

Х И М И Я

УДК 547.1'13

ИНИЦИИРУЮЩАЯ СИСТЕМА три-*n*-БУТИЛБОР – КИСЛОРОД В ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОМ НАПОЛНЕНИИ ПВХ МИНЕРАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

© 2012 г.

В.А. Додонов¹, А.И. Дрезгичь²¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского² ООО «ДАЛХИМ», Нижний Новгород

vadodonov@gmail.com

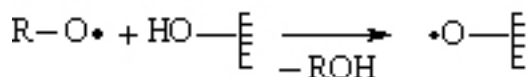
Поступила в редакцию 08.11.2011

Полимеризационное радикальное наполнение ПВХ под действием иницирующих систем три-*n*-бутилбор – кислород и *n*-бутокси-ди-*n*-бутилбор – кислород проходит с высокой эффективностью прививки полимера к аэросилу. Доля привитого полимера и конверсия мономера зависят от соотношения компонентов системы. Максимальная скорость полимеризации достигается при мольном отношении O₂ : *n*-Bu₃B, равном 0.5–0.6. Показано, что в интервале соотношений компонентов 1 : 0.2 ÷ 1 : 1.4 доля привитого полимера меняется незначительно.

Ключевые слова: полимеризационное наполнение, три-*n*-бутилбор, *n*-бутокси-ди-*n*-бутилбор, кислород, винилхлорид, аэросил.

Введение

В работе [1] показано, что при использовании иницирующих радикальных систем на основе три-*n*-бутилбора и дипероксидов трифенилсурьмы проходит эффективная прививка поливинилхлорида (ПВХ) на ряде минеральных оксидных наполнителей. Доля привитого полимера достигает 80% за счет передачи реакционных цепей путем взаимодействия преимущественно кислородцентрированных радикалов инициатора с поверхностью минерального наполнителя:



Это обусловлено повышенной реакционной способностью кислородцентрированных радикалов, получающихся в адсорбционном слое, выменивать водород, а также, как мы полагаем, термодинамическими характеристиками реакции. Образующийся вторичный (поверхностный) радикал имеет повышенную реакционную способность в реакции присоединения по кратной связи мономера по сравнению с первичным кислородцентрированным радикалом в результате *d-p*-сопряжения в случае кремнеземов. Кроме этого, поверхностное окружение радикала будет способствовать его повышенной элект-

рофильности. Поэтому как с теоретической, так и с практической точек зрения на получение привитых полимерных покрытий на минеральный оксидный наполнитель иницирующая система триалкилбор – кислород может иметь преимущество перед обычными радикальными инициаторами.

Цель данной работы – исследование полимеризационного наполнения ПВХ полимеризацией винилхлорида в присутствии аэросила под действием систем три-*n*-бутилбор – кислород и *n*-бутокси-ди-*n*-бутилбор – кислород. Названные системы, как хорошо известно, генерируют как кислород-, так и углеродцентрированные радикалы.

Экспериментальная часть

Исходные вещества для проведения исследований были синтезированы по известным методикам, их физико-химические константы идентичны литературным данным. В ходе эксперимента использован наполнитель – аэросил А-200 (ТУ-6-18-188-74).

Три-*n*-бутилбор, т. кип. 91°C/12 мм рт. ст., синтезировали взаимодействием эфира трифторида бора с соответствующим реактивом Гриньяра [2]. Ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьму получали из трифенилсурьмы и *трет*-

бутилгидропероксида при мольном соотношении 1 : 5 в петролейном эфире при 0–5°C, выход продукта – количественный. При мольном соотношении 1 : 3 в аналогичных условиях в качестве побочного продукта выпадает в осадок оксид *бис*-(*трет*-бутилперокситрифенилсурьмы), 30%, а из раствора выделена ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьма с выходом до 60% [3, 4]. Пероксиды дополнительно очищали перекристаллизацией из смеси хлороформ – гексан.

Методы исследования. Чистоту борорганических соединений контролировали методом газо-жидкостной хроматографии на приборе «Цвет-101».

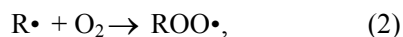
Полимеризационное наполнение ПВХ осуществлялось на низкотемпературных иницирующих системах три-*н*-бутилбор – кислород и *н*-бутоксиди-*н*-бутилбор – кислород.

Полимеризационное наполнение ПВХ на вышеуказанных системах осуществляли в ампулах с двумя снабженными тефлоновыми кранами отводами, один из которых был герметизирован уплотнителем [5, 6]. В ампулу дозировали компоненты реакции в следующей последовательности: наполнитель, ВХ, триалкилбор. После заполнения ампулы один из отводов с герметизирующим уплотнением отпаивали, кислород дозировали через тефлоновый уплотнитель с краном и контролировали его расход по уменьшению давления газовой смеси внутри термостатируемого баллона (объемом 200–300 мл). Для повышения точности дозировки использовали газовую смесь, содержащую осушенный воздух и аргон. После проведения полимеризации в течение определенного времени реакционную ампулу вскрывали, мономер удаляли сначала при атмосферном давлении, а затем при пониженном ($2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) в течение 30 минут. Конверсию мономеров в полимер определяли весовым методом.

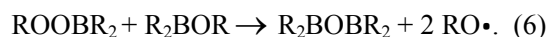
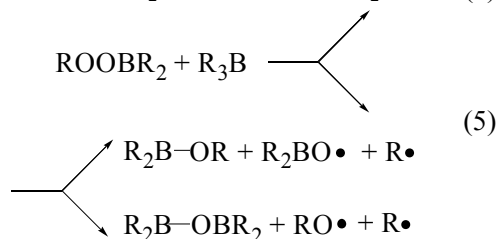
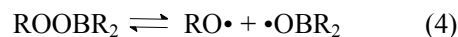
Для определения доли привитого полимера полученную композицию количественно переносили в пакет из фильтровальной бумаги и помещали в аппарат Сокслета. Экстракцию проводили кипящим дихлорэтаном в течение 60–100 часов.

Обсуждение результатов

А. Девисом с сотрудниками [7] впервые с использованием гальвиноксидла установлено, что окисление триалкилбора проходит по цепному радикальному механизму. Этот сложный радикальный процесс можно представить общей схемой:



Помимо алкилпероксирадикалов, в цепном процессе окисления принимают участие кислородцентрированные радикалы, которые образуются путем взаимодействия промежуточно образующихся борорганических пероксидов:

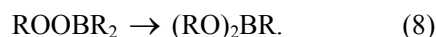


Допускаем, что в полимеризующейся массе происходит индуцированный распад пероксида.



где $R'\cdot$ – радикал роста винилового мономера.

Обрыв цепи:



Сато Ф. [8] исследовал реакцию триалкилбора с кислородом методом ЭПР в технике спиновых ловушек и подтвердил образование как кислород-, так и углеродцентрированных радикалов.

Полученные данные по полимеризационному наполнению ПВХ под действием иницирующей системы триалкилбор – кислород (таблица) свидетельствуют о высокой эффективности (45–91%) прививки полимера к различным минеральным наполнителям. Причем эффективность прививки существенно падает (до 45%) с ростом температуры полимеризации. Следует отметить, что доля привитого полимера выше при использовании иницирующей системы триалкилбор – кислород по сравнению с системами три-*н*-бутилбор – ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьма или три-*н*-бутилбор – оксид *бис*-(*трет*-бутилперокситрифенилсурьмы) [1].

На процесс полимеризационного наполнения ПВХ под действием иницирующей системы триалкилбор – кислород оказывает существенное влияние соотношение компонентов системы (рис. 1, 2).

Как и при использовании иницирующей системы три-*н*-бутилбор – ди-*трет*-бутилпероксидсурьма или три-*н*-бутилбор – оксид *бис*-(*трет*-бутилперокситрифенилсурьмы), зависимость доли привитого полимера и конверсии мономера от соотношения компонентов иницирующей системы триалкилбор – кислород при полимеризационном наполнении ПВХ имеет экстремальный характер (рис. 1, 2). При этом максимальная скорость полимеризации ВХ достигается при мольном отношении кислорода к три-*н*-бутилбору, равном 0.5–0.6. В интервале

Таблица

Полимеризационное наполнение ПВХ под действием иницирующей системы триалкилбор – кислород

Наполнитель	Мольное соотношение ВХ : R ₃ B·10 ⁴ : O ₂ ·10 ⁴	Триалкилбор : наполнитель, мкмоль/г	Триалкилбор	T, °C
Аэросил	1 : 0.99 : 0.45	119	<i>n</i> -Bu ₃ B	2
Аэросил	1 : 1.00 : 0.50	120	<i>n</i> -Bu ₃ B	25
Аэросил	1 : 0.65 : 0.25	78	<i>n</i> -Bu ₃ B	20
Аэросил	1 : 0.99 : 0.50	119	<i>n</i> -Pr ₃ B	20
Аэросил	1 : 1.00 : 0.50	120	<i>n</i> -Bu ₂ BOBu- <i>n</i>	25
Аэросил	1 : 1.00 : 0.50	120	<i>n</i> -BuB(OBu- <i>n</i>) ₂	25
Аэросил	1 : 0.99 : 0.45	119	<i>n</i> -Bu ₃ B	40
Каолин	1 : 0.98 : 0.72	78	<i>n</i> -Bu ₃ B	20
Перлит	1 : 0.98 : 0.61	27	<i>n</i> -Bu ₃ B	20
Асбест	1 : 2.44 : 1.43	78	<i>n</i> -Bu ₃ B	20
Мел	1 : 1.03 : 0.57	16	<i>n</i> -Bu ₃ B	20
Наполнитель	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	Наполнение, %	Доля привитого ПВХ, %
Аэросил	90	3.88	25.5	91
Аэросил	10	1.57	45.5	72
Аэросил	60	2.61	33.6	86
Аэросил	60	3.64	26.7	71
Аэросил	40	1.06	55.5	58
Аэросил	120	1.44	47.4	57
Аэросил	25	2.19	37.5	45
Каолин	60	0.91	68.0	45
Перлит	60	2.85	66.5	55
Асбест	60	5.17	48.8	82
Мел	60	3.40	74.5	76

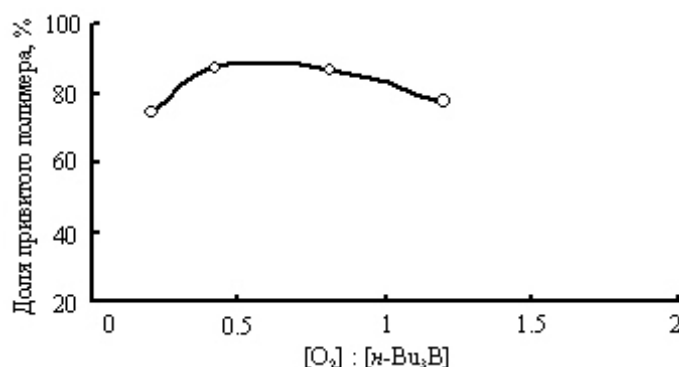


Рис. 1. Зависимость доли привитого полимера от соотношения компонентов иницирующей системы три-*n*-бутилбор – кислород при полимеризационном наполнении ПВХ аэросилом. Мольное соотношение реагентов ВХ : три-*n*-бутилбор – 1 : 0.65·10⁻⁴; три-*n*-бутилбор : аэросил = 78 мкмоль/г. Температура 20°C. Время полимеризации 60 мин

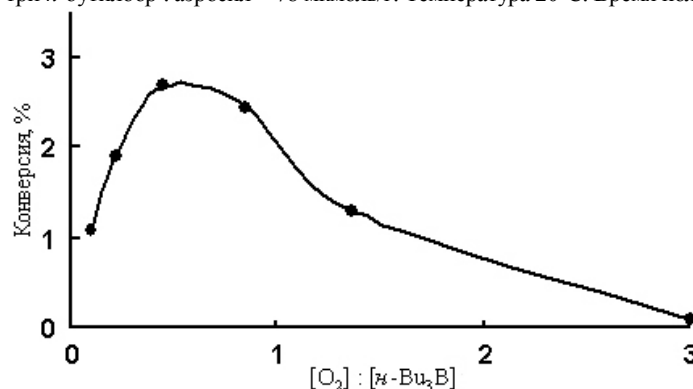


Рис. 2. Зависимость конверсии мономера от соотношения компонентов иницирующей системы три-*n*-бутилбор – кислород при полимеризационном наполнении ПВХ аэросилом. Мольное соотношение реагентов ВХ : три-*n*-бутилбор – 1 : 0.65·10⁻⁴; три-*n*-бутилбор : аэросил = 78 мкмоль/г. Температура 20°C. Время полимеризации 60 мин

соотношений триалкилбор – кислород 1 : 0.2 ÷ 1 : 1.4 доля привитого полимера меняется незначительно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ФЦП «Кадры», мероприятие 1.2.1, проект № НК-536 П_26 (П838).

Список литературы

1. Додонов В.А., Дрэгичь А.И., Гушин А.В., Иль-янов С.Н. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012 (в печати).

2. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.Н. Борорганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977. 516 с.

3. А.с. № 677382 СССР. Способ получения сурь-маорганических дипероксидов / Разуваев Г.А., Додо-нов В.А., Брилкина Т.Г. и др. Зарегистрировано в Государственном реестре 1979 г.

4. Покровская И.Е., Додонов В.А., Старкова З.А. // ЖОХ. 1981. Т. 51. Вып. 6. С. 1247–1253.

5. Дрэгичь А.И., Жаров Ю.В., Чесноков В.В. // Химия элементоорганических соединений: Межвуз. сб. / Горький: Изд-во ГГУ, 1982. С. 101–102.

6. Дрэгичь А.И. Реакции алкоксильных радикалов с поверхностью минеральных наполнителей при по-лимеризации винилхлорида. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Дзержинск: НИИ полимеров им. акад. В.А. Каргина, 1984. 24 с.

7. Davies A.G., Roberts B.P. // J. Organomet. Chem. 1969. N 19. P. 18–19.

8. Sato F., Hibino K., Fukumre N., Ostu T. // Chem. and Ind. 1973. P. 745–746.

INITIATING SYSTEM TRI-N-BUTYLBORANE-OXYGEN IN PVC POLYMERIZATION FILLING WITH MINERAL FILLERS

V.A. Dodonov, A.I. Dregich

PVC radical polymerization under the action of initiating systems tri-n-butylborane – oxygen and n-butoxi-di-n-butylborane - oxygen runs with high efficiency of polymer grafting on aerosil. The share of the grafted polymer and monomer conversion depend on the ratio of the system components. The maximum rate of polymerization is achieved at the mole ratio of O₂ and n-Bu₃B equal to 0.5-0.6. The proportion of the grafted polymer has been shown to vary slightly in the range of component ratios 1:0.2 ÷ 1:1.4.

Keywords: polymerization filling, tri-n-butylborane, n-butoxi-di-n-butylborane, oxygen, vinyl chloride, aerosil.