

Полимеризация виниловых мономеров в присутствии иницирующих каталитических комплексов «третичные оксипропилированные ароматические амины – перекись бензоила»

Гузалия Р. Хуснутдинова	¹	yarulinagr@mail.ru
Дмитрий Н. Земский	¹	Zemski08@pochta.ru
Ольга В. Карманова	²	karolga@mail.ru

¹ Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», пр-т Строителей, 47, г. Нижнекамск, 423570, Россия

² Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. Иницирующие системы радикальной полимеризации, имеющие в своём составе несколько функциональных групп, представляют интерес в плане создания новых методов управления ростом полимерной цепи в условиях полимеризации, так как это дает возможность влиять на молекулярно-массовые характеристики продуктов, на кинетические параметры процесса, а в некоторых случаях на состав и структуру полимеров. В работе исследован процесс полимеризации виниловых мономеров в присутствии новых иницирующих комплексов: N,N'-диоксипропилированный анилин (ДОПА) + перекись бензоила, N,N'-диоксипропилированный толuidин (ДОПТ) + перекись бензоила) и выявлен механизм взаимодействия иницирующих агентов при образовании каталитического комплекса. При проведении экспериментов была использована dilatометрическая методика. Полимеризацию проводили при различных температурах (60, 80, 100 °C для стирола и 40, 60, 80 °C для ММА). Определение молекулярной массы стирола и ММА производили на основании измерений характеристической вязкости его растворов в толуоле. Проанализированы особенности кинетики радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии иницирующих агентов перекись бензоила и ДОПА, перекись бензоила и ДОПТ. Определены кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров в присутствии новых каталитических систем. Скорость полимеризации существенно зависит от концентрации иницирующих агентов. При высоких концентрациях амина, которые превосходят содержание перекиси, происходит быстрое расхождение перекиси бензоила. Установлено что третичные оксипропилированные ароматические амины влияют на увеличение скорости иницирования радикальной полимеризации при умеренно низких температурах. Предложен механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии иницирующей системы перекись бензоила ДОПТ.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, виниловые мономеры, иницирующие агенты, N,N'-диоксипропилированный анилин, N,N'-диоксипропилированный толuidин

Polymerization of vinyl monomers in the presence of the initiating catalytic complexes “oxopropylidene tertiary aromatic amines – benzoyl peroxide”

Guzaliya R. Khusnutdinova	¹	yarulinagr@mail.ru
Dmitri N. Zemski	¹	Zemski08@pochta.ru
Olga V. Karmanova	²	karolga@mail.ru

¹ Nizhnekamsk Institute for Chemical Technology, Builders Av., 47, Nizhnekamsk, 423570, Russia

² Voronezh state university of engineering technology, Revolution Av., 19 Voronezh, Russia

Summary. Initiator systems for radical polymerization, having in its composition of several functional groups of interest in terms of creating new methods to control the polymer chain growth in radical polymerization, as it gives the opportunity to influence the molecular-mass characteristics of the products, on the kinetic parameters of the process, and in some cases, the composition and structure of polymers. The work examines the process of polymerization of vinyl monomers in the presence of a new initiating complexes of N,N'-dioxaphosphorinanes aniline (DOPA) + benzoyl peroxide, N,N'-dioxaphosphorinanes toluidine (DOPT) + benzoyl peroxide) and identified the mechanism of interaction of the initiating agents in the formation of the catalytic complex. In experiments was used a dilatometric technique. The polymerization was carried out at different temperatures (60, 80, 100 °C for styrene and 40, 60, 80 °C for methyl methacrylate). Determination of molecular weight of the styrene and methyl methacrylate were produced on the basis of measurements of the intrinsic viscosity of its solutions in toluene. Analyzed kinetics of radical polymerization of styrene and methyl methacrylate in the presence of initiating agents, benzoyl peroxide and DOPA, benzoyl peroxide and DOPT. Determined kinetic parameters of the polymerization of vinyl monomers in the presence of new catalytic systems. The rate of polymerization significantly depends on the concentration of the initiating agents. At high amine concentrations that exceed the peroxide content, there is a rapid expenditure of benzoyl peroxide. Established that tertiary aromatic amines oxopropylidene affect the increase in the rate of initiation of radical polymerization at moderately low temperatures. The proposed mechanism of radical polymerization of vinyl monomers in the presence of initiating system benzoyl peroxide DOPT.

Keywords: radical polymerization, vinyl monomers, initiating agents, N,N'-dioxaphosphorinanes aniline, N,N'-dioxaphosphorinanes toluidine.

Введение

В практике синтеза полимеров актуальным является создание новых иницирующих добавок и регуляторов роста цепи, которые могут позволить проводить процесс полимеризации виниловых мономеров без гелевого эффекта вплоть до глубоких конверсий. В настоящее время известно множество групп инициаторов радикальной полимеризации

Для цитирования

Хуснутдинова Г. Р., Земский Д. Н., Карманова О. В. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии иницирующих каталитических комплексов «третичные оксипропилированные ароматические амины – перекись бензоила» // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79. № 2. С. 165–169. doi:10.20914/2310-1202-2017-2-165-169

виниловых мономеров, например, таких как комплексы хлорангидридов карбоновых кислот с третичными аминами [1]; металлокомплексы порфиринов [2] и др. В работе [2] показано влияние комплексов металлоорганических соединений на процесс полимеризации виниловых мономеров, которые применяются в качестве регуляторов роста цепи в радикальной

For citation

Khusnutdinova G.R., Zemski D.N., Karmanova O.V. Polymerization of vinyl monomers in the presence of the initiating catalytic complexes “oxopropylidene tertiary aromatic amines – benzoyl peroxide”. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. vol.79. no. 2. pp. 165–169. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-2-165-169

полимеризации с переносом атома (ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization).

Применение иницирующих систем, имеющих в своём составе несколько функциональных групп, например, использование каталитических агентов на основе ароматических аминов и перекиси бензоила представляет интерес в плане создания новых методов управления ростом полимерной цепи в условиях радикальной полимеризации, так как это дает возможность влиять на молекулярно-массовые характеристики продуктов, на кинетические параметры процесса, а в некоторых случаях на состав и структуру полимеров [2].

Радикальная полимеризация в присутствии третичных аминов типа $C_6H_5NR_2$ (где $R = CH_3, C_2H_5, C_2H_4OH$) протекает с высокой скоростью, а первичные и вторичные амины ингибируют этот процесс [2]. В ряде работ [3–7] при полимеризации виниловых мономеров в присутствии аминов обнаружено образование комплекса «третичный амин – перекись бензоила», с последующим переходом электрона от молекулы амина к молекуле пероксида. Можно отметить, что образующийся комплекс устойчив, и пероксид бензоила распадается медленно и не так сильно влияет на кинетические параметры полимеризации.

Цель работы – определение кинетических параметров процесса полимеризации виниловых мономеров в присутствии каталитических комплексов «N, N'-диоксипропилированный анилин (ДОПА) – перекись бензоила (ПБ)», «N, N'-диоксипропилированный толуидин (ДОПТ) – перекись бензоила (ПБ)», определение механизма взаимодействия иницирующих агентов при образовании каталитического комплекса.

Методика эксперимента

Для исследования радикальной полимеризации в присутствии иницирующих агентов, в качестве моделей были выбраны виниловые мономеры – стирол и метилметакрилат. Исследуемыми образцами являлись двухкомпонентные иницирующие системы ПБ-ДОПА, ПБ-ДОПТ с различными концентрациями обоих.

При проведении экспериментов была использована dilatометрическая методика. Стирол и ММА очищали 10% водным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили $CaCl_2$ и перегоняли в вакууме. Пероксид бензоила перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. ДОПА и ДОПТ готовили по методике [8].

Полимеризацию проводили при различных температурах 60, 80, 100 °C для стирола и 40, 60, 80 °C для ММА. Температурный режим поддерживался в циркуляционном термостате, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$.

Процесс проводили при различных концентрациях исследуемого каталитического комплекса. При проведении экспериментов был поставлен холостой опыт, в котором полимеризация проводилась без добавления инициатора, а также в присутствии чистой перекиси бензоила, без добавок.

Определение молекулярной массы стирола и ММА производили на основании измерений характеристической вязкости его растворов в толуоле при $25 \pm 0,05^\circ C$.

Обсуждение результатов

Ранее было показано [8], что взаимодействие перекиси бензоила с N,N'-диоксипропилированным анилином при радикальной полимеризации стирола сопровождается образованием первичного комплекса с переносом заряда (КПЗ). Стоит отметить, что скорость полимеризации существенно зависит от концентрации иницирующих агентов. При высоких концентрациях амина, которые превосходят содержание пероксида, происходит быстрое расходование ПБ. Поэтому принято анализировать процесс полимеризации виниловых мономеров, по соотношению исследуемый инициатор к ПБ 2:1.

На рисунках 1, 2 показаны кинетические зависимости полимеризации ММА и стирола в присутствии ПБ и ДОПА, ПБ и ДОПТ на начальной стадии превращения (до 15% конверсии). При введении иницирующего агента ПБ в полимеризационный процесс наблюдается индукционный период, который равен двум минутам, тогда как ДОПА и ДОПТ напротив, вызывают ускорение процесса полимеризации. Процесс полимеризации ММА при 80 °C протекал достаточно быстро при иницировании ПБ-ДОПА и ПБ-ДОПТ, за невозможностью наблюдения кинетических параметров данного процесса, выбранной температурой решено пренебречь и анализ проводить при 40 и 60 °C.

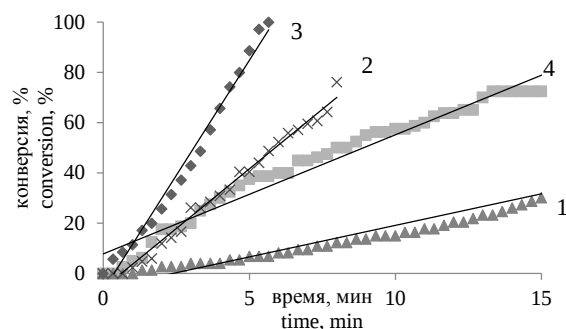


Рисунок 1. Зависимость конверсии от времени полимеризации метилметакрилата при различных температурах в присутствии ДОПА (1) 40 °C; (2) 60 °C и ДОПТ (3) 40 °C; (4) 60 °C

Figure 1. The dependence of conversion on time of polymerization of methyl methacrylate at different temperatures in the presence of N, N'-dioxaphosphorinanes aniline (1) 40 °C; (2) 60 °C and N, N'-dioxaphosphorinanes toluidine (3) 40 °C; (4) 60 °C

Полимеризация стирола в массе при различных температурах в присутствии каталитических систем ПБ-ДОПА и ПБ-ДОПТ протекает несколько иначе процесса полимеризации ММА.

Экспериментальные данные процесса полимеризации ММА в присутствии двухкомпонентных иницирующих систем ПБ-ДОПА и ПБ-ДОПТ показывают увеличение начальной скорости процесса по сравнению с процессом иницирования только в присутствии ПБ. Об этом свидетельствуют и показатели скорости реакции, которые представлены в таблице 1.

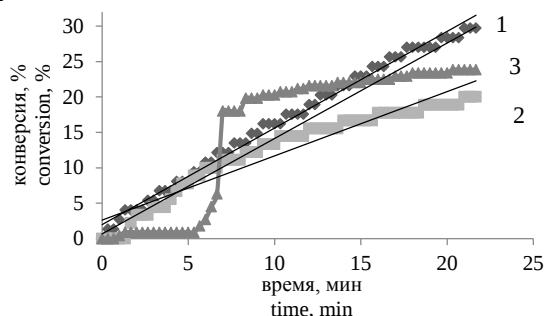


Рисунок 2. Зависимость конверсии от времени полимеризации стирола при различных температурах в присутствии ДОПТ (1) 60 °C; (2) 80 °C; (3) 100 °C

Figure 2. The dependence of conversion on time of polymerization of styrene at different temperatures in the presence of N, N'-dioxaphosphorinanes toluidine (1) 60 °C; (2) 80 °C; (3) 100 °C.

По представленным зависимостям констант скоростей, представленных в таблице 1 рассчитаны значения энергии активации процесса полимеризации стирола и ММА в присутствии исследуемых каталитических систем, которые составили 65 и 67 кДж/моль. В результате чего можно утверждать, что при более низких температурах реакции процесс полимеризации в присутствии исследуемых иницирующих систем протекает с большими скоростями.

Образцы полиметилметакрилата, полученные в присутствии ПБ-ДОПА, ПБ-ДОПТ однородные по структуре, не содержат пузырьков или других дефектов, имеют светло-молочную окраску, полистирол же в свою очередь прозрачный, не имеет окраску. Эти явления показывают положительные результаты экспериментальных исследований.

Молекулярная масса синтезированных полимеров в 2–3 раза больше по сравнению с контрольными образцами, синтезированными в присутствии только ПБ без аминной добавки. Значения молекулярных масс исследуемых образцов представлены в таблице 2.

Таблица 1.
Кинетические параметры полимеризации стирола и ММА в присутствии различных иницирующих систем, при различных температурах

Table 1.
Kinetic parameters of the polymerization of styrene and MMA in the presence of various initiating systems, at different temperatures

Иницирующая система (Initiation system)	Температура полимеризации (Polymerization temperature), °C	Скорость полимеризации (Polymerization rate), (мл/мин) (ml/min)	Константа скорости (Rate Constant), мин ⁻¹ (min ⁻¹)
СТ + ПБ Styrene + Benzoyl peroxide	60	0,000347	0,00194
	80	0,000544	0,00510
	100	0,002602	0,01315
СТ + ДОПА – ПБ Styrene + Benzoyl peroxide + N, N-dioxaphosphorinanes aniline	60	0,000277	0,01155
	80	0,000502	0,006
	100	0,000607	0,00835
СТ + ДОПТ – ПБ Styrene + Benzoyl peroxide + N, N-dioxaphosphorinanes toluidine	60	0,0001743	0,014894
	80	0,000198	0,011921
	100	0,000505	0,013239
ММА + ПБ Methylmethacrylate + Benzoyl peroxide	40	0,000244	0,002715
	60	0,000405	0,000829
ММА + ДОПА – ПБ Methylmethacrylate + Benzoyl peroxide + N, N-dioxaphosphorinanes aniline	40	0,000207	0,019516
	60	0,000735	0,089919
ММА + ДОПТ – ПБ Methylmethacrylate + Benzoyl peroxide + N, N-dioxaphosphorinanes toluidine	40	0,000477	0,264795
	60	0,00035	0,082192

Значения молекулярных характеристик исследуемых образцов полимерных материалов в присутствии различных инициаторов радикальной полимеризации виниловых мономеров

Table 2.

Molecular characteristics of investigated samples of polymeric materials in the presence of different initiators of radical polymerization of vinyl monomers

Полимеры + иницирующая система (Polymers + the originating system)	Характеристическая вязкость $[\eta]$ (intrinsic viscosity), $\text{см}^3/\text{г}$	Средневязкостная молекулярная масса (Average molecular weight), $\text{г}/\text{моль}$
СТ + ПБ Styrene + Benzoyl peroxide	1,034	298844,26
СТ + ДОПА – ПБ Styrene + Benzoyl peroxide + N, Ndioxaphosphorinanes aniline	1,355	437290,99
СТ + ДОПТ – ПБ Styrene + Benzoyl peroxide + N, Ndioxaphosphorinanes toluidine	1,452	481231,15
ММА + ПБ Methylmethacrylate + Benzoyl peroxide	0,982	67774,16
ММА + ДОПА – ПБ Methylmethacrylate + Benzoyl peroxide + N, Ndioxaphosphorinanes aniline	1,121	79657,79
ММА + ДОПТ – ПБ Methylmethacrylate + Benzoyl peroxide + N, Ndioxaphosphorinanes toluidine	1,202	86736,93

Кинетические исследования процесса полимеризации стирола и ММА в присутствии иницирующих систем на основе третичных аминов и ПБ (рисунок 3) позволяют предположить следующую схему взаимодействия ДОПТ и ПБ:

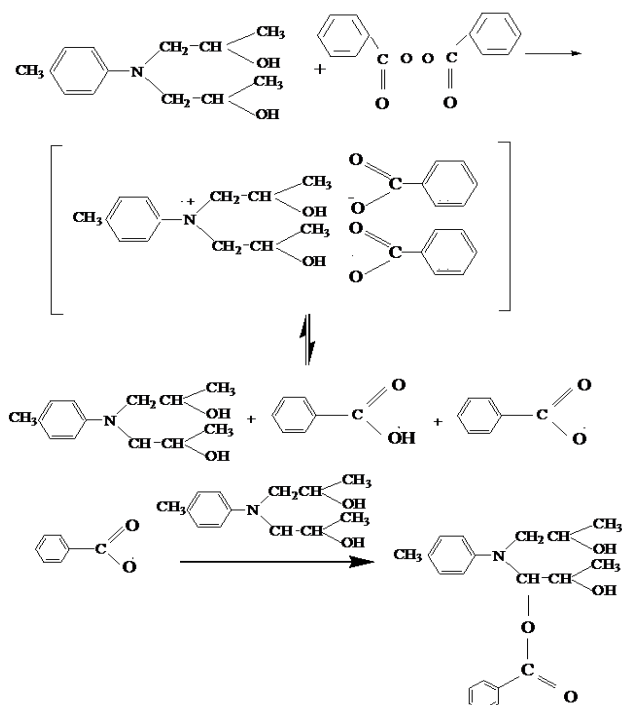


Рисунок 3. Механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии иницирующей системы ДОПТ-ПБ

Figure 3. The mechanism of radical polymerization of vinyl monomers in the presence of the initiating system N, N'-dioxaphosphorinanes toluidine-benzoyl peroxide

Выводы

В работе исследован процесс полимеризации виниловых мономеров в присутствии новых иницирующих комплексов ДОПА-ПБ и ДОПТ-ПБ.

Представлен механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии третичных оксипропилированных ароматических аминов и перекиси бензоила в качестве иницирующих агентов.

Рассмотрены кинетические закономерности процесса радикальной полимеризации виниловых мономеров. Установлено увеличение начальной скорости полимеризации в присутствии исследуемых иницирующих комплексов при умеренно низких температурах, по сравнению с образцами без использования третичных аминов.

На основании полученных данных можно заключить, что использование N,N'-диоксипропилированного анилина и N,N'-диоксипропилированного толуидина в составе иницирующих систем позволяет решать такие важные задачи при синтезе полимеров, как регулирование молекулярной массы, вырождение нежелательного эффекта автоускорения и термостойкости получаемых полимерных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Исламова Р.М. О соединениях железа в контролируемой радикальной полимеризации (клатро) фелаты/порфирины // Журнал общей химии. 2016. Т. 86 (148). № 1. С. 133-154.
- 2 Заикина А.В., Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И. Исследование полимеризации метилметакри N-диметиланилин-N бензиламин-пероксид бензоила // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 3. С. 86-89.
- 3 Marcelo Alexandre de Farias. Synthesis and applications of polystyrene-blockpoly (N-vinyl-2-pyrrolidone) copolymers // Polímeros. 2016. № 26(1). С.1-10
- 4 Fen Ran, Dan Li, Jiayu Wu. Constructing Functional Ionic Membrane Surface by Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization // International Journal of Polymer Science. 2016. Article ID 3083716, С. 9.
- 5 Bulgakova S.A. Iron(III)-Mediated AGET ATRP of Methyl Methacrylate in the Absence of Additional Ligand // Open Journal of Polymer Chemistry. 2012. № 3. Т. 2. С. 6.
- 6 Islamova R M, Nazarova S V, Koifman O I. Journal of Characterization and Development of Novel Materials; Hauppauge 6.2. 2014: С. 105-122.
- 7 Dagmar R.D'hooge. The strength of multi-scale modeling to unveil the complexity of radical polymerization // Progress in Polymer Science. Т. 58, 2016, С. 59-89.
- 8 Хуснутдинова Г.Р. Кинетика радикальной полимеризации стирола в присутствии иницирующей системы пероксид бензоила-NN'-диоксипропилированный анилин // Вестник КТУ. 2016. Т. 19. № 23. С. 21-25.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гузалия Р. Хуснутдинова старший преподаватель, кафедра химической технологии органических веществ, Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», пр-т Строителей, 47, г. Нижнекамск, 423570, Россия, yarulinagr@mail.ru
Дмитрий Н. Земский к. х. н., зав. кафедрой, кафедра химической технологии органических веществ, Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», пр-т Строителей, 47, г. Нижнекамск, 423570, Россия, Zemski08@pochta.ru
Ольга В. Карманова д.т.н., зав. кафедрой, кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, karolga@mail.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Гузалия Р. Хуснутдинова обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провела эксперимент, выполнила расчёты, несёт ответственность за плагиат

Дмитрий Н. Земский консультация в ходе исследования
Ольга В. Карманова консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 28.03.2017

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 18.05.2017

REFERENCES

- 1 Islamova R.M. About the iron compounds in a controlled radical polymerization (Claro)deleteprofile. *Zhurnal obshchei khimii* [Journal of General chemistry]. 2016. vol. 86 (148). no. 1. pp. 133-154. (in Russian).
- 2 Zaikina A.V., Yarmukhamedova E.I., Puzin Yu.I. A study of polymerization of methylmethane N-dimethylaniline-N benzylamino-benzoyl peroxide. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology]. 2010. vol. 53. no. 3. pp. 86-89. (in Russian).
- 3 Marcelo Alexandre de Farias. Synthesis and applications of polystyrene-blockpoly (N-vinyl-2-pyrrolidone) copolymers. *Polímeros*. 2016. no. 26(1). pp.1-10
- 4 Fen Ran, Dan Li, Jiayu Wu. Constructing Functional Ionic Membrane Surface by Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *International Journal of Polymer Science*. 2016. Article ID 3083716, pp. 9.
- 5 Bulgakova S.A. Iron(III)-Mediated AGET ATRP of Methyl Methacrylate in the Absence of Additional Ligand. *Open Journal of Polymer Chemistry*. 2012. no. 3. vol. 2. pp.6.
- 6 Islamova R M, Nazarova S V, Koifman O I. Journal of Characterization and Development of Novel Materials; Hauppauge 6.2. 2014. pp. 105-122.
- 7 Dagmar R.D'hooge. The strength of multi-scale modeling to unveil the complexity of radical polymerization // *Progress in Polymer Science*. vol. 58, 2016, pp. 59-89.
- 8 Khusnutdinova G.R. Kinetics of radical polymerization of styrene in the presence of initiating system benzoyl peroxide-NN'-dioxaphosphorinanes aniline. *Vestnik KTU* [Proceedings of KTU]. 2016. vol. 19. no. 23. pp. 21-25. (in Russian)..

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Guzaliya R. Khusnutdinova chief lecturer, chemical technology of organic substances department, Nizhnekamsk chemical-technological Institute (branch), Stroiteley, Av., 47 Nizhnekamsk, 394036, Russia, yarulinagr@mail.ru

Dmitri N. Zemski candidate of chemical sciences, head of department, chemical technology of organic substances department, Nizhnekamsk chemical-technological Institute (branch), Stroiteley Av., 47 Nizhnekamsk, 394036, Russia,, Zemski08@pochta.ru

Olga V. Karmanova doctor of technical sciences, head of department, chemistry and chemical technology of organic compounds and polymer processing department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, Russia, karolga@mail.ru

CONTRIBUTION

Guzaliya R. Khusnutdinova review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations, is responsible for plagiarism

Dmitri N. Zemski consultation during the study
Olga V. Karmanova consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 3.28.2017

ACCEPTED 5.18.2017