

РОЛЬ ТРИ-*n*-БУТИЛБОРА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ *p*-ХИНОНОВ

А.С. Бузина, Ю.Л. Кузнецова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород

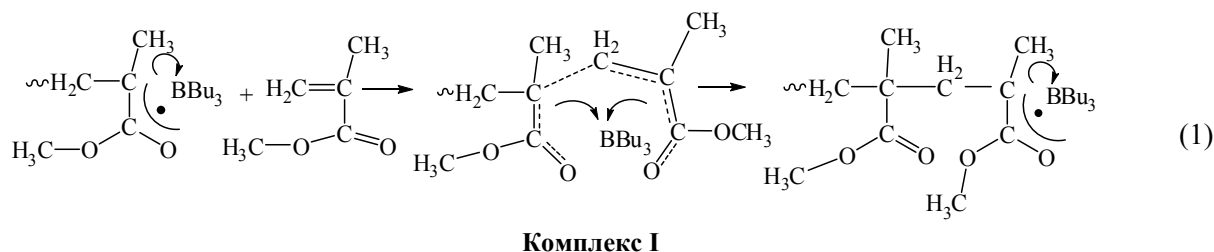
Три-*n*-бутилбор координирует растущие полиметилметакрилатные и поливинилацетатные радикалы, способствуя протеканию координационно-радикальной полимеризации метилметакрилата и винилацетата, что не характерно для полимеризации стирола. При совместном присутствии *p*-хинонов и три-*n*-бутилбора реализуется контролируемая радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола, а в случае винилацетата – ингибирование полимеризации.

Ключевые слова: метилметакрилат, винилацетат, стирол, антрахинон, дурухинон, нафтохинон, 2,3-диметилбензохинон, три-*n*-бутилбор, координационно-радикальная полимеризация.

Введение

Значительная часть полимеров производится с помощью радикальной полимеризации, несомненными достоинствами которой являются простота технологического оформления, хорошая воспроизводимость результатов и возможность вовлечения в процесс широкого круга мономеров. Однако этот метод получения полимеров имеет ряд недостатков, а именно сложность регулирования кинетических закономерностей и композиционной однородности получаемых полимерных продуктов. В настоящее время активно разрабатываются два направления контролируемого синтеза полимеров – псевдоживая [1] и координационно-радикальная полимеризация [2].

Подробно изучена координационно-радикальная полимеризация виниловых мономеров в присутствии алкилборанов [2–6]. Предполагается, что одна молекула борорганического соединения может последовательно участвовать в нескольких актах роста цепи, постоянно удерживая растущий макрорадикал в своей координационной сфере. При этом рост цепи происходит в реакционном комплексе, включающем макрорадикал, комплексообразователь и мономер. В случае метилметакрилата (ММА) предполагается следующая схема [2]:



Взаимодействие радикала роста и мономера с вакантной орбиталью атома бора возможно для виниловых мономеров, содержащих полярную группу. Наиболее сильное взаимодействие наблюдается для мономеров, в молекулах которых нет второго заместителя у замещенного атома углерода. Так, начальная скорость полимеризации акрилатов, винилацетата (ВА) и винилхлорида значительно выше начальной скорости полимеризации ММА. В отличие от этого алкилборан не оказывает влияния на полимеризацию стирола.

Борорганические соединения совместно с замещенными *p*-хинонам способствуют протеканию псевдоживой радикальной полимеризации акрилатов [7], ММА [8] и стирола [9]. Сопоставление данных по полимеризации ММА в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и три-*n*-бутилбора (ТНББ) при концентрациях компонентов 0,1 и 0,8 мол. % соответственно [10], а также 0,03 и 0,3 мол. % [11] показало, что влияние ТНББ наиболее заметно при пониженных концентрациях компонентов инициатора. Вероятно, снижение числа реакционных цепей позволяет более полно оценить влияние ТНББ на полимеризацию виниловых мономеров.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение особенностей полимеризации ММА, стирола и ВА при использовании 0,02 мол. % ДАК, 0,2 мол. % ТНББ и 0,02 мол. % *p*-хинонов. Для исследований были выбраны следующие хиноны: нафтохинон (НХ), 2,3-диметилбензохинон (2,3-ДМХ), антрахинон (АХ), дуροхинон (ДХ), отличающиеся своим ингибирующим действием и пространственным строением. Выбор мономеров связан с различной способностью их и соответствующих макрорадикалов образовывать комплекс с алкилбораном.

Экспериментальная часть

Органические растворители очищали по общепринятым методикам [12]. ММА отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, а затем водой до нейтральной реакции. Сушили над сернокислым натрием. Перегоняли, собирая фракцию с температурой кипения 100 °С (литературные данные 100,6 °С) [13]. Стирол отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором гидроксида натрия, водой до нейтральной реакции. Сушили над сульфатом натрия. Перегоняли, собирая фракцию с температурой кипения 40 °С при 19 мм рт. ст. (литературные данные 52,5–54,0 °С при 32 мм рт. ст. [14]). ВА сушили прокаленным хлоридом кальция, перегоняли, собирая фракцию с температурой кипения 73 °С (литературные данные 72,7 °С [14]). ДАК очищали перекристаллизацией из метил-*трет*-бутилового эфира. НХ, ДХ, АХ, 2,3-ДМХ очищали перекристаллизацией из гексана. ТНББ получали взаимодействием эфирата трехфтористого бора с *n*-бутилмагнийбромидом в эфире [15] и перегоняли при пониженном давлении (90 °С/8 мм рт. ст.). Чистоту веществ контролировали методом ЯМР-спектроскопии.

Для проведения полимеризации использовали 6%-ный раствор ТНББ в гексане. Помещали его в специальную вакуумную бюретку, с помощью которой осуществляли дозировку раствора ТНББ. В одну ампулу помещали расчетные количества ДАК, хинона и мономера. Смесь дегазировали многократным замораживанием и размораживанием в вакууме. В другую ампулу добавляли из бюретки необходимое количество гексанового раствора ТНББ [16], гексан отгоняли при пониженном давлении. Содержимое ампул тщательно смешивали, ампулу перепаявали и помещали в термостат с заданной температурой. Конверсию оценивали dilatометрическим и весовым методами [17].

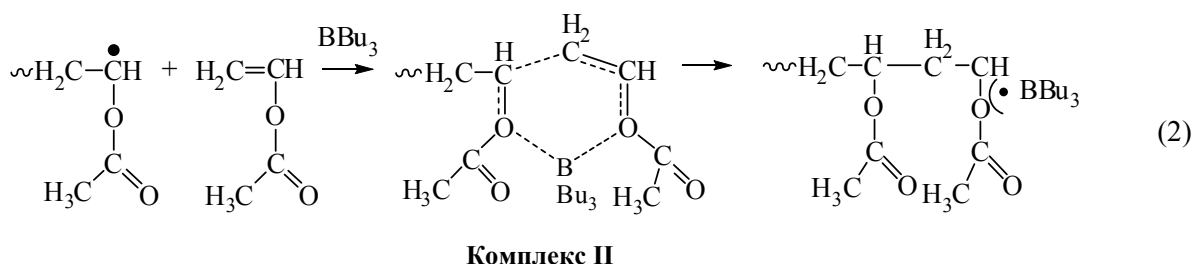
Анализ молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров проводили методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и вискозиметрии. Анализ методом ГПХ проводили в тетрагидрофуране при 40 °С на жидкостном хроматографе Shimadzu с колонками, наполненными полистирольным гелем с размером пор 1×10^6 и 1×10^5 Å. В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр. Хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения LC solution. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА и ПС. Средневязкостную молекулярную массу определяли с помощью вискозиметра Уббеллоде [18].

Обсуждение результатов

Была исследована полимеризация ММА, ВА и стирола, инициируемая 0,02 мол. % ДАК в присутствии 0,2 мол. % ТНББ (рис. 1). Температура процесса выбрана в соответствии с особенностями полимеризации данных мономеров и составила 60 °С для ММА, 45 °С для ВА, 80 °С для стирола. Как видно из рис. 1, введение борорганического соединения практически не влияет на вид кинетической кривой полимеризации ММА (рис. 1, а), увеличивает скорость полимеризации ВА (рис. 1, б) и замедляет полимеризацию стирола (рис. 1, в). Для полимеризации ММА характерно лишь незначительное увеличение начальной скорости с $1,29 \times 10^{-4}$ моль/л \times с до $1,54 \times 10^{-4}$ моль/л \times с, которое заметно при изучении кинетики полимеризации dilatометрическим методом. Наибольший эффект от введения ТНББ наблюдается в случае полимеризации ВА (рис. 1, б). Реакционный комплекс, образующийся при полимеризации ВА, отличается от комплекса,

Органическая химия

предложенного в схеме (1) [2], что связано со строением самого ВА и поливинилацетатного радикала. По нашему мнению, полимеризация ВА реализуется по схеме:



Комплекс II, являясь более энергетически выгодной 6-членной циклической системой, прочнее комплекса I, что приводит к значительному увеличению скорости полимеризации ВА по сравнению с ММА. Стирол и полистирольный радикал не склонны к комплексообразованию с алкилбораном в силу низкой полярности, а снижение скорости полимеризации стирола в присутствии ТНББ (рис. 1, в), вероятно, связано с протеканием конкурирующей реакции – внедрения молекул стирола по связям В-С [19]:

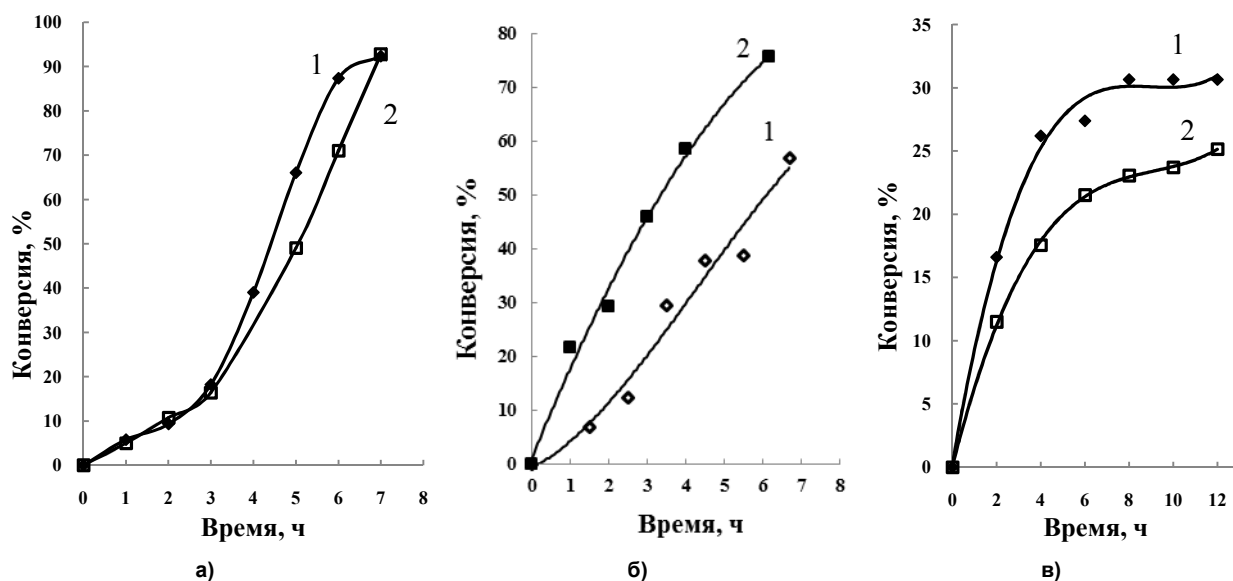
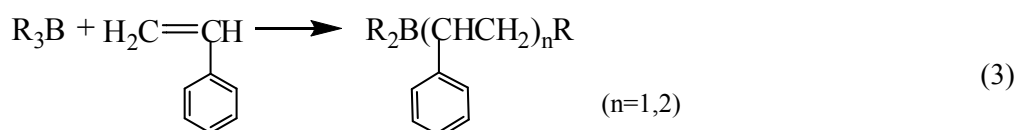


Рис. 1. Кинетика полимеризации ММА (а), ВА (б) и стирола (в) в присутствии 0,02 мол. % ДАК (1) и 0,02 мол. % ДАК совместно с 0,2 мол. % ТНББ (2). Температура процесса 60 °С (а), 45 °С (б) и 80 °С (в)

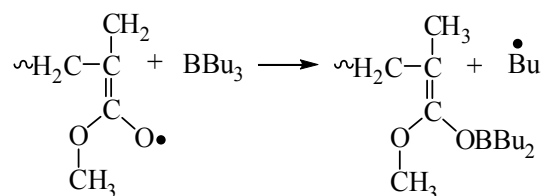
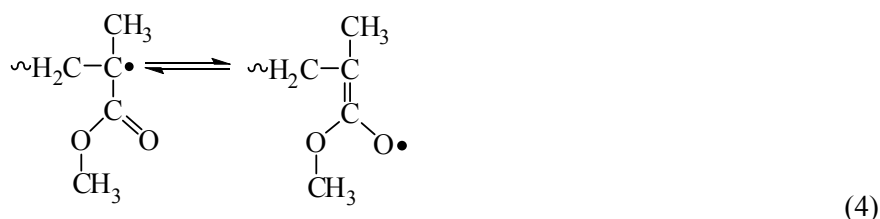
Введение ТНББ в полимеризующуюся массу ММА и ВА приводит к снижению молекулярной массы (ММ) полимеров и увеличению полидисперсности, что связано с передачей цепи на ТНББ (табл. 1).

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики полимеров, полученных в присутствии ДАК (0,02 мол. %) и ТНББ

Мономер	ТНББ, мол. %	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	Полидисперсность
ММА	0,0	18	52	95	109	1,84
	0,0	39	105	243	168	2,32
	0,0	86	–	–	291	–
	0,2	16	35	87	92	2,46
	0,2	49	114	270	226	2,37
	0,2	70	–	–	250	–
ВА	0,0	30	9	47	–	5,19
	0,0	57	39	114	–	2,94
	0,2	46	5	19	–	3,72
	0,2	76	4	47	–	11,02
Стирол	0,0	17	10	15	–	1,59
	0,0	27	13	24	–	1,89
	0,0	31	14	30	–	2,19
	0,2	18	11	18	–	1,61
	0,2	22	13	22	–	1,73
	0,2	25	13	13	29	–

Передача цепи в случае ММА возможна за счет радикального замещения кислородцентрированной формы полиметилметакрилатного радикала на ТНББ [4]:



Второй процесс, который способствует регулированию молекулярной массы полимера, – отрыв атома водорода от α -метиленового звена бутильной группы ТНББ растущим полиметилметакрилатным или поливинилацетатным радикалом [4]:



где $\text{P}\cdot$ – растущий макро radical.

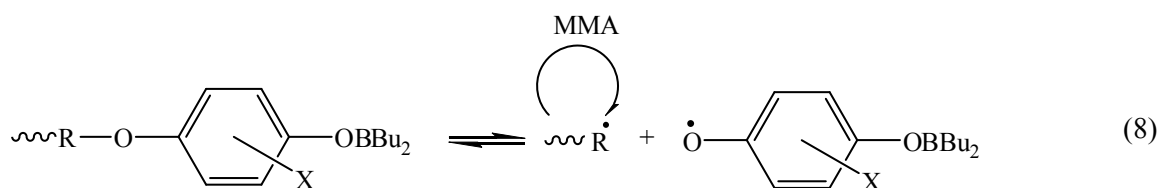
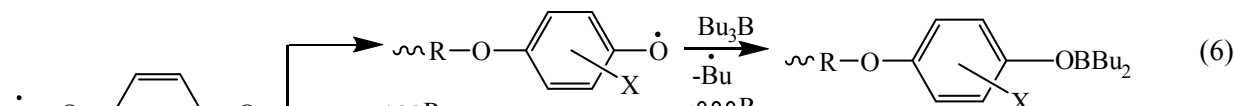
Передача цепи в случае полимеризации ММА приводит к сглаживанию гель-эффекта (рис. 1, а), а при полимеризации ВА его вырождению (рис. 1, б). На молекулярно-массовые характеристики полистирола ТНББ не оказывает заметного влияния (табл. 1).

В работах [2–6] изучалась кинетика полимеризации ММА, ВА и стирола на начальных стадиях при использовании различных органических инициаторов с концентрацией 0,1 мол. % в присутствии 0,2–0,4 мол. % триизобутилбора. Изменение скорости процесса при введении алкилбора [2–6] имеет те же тенденции, что и в настоящей работе, которые сохраняются и на глубоких стадиях полимеризации. Замена триизобутилбора [2–6] на ТНББ не оказывает принципиального влияния на эту тенденцию. Полимеризация стирола осложняется побочной реакцией, замедляющей процесс (схема 3), а ММА и ВА – реакциями передачи цепи на борорганическое соединение (схемы 4, 5). Передача цепи приводит к значительному увеличению полидисперсно-

Органическая химия

сти полученных полимеров (см. табл. 1). Сужение молекулярно-массового распределения возможно добиться в процессе псевдоживой радикальной полимеризации.

Ранее было показано, что полимеризация ММА и стирола, инициируемая 0,1 мол. % ДАК, в присутствии системы ТНББ (0,8 мол. %) – *n*-хинон (0,25 мол. %) протекает по механизму обратимого ингибирования. Предложена следующая схема полимеризации [7–10]:



Радикал роста может взаимодействовать с хиноном по двум направлениям, либо по С-О, либо по С-С связи хинона, образуя арилоксильные радикалы, которые с высокой константой скорости, порядка 10^6 л/моль×с вступает в $S_{\text{R}}2$ -замещение на атоме бора молекул ТНББ. При этом образуются макромолекулы, имеющие концевые борсодержащие ароматические или хиноидные группы. При реализации первого направления образуется полимер, способный обратимо гомолитически диссоциировать, давая радикал роста и арилоксильный радикал, дополнительно сопряженный за счет вакантной орбитали бора. Направление взаимодействия радикала роста с хиноном, а следовательно возможность образования макроинициатора зависит от строения хинона. Полученные полимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение (ММР), полидисперсность 1,71–3,23 [7–10]. Сужение ММР в настоящей работе предполагается за счет снижения концентрации передатчика цепи, в качестве которого выступают как ТНББ, так и ТНББ совместно с *n*-хиноном.

Была исследована полимеризация ММА, инициируемая 0,02 мол. % ДАК, в присутствии 0,2 мол. % ТНББ и 0,02 мол. % *n*-хинонов: АХ, ДХ, НХ и 2,3-ДМХ. Начальные скорости полимеризации в присутствии системы ТНББ – *n*-хинон выше скорости полимеризации в присутствии только *n*-хинона и не зависят от строения *n*-хинона (табл. 2).

Таблица 2

Начальные скорости полимеризации ММА, инициируемой 0,02 мол.% ДАК в присутствии различных компонентов инициирующей системы

<i>n</i> -хинон	Скорость×10 ⁴ , моль/(л×с)	
	в отсутствие ТНББ	в присутствии ТНББ
–	1,29	1,54
НХ	1,30	1,32
2,3-ДМХ	0,92	1,33
ДХ	1,44	1,33
АХ	1,51	1,42

Различия в скорости полимеризации ММА в зависимости от строения использованного *n*-хинона становятся заметными, начиная примерно с 10% конверсии (рис. 2).

Введение ТНББ совместно с *n*-хиноном в полимеризацию ММА смещает гель-эффект в сторону больших конверсий (рис. 2). Это обусловлено участием ТНББ в координационно-радикальной полимеризации (1) и псевдоживом (6), (8) процессе, а также реакциями передачи цепи как с участием *n*-хинона (6), (7), так и без его участия (4), (5). Чем выше константа ингибирования, тем эффективнее передача цепи с участием *n*-хинона (6), (7), и как следствие дольше сохраняется постоянная скорость полимеризации, а полимеры обладают низкими ММ (табл. 3).

Такой эффект наиболее заметен в случае 2,3-ДМХ, обладающего самым большим значением константы ингибирования.

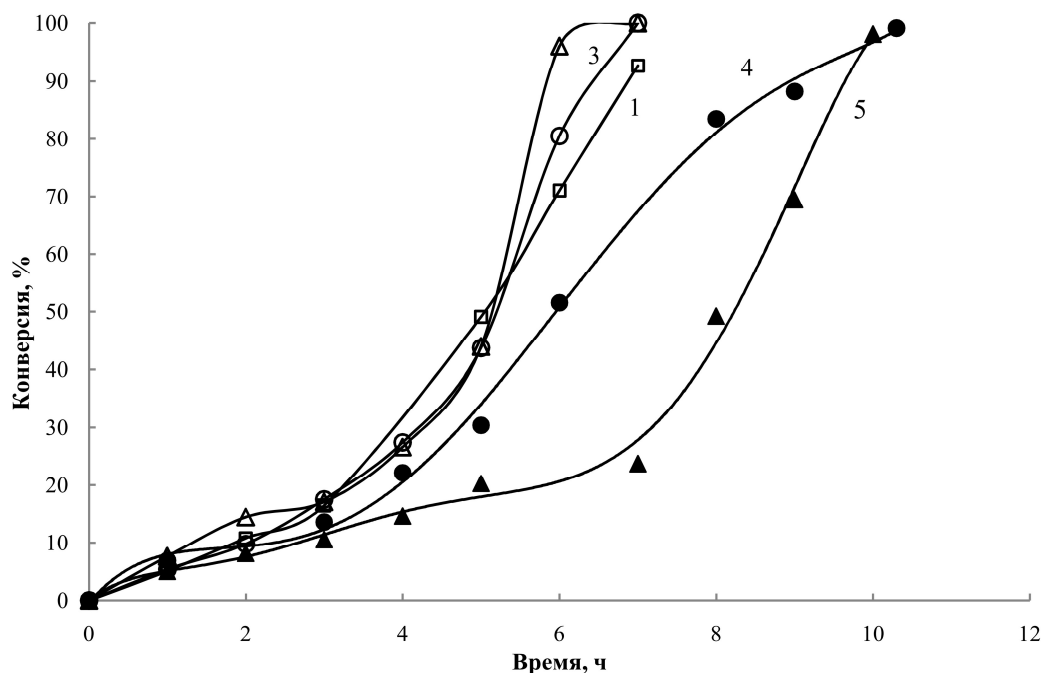


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии 0,02 мол. % ДАК, 0,2 мол. % ТНББ (1) и 0,02 мол. % АХ (2), 0,02 мол. % ДХ (3), 0,02 мол. % НХ (4), 0,02 мол. % 2,3-ДМХ (5) при 60 °С

Более сильные ингибиторы 2,3-ДМХ и НХ [20] способствуют значительному снижению ММ вследствие эффективной передачи цепи (6), (7). Кроме того, значительная часть этих хинонов реагирует с радикалом роста по С=С связи (7), что приводит к образованию «мертвого» полимера. ДХ и АХ преимущественно образуют иницирующий аддукт по схеме (6), что способствует протеканию псевдоживой радикальной полимеризации и повышению ММ с ростом глубины превращения (табл. 3).

Таблица 3
Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных полимеризацией ММА при 60 °С, иницируемой 0,02 мол. % ДАК, в присутствии 0,2 мол. % ТНББ и 0,02 мол. % *p*-хинона

Хинон	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-5}$	M_w/M_n
—	16	4	9	9	2,46
	49	11	27	23	2,37
	70	—	—	25	—
ДХ	18	5	9	8	1,88
	44	12	25	19	2,12
	80	11	30	32	2,78
АХ	17	5	15	12	2,72
	44	9	25	20	2,72
	98	—	—	24	—
2,3-ДМХ	11	—	—	6	—
	20	3	6	7	1,85
	70	8	16	10	2,12
НХ	22	6	13	8	2,03
	30	—	—	11	—
	52	9	22	15	2,38
	90	—	—	16	—

Так, в случае ДХ прослеживается изменение ММР, характерное для псевдоживой радикальной полимеризации (рис. 3). Происходит равномерное смещение моды ММР в сторону больших ММ, при этом сохраняется незначительное количество низкомолекулярной фракции, образованной по реакции (7).

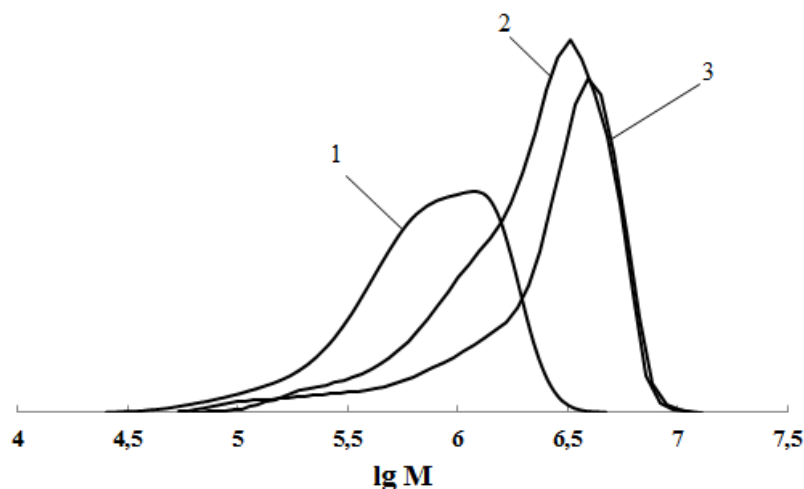


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение полиметилметакрилата, полученного путем полимеризации ММА, инициируемой 0,02 мол.% ДАК в присутствии 0,2 мол.% ТНББ и 0,02 мол.% ДХ для различных процентов конверсии: 17,5 (1), 43,7 (2), 80,0 (3)

Итак, ТНББ в полимеризации ММА в присутствии *n*-хинона выполняет несколько функций, а именно координирует радикал роста и способствует протеканию координационно-радикальной полимеризации (1); снимает ингибирующее действие *n*-хинона (6), (7), способствует передаче цепи, в результате которой образуется агент контролируемой радикальной полимеризации (8). Введение 0,2 мол.% ТНББ совместно с 0,02 мол.% *n*-хинона (2,3-ДМБХ, НХ, АХ и ДХ) приводит к полной остановке полимеризации ВА, инициированной 0,02 мол.% ДАК. Однако при выдерживании полимеризующейся композиции в течение нескольких суток при комнатной температуре образуется поливинилацетат с конверсией, близкой к 100%. Мы полагаем, что вследствие высокой реакционной способности макрорадикалов происходит мгновенная реакция между поливинилацетатными радикалами и *n*-хиноном. Так как концентрации *n*-хинона и ДАК равны, то в результате такого взаимодействия практически весь радикальный инициатор расходуется, инициирование становится невозможным, полимеризация не идет. При этом избыток ТНББ расходуется на передачу цепи (4), следовательно, снятие ингибирующего действия хинона за счет реакции (6), (7) становится невозможным. Продолжение полимеризации, вероятно, связано с тем, что иницирующий аддукт (8), образующийся в незначительных количествах, позволяет вести полимеризацию даже при комнатной температуре.

Итак, несмотря на значительный каталитический эффект от введения ТНББ в полимеризацию ВА (рис. 1, б), введение *n*-хинона значительно замедляет полимеризацию.

В отличие от ММА и ВА, полимеризация стирола не сопровождается координацией радикала роста ТНББ, отсутствует передача цепи на ТНББ (табл. 1). Использование ТНББ совместно с *n*-хиноном в полимеризации стирола способствует протеканию псевдоживой радикальной полимеризации.

Введение хинона существенно не меняет скорость процесса (рис. 4, кр. 3, 4). В случае стирола радикал роста присоединяется только по С=О связи хинона. Различия в скоростях полимеризации стирола в присутствии АХ и НХ, вероятно, связано с тем, что присоединение растущего радикала к АХ приводит к образованию более стабильного радикала, чем в случае НХ. Образование иницирующего аддукта по схеме (6) реализуется в меньшей степени, чем для ММА, вследствие выработки ТНББ по схеме (3), что приводит к уменьшению доли псевдоживого процесса.

Состав иницирующей системы практически не влияет на молекулярно-массовые характеристики полистирола (табл. 4). Наблюдается незначительное снижение молекулярной массы и увеличение полидисперсности при использовании системы ТНББ – НХ.

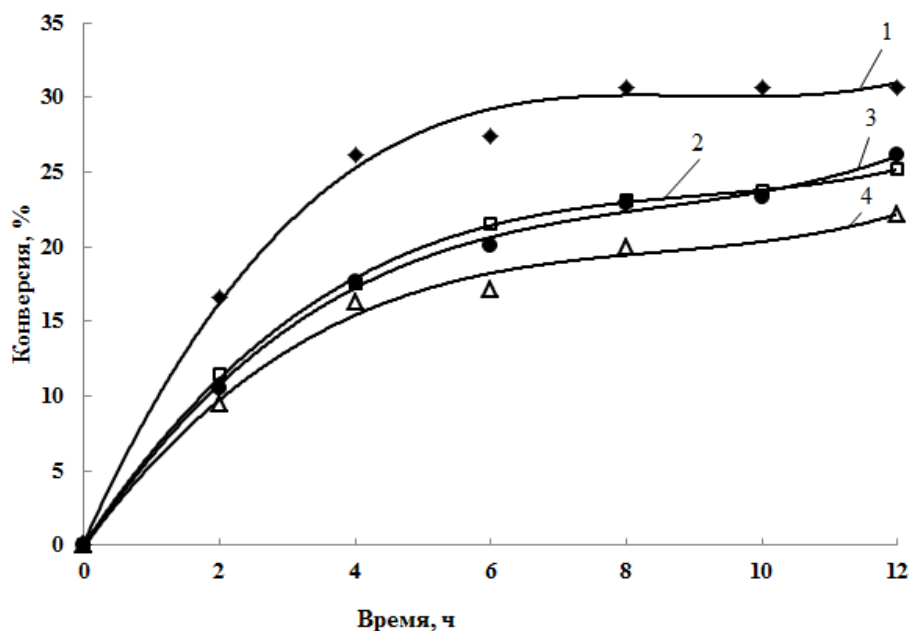


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации стирола, инициируемой 0,02 мол.% ДАК (1) в присутствии 0,2 мол.% ТНББ (2), 0,2 мол.% ТНББ и 0,02 мол.% АХ (3), 0,2 мол.% ТНББ и 0,02 мол.% НХ (4) при 80 °С

Таблица 4
Молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезированных полимеризацией стирола при 80 °С, инициируемой 0,02 мол.% ДАК, в присутствии 0,2 мол.% ТНББ и 0,02 мол.% *p*-хинона

Хион	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
АХ	18	11	18	1,68
	20	12	22	1,88
	26	14	30	2,20
НХ	16	8	16	1,95
	20	11	24	2,20
	22	10	25	2,57

Заключение

При радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии системы ТНББ – *n*-хинон борорганическое соединение ТНББ может участвовать в следующих процессах: координация радикала роста, приводящая к реализации координационно-радикальной полимеризации; снятие ингибирующего действия *n*-хинона; формирование инициирующего аддукта, способствующего протеканию контролируемой радикальной полимеризации. На соотношение всех этих процессов оказывает влияние строение мономера. Так, для ММА реализуются все направления. При полимеризации ВА возможна координационно-радикальная полимеризация лишь в отсутствие *n*-хинона. Последний даже совместно с ТНББ ингибирует полимеризацию ВА. Для стирола, наоборот, отсутствует координация радикала роста с ТНББ, но реализуется контролируемая радикальная полимеризация при совместном участии ТНББ и *n*-хинона.

Литература

1. Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / K. Matyjaszewski // Washington: American Chemical Society, 2003. – 704 p. DOI: 10.1021/bk-2003-0854
2. Кабанов, В.А. Комплексно-радикальная полимеризация / В.А. Кабанов, В.П. Зубов, Ю.Д. Семчиков. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
3. Додонов, В.А. Электрофильность растущих макрорадикалов как фактор, определяющий скорость в координационно-радикальной полимеризации акриловых мономеров / В.А. Додонов,

Д.Ф. Гришин, И.Н. Аксенова // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1993. – Т. 35, № 12. – С. 2070–2072.

4. Гришин, Д.Ф. Влияние органических соединений элементов III группы на радикальную полимеризацию виниловых мономеров / Д.Ф. Гришин, А.А. Мойкин // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1996. – Т. 38, № 11. – С. 1909–1912.

5. Гришин, Д.Ф. Радикальная гомо- и сополимеризация бутилакрилата в присутствии координационно ненасыщенных элементоорганических соединений / Д.Ф. Гришин, А.А. Мойкин // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1997. – Т. 39, № 5. – С. 880–885.

6. Гришин, Д.Ф. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи / Д.Ф. Гришин, Л.Л. Семенычева // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 486–510. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000635

7. Контролируемая радикальная полимеризация алкилакрилатов в присутствии системы три-н-бутилбор – п-хинон / Д.В. Лудин, Ю.Л. Кузнецова, И.Д. Гришин и др. // Известия РАН. – 2016. – № 7. – С. 1852–1866.

8. Неконтролируемая псевдоживая радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии бутилзамещенных п-хинонов / В.А. Додонов, Ю.Л. Кузнецова, А.И. Вилкова и др. // Известия РАН. – 2007. – № 6. – С. 1119–1125. DOI: 10.1007/s11172-007-0176-z.

9. Каталитическая система три-н-бутилбор – п-хинон в радикальной полимеризации стирола / Ю.Л. Кузнецова, С.А. Чесноков, С.Д. Зайцев и др. // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 2012. – Т. 54, № 9. – С. 1466–1474. DOI: 10.1134/S1560090412090035.

10. Вилкова, А.И. Радикальная контролируемая полимеризация метилметакрилата в присутствии три-н-бутилбора и п-хинонов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.И. Вилкова. – Н. Новгород, 2010. – 23 с.

11. Радикальная система: динитрил азоизомасляной кислоты – три-н-бутилборан в полимеризации метилметакрилата / В.А. Додонов, Р.В. Галкин, Т.И. Старостина и др. // ДАН. – 2015. – Т. 463, № 2. – С. 168–171. DOI: 10.7868/S0869565215200116

12. Organic Solvents / A. Weisberger, J.A. Riddick, E. Toops, E.S. Proskauer. – Inostrannaya Literatura, Moscow, 1958. – P. 518.

13. Каргин, В.А. Энциклопедия полимеров / В.А. Каргин. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – 1224 с.

14. Мономеры. Сборник статей-2 / В.В. Коршак (ред.). – М.: Изд-во иност. лит., 1953. – 270 с.

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

16. Орлова, З.В. Радикальная полимеризация (мет)акриловых мономеров, инициируемая системой трибутилборан – дитрет.-бутилперокситрифенилсурьма: автореф. дис. ... канд. хим. наук / З.В. Орлова. – Дзержинск, 1983. – 24 с.

17. Торопцева, А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – С. 393–395.

18. Морозов, Л.А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Л.А. Морозов. – М.: Химия, 1972. – 115 с.

19. Аксенова, И.Н. / Системы элементоорганический пероксид – боралкил как инициаторы низкотемпературной радикальной полимеризации метилметакрилата: дис. ... канд. хим. наук / И.Н. Аксенова. – Горький, 1987. – 120 с.

20. Kinetics of Radical Polymerization. XLV Steric Effects in the Radical Reactivity of Quinones / T.L. Simandy, F. Tudos // Europ. Polymer J. – 1985. – Vol. 21, no. 10. – P. 865–869. DOI: 10.1016/0014-3057(85)90165-X.

Бузина Анна Сергеевна – магистрант химического факультета, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: nyutabuzina@yandex.ru

Кузнецова Юлия Леонидовна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. им. Гагарина, 23. E-mail: kyul@yandex.ru

Поступила в редакцию 30 ноября 2016 г.

THE ROLE OF TRI-*N*-BUTYLBORON IN THE POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF *P*-QUINONES

A.S. Buzina, nyutabuzina@yandex.ru

Yu.L. Kuznetsova, kyul@yandex.ru

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation

Tri-*n*-butylboron coordinates growing polymethyl methacrylate and polyvinyl acetate radicals, promoting the flow of coordination-radical polymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate, which is not typical for styrene polymerization. When *p*-quinone and tri-*n*-butylboron are present simultaneously, the controlled radical polymerization of styrene and methyl methacrylate is implemented, while in the case of vinyl acetate the inhibition of polymerization takes place.

Keywords: methyl methacrylate, vinyl acetate, styrene, anthraquinone, duroquinone, naphthoquinone, 2,3-dimethylbenzoquinone, tri-*n*-butylboron, coordination and radical polymerization.

References

1. Matyjaszewski K. Advances in Controlled/Living Radical Polymerization. *American Chemical Society*: Washington, 2003. 704 p. DOI: 10.1021/bk-2003-0854
2. Kabanov V.A., Zubov V.P., Semchikov Yu.D. *Kompleksno-radikal'naya polimerizatsiya* [Complex-Radical Polymerization]. Moscow, Khimiya, 1987. 256 p.
3. Dodonov V.A., Grishin D.F., Aksenova I.N. Electrophilicity of Propagating Macroradicals as a Rate-Determining Factor in Coordination-Radical Polymerization of Acrylic Monomers. *Polymer science. Series B*, 1993, vol. 35, no. 12, pp. 1744–1746. (in Russ.)
4. Grishin D.F., Moykin A.A. Influence of Organic Compounds of Elements III of Group on Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Polymer science. Series B*, 1996, vol. 38, no. 11, pp. 1909–1912. (in Russ.)
5. Grishin D.F., Moykin A.A. The Radical Homo- and Copolymerization of Butyl Acrylate in the Presence of Coordinatively Unsaturated Organometallic Compounds. *Polymer science. Series B*, 1997, vol. 39, no. 5, pp. 880–885. (in Russ.)
6. Grishin D.F., Semenycheva L.L. Problems of Control of the Reactivity of Macroradicals and the Growth of Polymer Chains. *Russ. Chem. Rev.*, 2001, vol. 70, no. 5, pp. 425–447.
7. Ludin D.V., Kuznetsova Yu.L., Grishin I.D., Kuropatov V.A., Zaytsev S.D. Controlled Radical Polymerization of Acrylates in the Presence of a System of Tri-*n*-butylboron – *p*-Quinone. *Izvestiya RAN*, 2016, no. 7, pp. 1852–1866. (in Russ.)
8. Dodonov V.A., Kuznetsova Yu.L., Vilkova A.I., Skuchilina A.S., Nevodchikov V.I., Beloded L.N. Uncontrolled Pseudoliving Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Butyl-*p*-Benzoquinones. *Izvestiya RAN*, 2007, no. 6, pp. 1119–1125. (in Russ.)
9. Kuznetsova Yu.L., Chesnokov S.A., Zaytsev S.D., Ludin D.V. The Catalytic System Tri-*n*-butylboron – *p*-Quinone in the Free-Radical Polymerization of Styrene. *Polymer science. Series B*, 2012, vol. 54, no. 9, pp. 1466–1474. (in Russ.)
10. Vilkova A.I. *Radikal'naya kontroliruemaya polimerizatsiya metilmetakrilata v prisutstvii tri-n-butylbora i p-khinonov*. Avtoref. dis. kand. khim. nauk [Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Tri-*n*-butylboron and *p*-Quinone]. Nizhniy Novgorod, 2010. 23 p.
11. Dodonov V.A., Galkin R.V., Starostina T.I., Malysheva Yu.B., Kuropatov V.A. Azobis(isobutyronitrile) – Tri-*n*-butylborane Radical-Producing System in Methyl Methacrylate Polymerization. *Doklady Khimii*, 2015, vol. 463, no. 1, pp. 174–177. (in Russ.)
12. Weisberger A., Riddick J.A., Toops E., Proskauer E.S. *Organicheskie rastvoriteli* [Organic Solvents]. Moscow, Inostrannaya Literatura Publ., 1958, p. 518.

13. Kargin V.A. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of Polymer]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1972. 1224 p.
14. Korshak V.V. *Monomery. Sbornik statey-2* [Monomers. Collection of Articles-2]. Moscow, Inostrannaya Literatura Publ., 1953, 270 p.
15. Mikhaylov B.M., Bubnov Yu.N. *Bororganicheskie soedineniya v organicheskom sinteze* [Organoboron Compounds in Organic Synthesis]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 516 p.
16. Orlova Z.V. *Radikal'naya polimerizatsiya (met)akrilovykh monomerov, initsiiiruemaya sistemoy tributilboran – ditret.-butilperoksitriphenilsur'ma*. Avtoref. dis. kand. khim. nauk [The Radical Polymerization of (meth) Acrylic Monomers Initiated System Tributylborane – Di-tert-Butylperoxytriphenylsurma]. Dzerzhinsk, 1983. 24 p.
17. Toroptseva A.M., Belgorodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratornyy praktikum po khimii i tekhnologii VMS* [Laboratory Practice in Chemistry and Technology of VMS]. Leningrad, Khimiya, 1972, pp. 393–395.
18. Morozov L.A. *Metody analiza akrilatov i metakrilatov* [Methods of Analysis of Acrylates and Methacrylates]. Moscow, Khimiya, 1972, 115 p.
19. Aksenova I.N. *Sistemy elementoorganicheskiy peroksid – boralkil kak initsiatory nizkotemperaturnoy radikal'noy polimerizatsii metilmetakrilata*. Dis. kand. khim. nauk [Elementorganic Peroxide System – Alkylboron as the Initiators of the Low-Temperature Radical Polymerization of Methyl Methacrylate]. Gor'kiy, 1987. 120 p.
20. Simandy T.L., Tudos F. Kinetics of Radical Polymerization. XLV Steric Effects in the Radical Reactivity of Quinones. *Europ. Polymer J*, 1985, vol. 21, no. 10. pp. 865–869. DOI: 10.1016/0014-3057(85)90165-X.

Received 30 November 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Бузина, А.С. Роль три-*n*-бутилбора в полимеризации виниловых мономеров в присутствии *p*-хинонов / А.С. Бузина, Ю.Л. Кузнецова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 1. – С. 16–26. DOI: 10.14529/chem170102

FOR CITATION

Buzina A.S., Kuznetsova Yu.L. The Role of Tri-*n*-Butylboron in the Polymerization of Vinyl Monomers in the Presence of *p*-Quinones. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 1, pp. 16–26. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170102
