждения высказанного предположения необходимо изучить полный ход кинетических кривых и расширить круг п-хинонов. Весовым

методом была изучена полимеризация ММА, инициированная ЦПК, в присутствии ТНББ и ряда п-хинонов (рис.2). На начальных стадиях полимеризации скорость практически мало зависит от строения п-хинонов, что согласуется с данными дилатометрии. Это обусловлено эффективной передачей цепи на боралкил и образованием бороксиарильных фрагментов, встроенных в макроцепь (схема 1). С увеличением времени реакции различия становятся очевидными. Видно, что в присутствии замещенных хинонов (ДТХ, дурохинона и бутил-п-бензохинона) наблюдается линейное возрастание конверсии. В случае п-бензохинона прослеживается ярко выраженный гель-эффект.

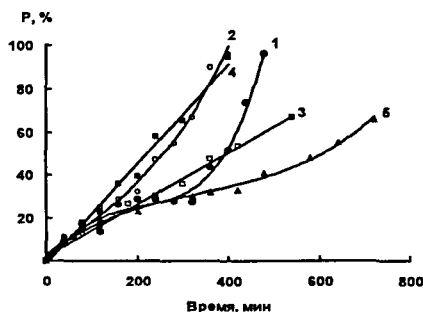


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА при 30°C, инициированной ЦПК (0.17 мол.%), в присутствии ТНББ (0.8 мол.%) и п-хинонов (0.25 мол.%):
1 — п-бензохинон; 2 — 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон; 3 — дурохинон; 4 — бутил-п-бензохинон; 5 — 1,4-нафтохинон

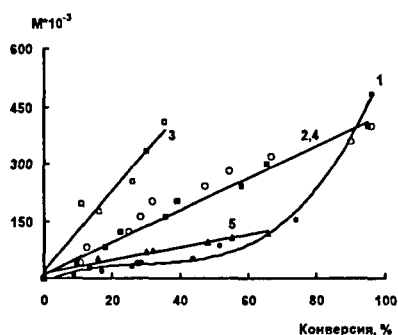
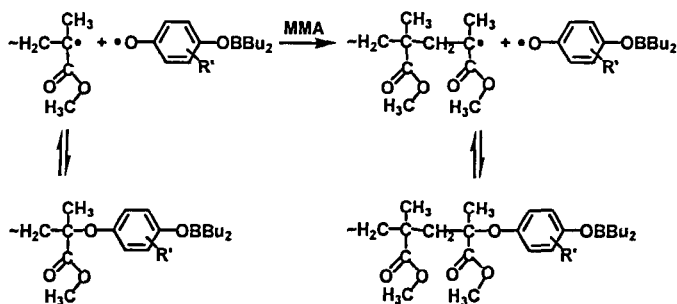


Рис. 3. Зависимость средневязкостной молекулярной массы ПММА от степени превращения мономера:
1 — п-бензохинон; 2 — 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон; 3 — дурохинон; 4 — бутил-п-бензохинон; 5 — 1,4-нафтохинон

Для систем, содержащих ТНББ и ДТХ, дурохинон, бутил-п-бензохинон, включая 1,4-нафтохинон, наблюдается линейный рост ММ с ростом конверсии (рис.3, кривые 2, 3, 4, 5). В присутствии п-бензохинона отмечается резкое возрастание молекулярной массы вследствие проявления гель-эффекта (рис.3, кривая 1). Линейная зависимость молекулярной массы от конверсии является

одним из основных признаков псевдоживой радикальной полимеризации. Мы полагаем, что ответственными за реализацию механизма являются «живые» структуры I – бороксиарилокисильные фрагменты (схема 1). Фрагмент I (схема 1) содержит лабильную С-О связь, которая в условиях полимеризации способна обратимо гомолитически диссоциировать. При этом в бороксиарильном фрагменте имеет место эффективное сопряжение вакантной р-орбитали атома бора с π-электронами кольца (π-р) и неподеленной электронной парой атома кислорода (р-р сопряжение), что приводит к стабилизации бороксиарильной группировки в целом, и как следствие облегчает гомолитическую диссоциацию С-О связи по схеме 2.

Схема 2



Чтобы убедиться в реализации данного механизма, необходимо было провести исследование пост-полимеризации на форполимерах ПММА, содержащих в своем составе бороксиарильные фрагменты.

2. Исследование пост-полимеризации

Как известно, пост-полимеризация является прямым подтверждением реализации псевдоживого механизма. Были синтезированы форполимеры ПММА, при иницировании ЦПК (0.17 мол.%), в присутствии ТНББ (0.8 мол.%) и ДТХ (0.25 мол.%). Затем 5 мас.% форполимера растворяли в

ММА и проводили пост-полимеризацию в интервале температур 45°-60°С за 3-6 часов. При исследовании пост-полимеризации отмечено увеличение конверсии в 1.5 раза, а молекулярной массы – в 1.7 раза.

Полученные полимеры исследовали методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (рис.4). Как видно из рисунка, происходит заметный сдвиг высокомолекулярной моды в сторону более высоких молекулярных масс и наблюдается тенденция к ее сужению. Низкомолекулярная мода при этом уменьшается, что говорит о расходовании макроинициатора.

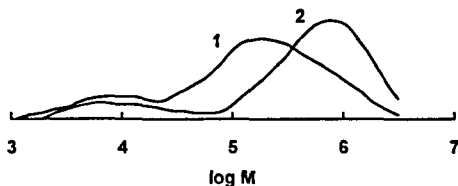


Рис. 4. Кривые ГПХ образцов ПММА, полученных в присутствии 0.8 мол.% ТНББ и 0.25 мол.% 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинона:

1 – при 30°С за 3 часа, $M_w/M_N = 13.6$;

2 – пост-эффект при 45°С за 3 часа, $M_w/M_N = 8.23$

Особый интерес как с теоретической, так и, особенно, практической точек зрения представляет количественная оценка ароматических структур I и II (схема 1), встроенных в макроцепь полимера, и ответственных за полимеризацию по пути обратимого ингибирования. Для решения поставленной задачи был выбран 1,4-нафтохинон, который, единственный из всех представленных п-хинонов, встраиваясь в макроцепь в виде ароматических структур, регистрируется методом ЯМР-спектроскопии. Нафтохинон, как отмечали выше, взаимодействует с радикалами роста как по $C=C$, так и по $C=O$ связи. Была исследована кинетика полимеризации в интервале концентраций 0,25-0,75 мол.% п-хинона (рис.5).

Как видно из рисунка (рис. 5 кривая 1), в присутствии 0.25 мол.% 1,4-нафтохинона наблюдается тенденция к проявлению гель-эффекта.

Последний не проявляется уже при увеличении концентрации хинона до 0.50 и 0.75 мол.% (рис. 5 кривые 2 и 3).

Стоит отметить, что с увеличением концентрации 1,4-нафтохинона скорость растет в саморегулирующемся режиме полимеризации, поскольку зависимость молекулярной массы от конверсии (рис. 6) носит линейный характер.

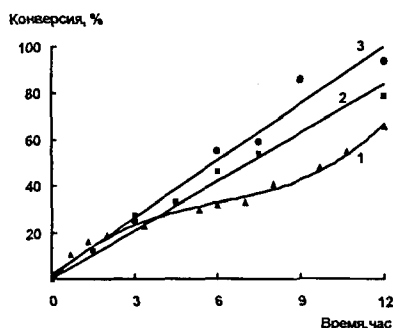


Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации ММА при 30°C, инициируемой ЦПК (0.17мол.%), в присутствии ТНББ (0.8 мол.%) и 1,4-нафтохинона:
1 – 0.25 мол.% хинона; 2 – 0.50 мол.% хинона; 3 – 0.75 мол.% хинона

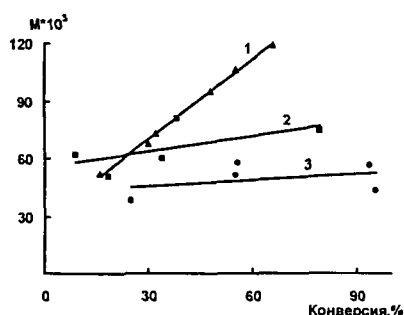


Рис. 6. Зависимость молекулярной массы полимера от степени превращения при 30°C:
1 – 0.25 мол.% нафтохинона; 2 – 0.50 мол.% нафтохинона; 3 – 0.75мол.% нафтохинона

Образцы ПММА, полученные в присутствии 0.25 мол.% и 0.75 мол.% нафтохинона с близкой конверсией (15% и 21% соответственно) были исследованы методом ГПХ (рис. 7), параметры полидисперсности которых составили 3.82 и 2.1 соответственно. При увеличении концентрации 1,4-нафтохинона в системе увеличивается доля контролируемых процессов, что подтверждается сужением ММР.

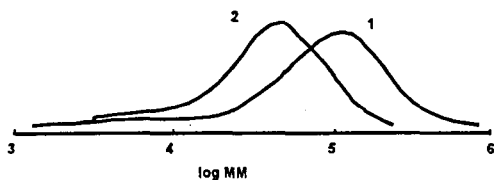


Рис. 7. Молекулярно-массовое распределение для образцов ПММА:

1 – 0.25 мол.% нафтохинона,
 $M_w/M_n = 3.82$;

2 – 0.75 мол.% нафтохинона,
 $M_w/M_n = 2.1$.

Приведенные выше данные были положены в основу синтеза форполимера, который получали на системе: ЦПК (0.17 мол.%), ТНББ (0.8 мол.%) и 1,4-нафтохинон (0.25 и 0.75 мол.%) в течение 6 часов при 30°C. Молекулярные массы составили 76 тыс. (в присутствии 0.25 мол.% 1,4-нафтохинона) и 46 тыс. (при 0.75 мол.% п-хинона). Для количественного установления ароматических группировок полимер, полученный в присутствии 0.75 мол.% 1,4-нафтохинона, исследовали методом ЯМР-спектроскопии, для чего готовили его раствор в $CDCl_3$. В области 1H ЯМР-спектра, характерной для ароматических протонов наблюдается ряд сигналов с хим. сдвигами 6.13, 6.64, 6.93, 7.35-7.47, 7.60-7.74, 7.83-8.15 м.д. В области, характерной для протонов при двойных связях присутствует сигнал с хим. сдвигом 4.87 м.д. Исходя из соотношения интегральных интенсивностей сигналов полимера и ароматических структур, содержание последних в форполимере-макроинициаторе составляет 3 на 1000 мономерных звеньев.

Полученные низкомолекулярные полимеры ПММА были испытаны в качестве макроинициаторов. В результате отмечается рост конверсии и молекулярной массы полимеров. Так, при полимеризации на форполимере с содержанием 1,4-нафтохинона 0.25 мол.%, при 45°C за 6 часов молекулярная масса возросла в 5.9 раза, а при 60°C – в 10 раз. В тоже время, в результате пост-полимеризации на макроинициаторе, полученном в присутствии 0.75 мол.%, за 6 часов при 45°C рост молекулярной массы составил 5.2 раза, а при 60°C – 6.5 раза.

Полученные пост-ПММА также исследовали методом ГПХ. Так, пост-полимер, полученный при 45°C на макроинициаторе (0.25 мол.% 1,4-нафтохинона), имеет три моды (рис.8 кривая 2). Одна из них соответствует “мертвым” цепям, образованным за счет присоединения по С=С связи п-хинона, вторая мода - макроинициатору, а третья, высокомолекулярная мода, – полимеру, образуемому по пути обратимого ингибирования. При этом, при 60°C пост-полимер характеризуется бимодальным ММР (рис.8 кривая 3).

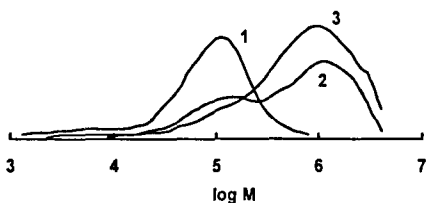


Рис. 8. Кривые ГПХ образцов ПММА, полученных в присутствии 0.17 мол.% ЦПК, 0.8 мол.% ТНББ и 0.25 мол.% нафтохинона:

1 – фор-ПММА (конверсия ~15%), $M_w/M_n=3.82$;

2 – пост-полимеризация при 45°C, $M_w/M_n=9.99$;

3 – пост-полимеризация при 60°C, $M_w/M_n=4.72$

ММР полимера, полученного на форполимере (0.75 мол.% нафтохинона), в тех же условиях в целом напоминают таковое для ПММА, полученного на форполимере (0.25 мол.% нафтохинона) (рис. 8), но характеризуется меньшими значениями параметров полидисперсности.

По начальным участкам кинетических кривых пост-полимеризации (рис. 9а), полученных dilatометрическим методом, рассчитана энергия активации (рис. 9б) данного процесса. Она составила 47.5 кДж/моль.

Для того, чтобы повысить концентрацию бороксиарильных групп, ответственных за “живую” полимеризации, были синтезированы форполимеры под действием ДАК (0.1 мол.%) практически в сравнимых условиях в присутствии 1,4-нафтохинона (0.8 мол.%), ТНББ (0.8 мол.%) и малых добавок акрилатов: метилакрилата, нонилакрилата и 2-этилгексилакрилата.

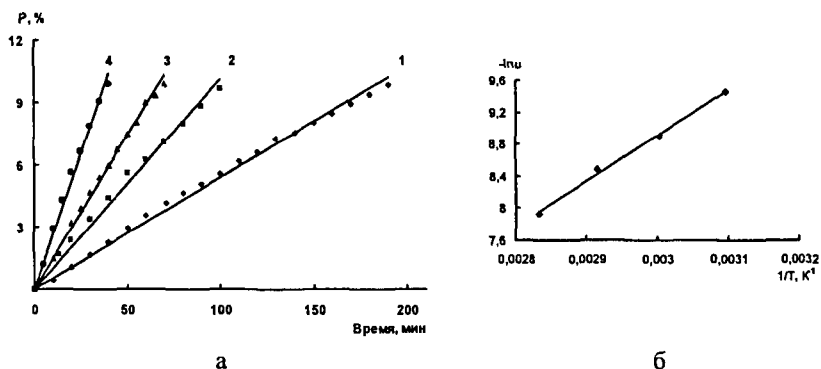


Рис. 9. Начальные участки кинетических кривых (а) пост-полимеризации при различных температурах: 1 – 50°C; 2 – 60°C; 3 – 70°C; 4 – 80°C; и график зависимости (б) $-\ln v = f(1/T)$ для расчета E_a

Введение последних в концентрациях, не превышающих 2%, приводит к разрушению физических ассоциатов², что может привести к увеличению бороксиарильных групп в форполимере. Результаты синтеза форполимеров представлены в таблице 1.

Данные ЯМР-спектроскопии синтезированных форполимеров показали, что соотношение арилоксильных фрагментов и мономерных звеньев сохранилось в той же пропорции.

Таблица 1.

Результаты полимеризации ММА, инициируемой системой 0.1 мол.% ДАК, 0.8 мол.% 1,4-нафтохинона, 0.8 мол.% ТНББ в присутствии 2 мас.% акрилатов при 45°C за 6 часов, и пост-полимеризации на полученных форполимерах (6 часов 60°C)

№	полимеризация			пост-полимеризация			
	добавка (2 масс.%)	P, %	$M \times 10^{-3}$	P, %	$M \times 10^{-3}$	P/P ₀	M/M ₀
1	без добавки	23.0	42.0	93.0	1536	18.6	36.6
2	метилакрилат	24.4	44.7	35.2	1073	7.0	24.0
3	нонилакрилат	31.1	39.5	45.0	995	9.0	25.2
4	2-этилгексилакрилат	31.0	42.0	44.0	1094	8.8	26.0

² Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Высокомолек.соед. Серия А. 2001. Т. 43. № 5. С. 774-783.

Введение добавок сказывается в большей мере на результатах пост-полимеризации и на молекулярной массе конечного продукта. Так, форполимер, полученный без добавок, вызывает больший рост конверсии и молекулярной массы (таблица 1). При полимеризации на форполимерах, полученных в присутствии акрилатов, рост молекулярной массы увеличивается в среднем в 25 раз, в то время как при полимеризации на макроинициаторе, синтезированном без добавок, это увеличение составляет 36.6 раза.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что радикальная полимеризация ММА под действием системы: радикальный инициатор – п-хиноны – ТНББ проходит по механизму обратимого ингибирования, и параллельно в иницировании полимеризации принимают участие радикалы инициатора и бутильные радикалы.

В реализации обратимого ингибирования ответственными являются концевые дибутилбороксиарильные фрагменты, образующиеся *in situ* в результате взаимодействия радикалов роста с п-хиноном и последующего $\text{Sr}2$ -замещения на атоме бора ТНББ. По данным ЯМР-спектроскопии количество арилоксильных групп в форполимерах составляет 1 на ~300 мономерных единиц.

3. Одностадийный способ получения ПММА в блоке

В производстве получение органического стекла в блоке осуществляют под действием ацильных пероксидных инициаторов. В отличие от традиционной полимеризации ММА нам представилось возможным осуществление синтеза ПММА в одну стадию при определенном соотношении концентраций боралкила и п-хинона, а в качестве инициатора был выбран ДАК.

С учетом данных УФ- и ЯМР-спектроскопии были определены условия для синтеза полимеров (концентрации инициатора и компонентов системы, мольные соотношения боралкила и п-хинона) для получения ПММА с молекулярными массами 1.2×10^6 и выше в интервале температур 60°-75°С. При

этом суммарная концентрация всех компонентов системы не превышала традиционных концентраций инициатора.

Дилатометрическим методом была исследована кинетика процесса в указанных условиях в присутствии 1,4-нафтохинона. Рассчитана энергия активации полимеризации, которая составила 80.4 кДж/моль.

Синтез ПММА проводили при температурах: 60°, 65°, 70° и 75°C (рис. 10).

Видно, что в указанных условиях наблюдается гель-эффект полимеризации, который наступает тем раньше, чем выше температура процесса. Наиболее подходящими для синтеза были выбраны температуры 60° и 65°C, при которых наблюдается высокая скорость, но гель-эффект проявляется в меньшей степени, чем при полимеризации в присутствии только ДАК.

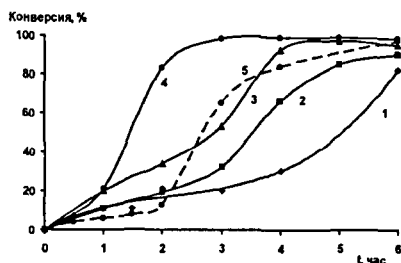


Рис. 10. Кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной ДАК, в присутствии 1,4-нафтохинона и ТНББ при различной температуре: 1 – 60°C; 2 – 65°C; 3 – 70°C; 4 – 75°C, 5 – ДАК 70°C

Таблица 2.
Результаты полимеризации ММА, инициированной ДАК, в присутствии 1,4-нафтохинона и ТНББ при различной температуре

t, °C	τ, час	P, %	M×10 ⁻³
60	4	30	505
	6	82	720
65	4	66	520
	6	90	720
70	4	90	530
	6	97	800
75	4	98	600
	6	99	770

Молекулярная масса полимеров, получаемых в данных условиях, составила от 500 до 800 тыс. (см. табл. 2).

Аналогичные исследования были проведены в присутствии монозамещенного хинона бутил-п-бензохинона. Исследовали также

температурную зависимость процесса. Результаты представлены на рис. 11 и в таблице 3. Видно, что общая тенденция к проявлению гель-эффекта с увеличением температуры сохраняется, однако молекулярная масса в данном случае, начиная с температуры 65°C, выше. При увеличении времени прогрева образцов до 10 часов молекулярная масса существенно увеличивается. Таким образом, было найдено, что оптимальными условиями для синтеза высокомолекулярного ПММА в присутствии бутил-п-бензохинона являются 65°C, время - 10 часов.

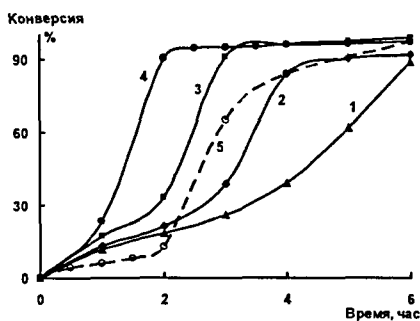


Рис. 11. Кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной ДАК, в присутствии бутил-п-бензохинона и ТНББ при различной температуре: 1 – 60°C; 2 – 65°C; 3 – 70°C; 4 – 75°C, 5 – ДАК 70°C

Таблица 3.

Результаты полимеризации ММА, инициированной ДАК, в присутствии бутил-п-бензохинона и ТНББ при различной температуре

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{час}$	$P, \%$	$M \times 10^{-3}$
60	4	39	-
	6	89	400
	10	-	1260
65	4	83	-
	6	92	850
	10	-	1350
70	4	96	-
	6	99	980
	10	-	1320
75	4	96	-
	6	97	1170
	10	-	1300

Для повышения молекулярной массы образующихся стекол, а также для снижения количества остаточного мономера мы прогревали полученные стекла при температуре 100-120°C. Так, было установлено, что за три часа прогрева количество остаточного мономера в стекле, полученном в присутствии 1,4-нафтохинона за 6 часов при 65°C, уменьшилось от 4.2% до 1%. Молекулярная масса при этом увеличилась до 850 тыс. При прогреве стекол, полученных с использованием бутил-п-бензохинона в течение 10 часов при

65°C, за 3 часа содержание остаточного мономера уменьшилось с 1.8% до 0.5%, а молекулярная масса увеличилась до 1500 тыс.

В присутствии 1,4-нафтохинона и бутил-п-бензохинона получены лабораторные образцы стекол, которые исследовали на твердость, прозрачность и деструкцию по сравнению друг с другом и со стеклом, выпускаемым в заводских условиях. Результаты измерения твердости представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты измерения твердости полимеров, полученных в присутствии ДАК, п-хинонов и ТНББ		Как видно из таблицы, стекла заводского производства и полученного в присутствии бутил-п-бензохинона обладают близкими значениями твердости.
хинон	твердость Н	
органическое стекло	24.64	
1,4-нафтохинон	21.78	
бутил-п-бензохинон	24.07	

Следует отметить, что полимеры, полученные в присутствии различных хинонов, имеют окраску различной интенсивности. Так, стекла, полученные в присутствии нафтохинона, характеризуются визуально более яркой окраской, чем стекла, полученные в присутствии бутил-п-бензохинона. Это может быть связано с наличием в полимере большого количества встроенных хиноидных фрагментов, за счет чего увеличивается цветность полимера. Полученные образцы стекол исследовали на пропускание в видимой области методом УФ-спектроскопии (рис.12).

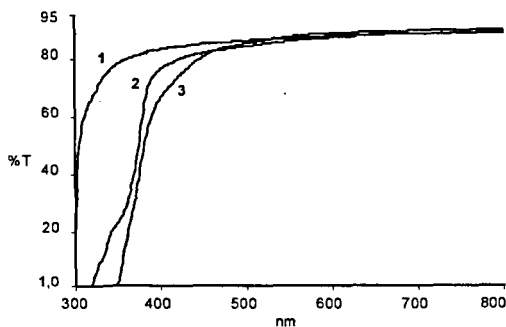


Рис. 12. Спектры пропускания стекол ПММА в видимой области длин волн:

1 – органическое стекло, 2 – ПММА, полученный в присутствии бутил-п-бензохинона, 3 – ПММА, полученный в присутствии 1,4-нафтохинона

Видно, что пропускание в видимой области длин волн (380-780 нм) у органического стекла составляет от 80 до 90%. По оптическим свойствам полученные стекла уступают производственному образцу. Однако ПММА, полученный в присутствии бутил-п-бензохинона, обладает гораздо лучшими пропускными свойствами, чем стекло, полученное в присутствии 1,4-нафтохинона.

Еще одной физической характеристикой органических стекол является их термическая устойчивость. Мы определяли термостабильность получаемых стекол методом термогравиметрического анализа (рис.13). Так, ПММА, полученный в присутствии 1,4-нафтохинона начинает терять массу при температуре 150.1°C, в то время как для стекла, полученного в присутствии бутил-п-бензохинона, это значение составляет 172.9°C. Потеря массы при этих температурах составляет менее 1%.

Более существенная деструкция (6-8% массы) наблюдается в случае 1,4-нафтохинона при температуре 275.8°C, а в случае бутил-п-бензохинона – при 257.7°C. Температура, соответствующая наибольшей скорости распада органических стекол составляет для 1,4-нафтохинона 379.9°C, а для бутил-п-бензохинона – 369.6°C. Таким образом, стекло, полученное в присутствии бутил-п-бензохинона начинает разрушаться при более высокой температуре, однако критичная потеря массы и максимальная скорость распада наблюдаются

при меньшем нагреве, чем для стекла, полученном в присутствии 1,4-нафтохинона.

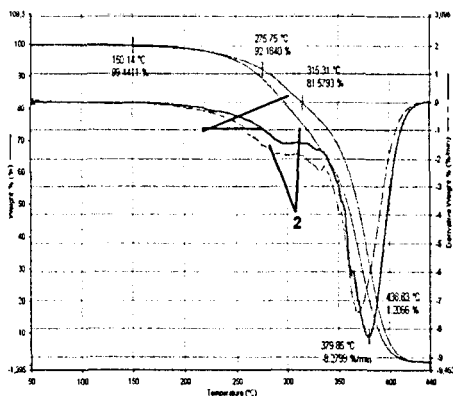


Рис. 13. Дифференциальные и интегральные кривые термогравиметрического анализа стекол, полученных в присутствии различных хинонов:
1 – 1,4-нафтохинона;
2 – бутил-п-бензохинона

Выводы:

1. Впервые была предложена иницирующая система, включающая радикальный инициатор, боралкил и п-хинон, позволяющая осуществлять синтез полиметилметакрилата в блоке в радикальном контролируемом режиме. В иницировании принимают участие радикалы инициатора и бутильные радикалы, образующиеся в результате взаимодействия арилоксильных радикалов с три-н-бутилбором. Параллельно реализуется механизм обратимого ингибирования.
2. Проведен анализ и исследование радикальных реакций кислород- и углеродцентрированных радикалов с п-хинонами в зависимости от строения радикала и хинона. Установлено, что кислородцентрированные радикалы взаимодействуют преимущественно по $C=C$ связи хинона, а углеродцентрированные полиметилметакрилатные радикалы способны присоединяться как по $C=C$, так и по $C=O$ кратным связям.

3. Установлено, что введенные в молекулу п-хинона донорные заместители способствуют присоединению полиметилметакрилатных радикалов по кратной C=O связи.
4. Показано, что за механизм обратимого ингибирования ответственны концевые бороксиарилоксильные фрагменты, образующиеся *in situ* в используемой системе. В таком фрагменте имеет место сопряжение вакантной р-орбитали атома бора с π -электронами кольца (π -р) и неподеленной электронной парой кислорода (р-р сопряжение), способствующее обратимой диссоциации C-O связи в клетке мономера.
5. Механизм обратимого ингибирования подтвержден пост-полимеризацией с использованием синтезированных форполимеров, полученных на данных системах, включающих 2,5-ди-трет-бутил-п-бензохинон и 1,4-нафтохинон, а также линейной зависимостью молекулярной массы от конверсии и линейным возрастанием конверсии мономера со временем.
6. Методом ЯМР-спектроскопии показано, что форполимеры (молекулярная масса составляет $3\text{--}5 \times 10^5$), получающиеся в присутствии 1,4-нафтохинона, содержат 3 арилокси-группы на 1000 мономерных звеньев. Введение родственных акрилатов в количествах, не превышающих 2 мас.%, а также строение инициатора, не оказывает влияние на количество активных ароматических групп в форполимере.
7. Полученные результаты по полимеризации на предложенной системе позволили получить полиметилметакрилат в одну стадию в интервале температур 60°-65°C с молекулярной массой $(1.2\text{--}1.3) \times 10^6$. Получены лабораторные образцы органических стекол с показателями пропускания, твердости и термодеструкции, близкими к заводскому стеклу.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Вилкова А.И., Кузнецова Ю.Л., Додонов В.А., Лопатин М.А. К вопросу о радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии системы три-н-бутилбор – 1,4-нафтохинон. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Химия. 2006. Вып.1(5). С. 141-146.

2. Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Вилкова А.И., Скучилина А.С., Неводчиков В.И., Белодед Л.Н. Неконтролируемая псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии бутилзамещенных п-хинонов. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2007. №6. С. 1119-1122.

Тезисы докладов:

1. Dodonov V. A., Kuznetsova Yu. L., Vilkova A. I., Scuchilina A. S. Pseudo-living polymerization of Methylmethacrylate at presence of Tri-n-butylborane and some p-Quinones. // Abstracts. Modern trends in organoelement and polymer chemistry. International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS), Russian Academy of Sciences, Moscow. 2004. P. 99.

2. Yu. Kuznetsova, V. Dodonov, A. Vilkova. Uncontrolled Pseudo-living polymerization of Methylmethacrylate. // Abstracts of European Polymer Congress. 2005. Moscow. P 1.4-25.

3. Вилкова А.И. Полимеризация метилметакрилата в присутствии системы боралкил – 1,4-нафтохинон. // Тез. докл. 11-ой Международной конференции студентов и аспирантов “Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений”. Казань. 24-25 мая 2005. С. 27.

4. Вилкова А.И. Неконтролируемая псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии три-н-бутилбора и 1,4-нафтохинона. // Тез. докл. XI Нижегородской сессии молодых ученых. Естественно-научные дисциплины. Н.Новгород. 2006. С. 126.

5. Вилкова А.И., Додонов В.А. Неконтролируемая псевдоживая радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии системы три-н-бутилбор – п-хинон. // Тез. докл. XII Нижегородской сессии молодых ученых. Естественно-научные дисциплины. Н.Новгород. 2007. С. 144.

6. Вилкова А.И., Додонов В.А. Особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии 1,4-нафтохинона и три-н-бутилбора. // Тез. докл. XIII Нижегородской сессии молодых ученых. Естественно-научные дисциплины. Н.Новгород. 2008. С. 145.

7. A. Vilkova, V. Dodonov. Polymerization of Methylmethacrilate at presence of the system Alkylborane – p-Quinone. // Book of Abstracts. International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry. September 2-8, 2008. Y 21.

8. Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Вилкова А.И., Еремина Т.В. Диффузионно-контролируемая живая радикальная полимеризация метилметакрилата. // Тез. докл. Всероссийской конференции по органической химии. Москва. 25-30 октября 2009. С. 169.

Подписано в печать 14.05.2010. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1. Тир. 100 экз. Зак. 332.

Отпечатано в лаборатории множительной техники
ННГУ им. Н.И. Лобачевского.
603950. Н. Новгород, пр. Гагарина, 23.