

УДК 541.64

О. В. Шевченко^{1*}, К. В. Буренкова^{1,2}¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра органічної та фармацевтичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082;²Військова академія,кафедра фундаментальних наук,
вул. Фонтанська дорога, 10, Одеса, 65009

*e-mail: ovchev@ukr.net

ВПЛИВ АЦЕТИЛАЦЕТОНУ НА РАДИКАЛЬНУ ПОЛІМЕРИЗАЦІЮ ВІНІЛОВИХ МОНОМЕРІВ, ІНІЦІЙОВАНУ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОЇЛУ

Досліджено радикальну полімеризацію стиролу та метилметакрилату, яку ініціювали пероксидом бензоїлу (ПБ) із додаванням ацетилацетону (АА). Встановлено, що за наявності в системі певної кількості АА ($\geq 50\%$ від мономеру) відбувається прискорення процесу. АА сприяє розкладу ПБ, проте виводить його із системи і сам займає місце ініціатора, генеруючи ініціюючі радикали. Показано, що АА одночасно виконує роль регулятора ланцюга, зменшує молекулярні маси продуктів. Виявлено, що АА впливає на елементарні стадії процесу полімеризації за рахунок комплексоутворення з мономерами та радикалами. Запропоновано схему полімеризації вінілових мономерів за участю АА.

Ключові слова: ацетилацетон, радикальна полімеризація, пероксид бензоїлу, полістирол, поліметилметакрилат.

Ацетилацетонати перехідних металів застосовуються як ініціатори радикальної полімеризації вінілових мономерів в індивідуальному вигляді [1,2], або входять до складу ініціюючих систем разом з пероксидом бензоїлу (ПБ). В останньому випадку, вони утворюють з ПБ комплекс, що пришвидшує розклад пероксиду та значно збільшує швидкість полімеризації [3]. Натомість відомості про поведінку ацетилацетону (АА), його вплив на кінетичні параметри радикальної полімеризації та структуру продукту реакції обмежені декількома публікаціями [4, 5]. Разом з тим, АА, який має псевдоароматичний β -дикетонний цикл в енольній формі, та полярні кетонні групи в дикетонній формі, здатен утворювати комплекси з компонентами полімеризаційного процесу: мономерами та радикалами, що може суттєво впливати як на хід реакції, так і будову утворених продуктів. Окрім цього, АА є зручною модельною сполукою для оцінки впливу β -дикетонатного циклу на радикальний процес кополімеризації вінілових мономерів з ненасиченими β -дикетонами. У цьому випадку застосування АА дозволяє виключити фактор впливу подвійних зв'язів і утворених з них радикалів на реакцію полімеризації. Отже, метою даної роботи було оцінити вплив АА на кінетичні параметри радикальної полімеризації стиролу і метилметакрилату (ММА), яку ініціювали традиційним ініціатором – пероксидом бензоїлу.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вінілові мономери (стирол, ММА) та ПБ очищали за стандартними методиками [6]; ацетилацетон – звичайною перегонкою, $T_{\text{кип}} = 140,5$ °С. Кінетику полімеризації досліджували методом дилатометрії. Конверсію мономеру контролювали дилатометричним (S_d) та гравіметричним (S_r) способами. Початкову швидкість (V_0) визначали за тангенсом кута нахилу дотичної до кривої залежності конверсії від часу на стаціонарній ділянці. Середню швидкість полімеризації (V_{cp}) розраховували за формулою: $V_{\text{cp}} = S_d/t$, де t – загальний час полімеризації, за який досягнута конверсія S_d . Зредуковану швидкість ($V_{\text{зр}}$) визначали, за формулою: $V_{\text{зр}} = V_0/[M]$. Характеристичну в'язкість розчинів полімерів $[\eta]$ визначали методом вискозиметрії, розчинник – бензен, $T = 25$ °С. Середній ступінь полімеризації полістиролу визначали за формулою: $\bar{P} = 1606 [\eta]^{1,37}$ [6]. Константу передачі ланцюга на АА (C_{AA}) визначали графічним способом за рівнянням [7]:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{P_0} + \frac{[AA]}{[M]} C_{AA}, \text{ де}$$

\bar{P} та P_0 – середньочислові значення ступеню полімеризації, отримані відповідно, за присутності і за відсутності АА; $[AA]$, $[M]$ – концентрації АА та мономеру, відповідно. Порядок реакції за компонентами (n) визначали з логарифмічних залежностей початкової швидкості полімеризації від концентрації компонента.

ІЧ-спектри полімерів були зареєстровані на ІЧ-спектрометрі Perkin Elmer Frontier FT-IR в діапазоні 400–4000 cm^{-1} , в плівках з розчинів толуену (3%), які наносили на поверхню скла КВr. ^1H ЯМР спектри реєстрували на приборі BRUKER WM 400 з робочою частотою 400 МГц, розчинник – DMSO, еталон – ТМС (тетраметилсилан).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Процес полімеризації проводили за температури 80 °С. Ініціатором виступав ПБ з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л при різних об'ємних співвідношеннях АА: мономер. Результати досліджень кінетики полімеризації стиrolу та ММА за присутності в системі АА відображені на рис. 1 та в табл. 1.

З результатів таблиці видно, що у разі значного надлишку АА в системі з мономером спостерігається пришвидшення полімеризації зумовлене його участю у розкладі ПБ, який є ініціатором процесу. Подібне явище спостерігали автори [4], які досліджували поведінку АА при додаванні до нього ПБ. Методом ЯМР ^1H ними було показано, що за присутності ПБ в АА відбувається зсув кето-енольної рівноваги у бік кето-форми, а основним продуктом розкладу є бензойна кислота. Виникнення ініціюючих радикалів в цьому випадку можна описати перетвореннями, представленими на рис. 2. При надлишку АА (1:1 та 5:1) бензоїлоксид- або фенільні радикали будуть обриватися, відщеплюючи Н-атом на γ -атомі Карбону кетонної форми (рис. 2, крива 2). В такому випадку, ацетилацетонатні радикали (acac^\cdot) переважатимуть в системі і будуть ініціюючими, а ПБ виводиться з системи у вигляді бензойної кислоти.

Таблиця 1

Кінетичні параметри полімеризації стиролу та ММА в розчинах ацетилацетону. Ініціатор – ПБ. [ПБ] = 1·10⁻² моль/л. T = 80 °C

Table 1

Kinetic parameters of styrene and MMA polymerization in solutions acetylacetone. Initiator – BP. [BP] = 1·10⁻² mol/l. T = 80 °C

Мономер (M)	Об'ємне співвідн. АА: М	V ₀ · 10 ⁵ , моль (л·с)	V _{ср} · 10 ⁵ , моль (л·с)	V _{зр} · 10 ⁵ , с ⁻¹	S _д , %	S _г , %	n _М	n _{АА}
Стирол	1:10	21,6	18,9	2,9	10,5	10,5	0,32	0,71
	1:5	20,5	17,5	3,0	10,9	10,9		
	1:1	15,5	12,8	3,8	10,8	9,8		
	5:1	13,7	8,4	10,5	11,1	10,2		
	0:1	24,6	24,6	3,0	10,2	10,1		
ММА	1:10	42,3	41,4	4,9	10,4	10,5	0,16	0,73
	1:5	39,9	39,9	5,1	10,6	10,7		
	1:1	34,0	33,0	7,2	10,5	9,9		
	5:1	15,5	15,0	9,8	11,2	8,2		
	0:1	44,3	44,3	5,0	10,0	9,9		

де V₀, V_{ср}, V_{зр} – початкова, середня та зредукowana швидкості полімеризації, відповідно; S_д, S_г – конверсія мономеру, визначена дилатометричним та гравіметричним способом, відповідно.

Подібність функціональних груп в АА та ММА роблять полімери на основі ММА не дуже зручним об'єктом для спектроскопічних досліджень, зокрема ІЧ- та ЯМР ¹H спектроскопії. Тому для аналізу полімерних продуктів з метою ідентифікації кінцевих груп як об'єкт дослідження був взятий зразок полістиролу (ПС), що отримали при ініціюванні ПБ за відсутності та у присутності АА при співвідношенні 1:1.

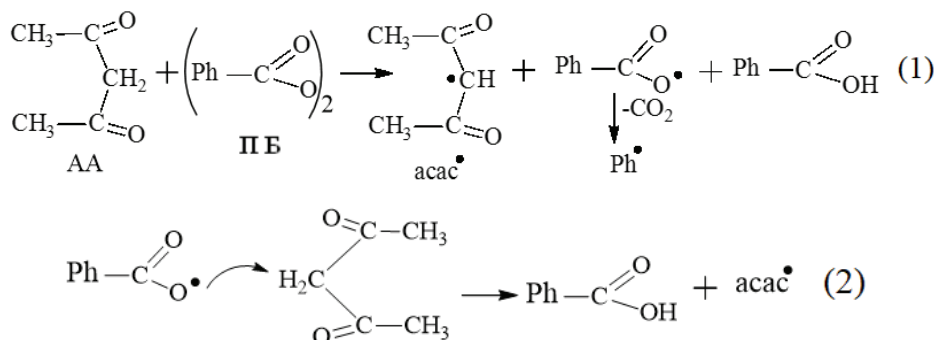


Рис. 2. Схема утворення ініціюючих радикалів із ПБ та АА.

Fig. 2. Scheme of formation of initiating radicals from BP and AA.

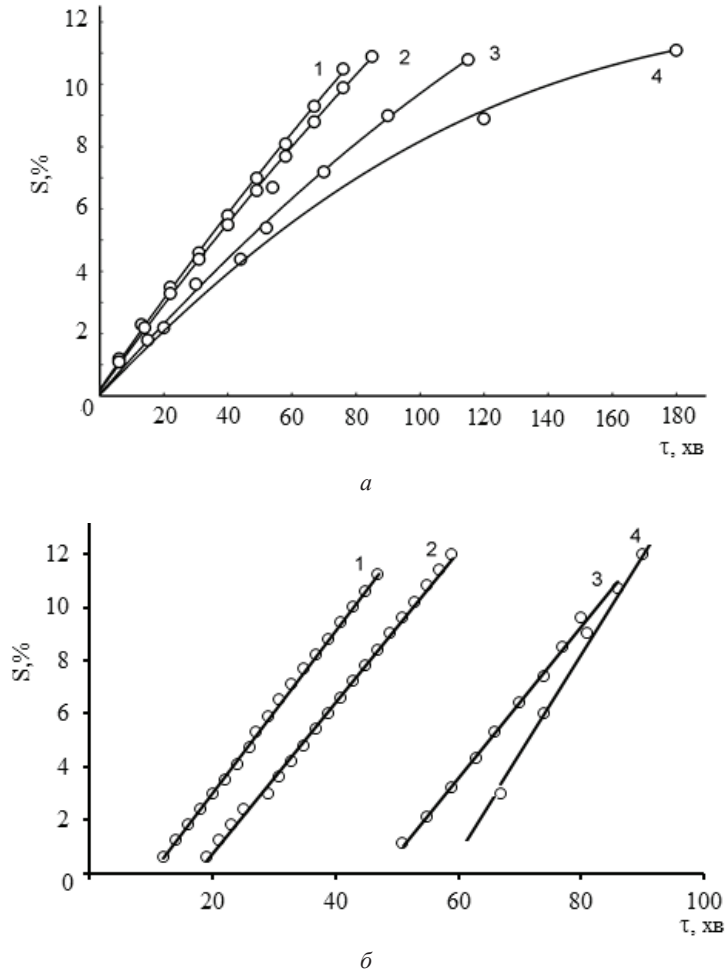


Рис. 1. Залежність конверсії стиролу (а) та ММА (б) від часу при полімеризації в розчинах АА при об'ємному співвідношенні АА: М=1:10 (1); 1:5 (2); 1:1 (3); 5:1 (4). T = 80 °C. Ініціатор = ПБ. [ПБ] = 1·10⁻² mol/l.

Fig. 1. The dependence of the conversion of styrene (a) and MMA (b) on the time of polymerization in AA solutions at a volume ratio of AA: monomer = 1:10 (1); 1:5 (2); 1:1 (3); 5:1 (4). T = 80 °C. Initiator = BP. [BP] = 1·10⁻² mol/l.

В ІЧ спектрі ПС, що отримали без додавання АА (рис. 3, спектр 1) спостерігаються смуги коливань, що притаманні групі бензоїлокси: 1722 та 1274 см⁻¹ – ν_{C=O} та ν_{C-O-C}, відповідно [8]. Крім цього смуги деформаційних коливань С–С та С–Н зв'язків бензенового кільця в ПС (698 та 758 см⁻¹) розщеплені на дублети (698 та 679 і 758 та 731 см⁻¹), що обумовлено наявністю бензенових кілець ПБ.

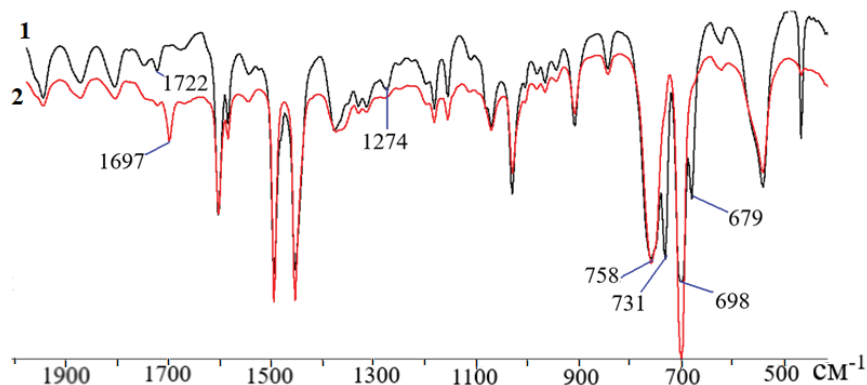


Рис. 3. ІЧ спектр полістиролу в області 2000–400 cm^{-1} , що синтезували:
 1 – за відсутності АА; 2 – у розчині АА. Об’ємне співвідн. АА: стирол = 1:1.

Fig. 3. IR spectrum of polystyrene in the range of 2000–400 cm^{-1} , synthesized:
 1 – in the absence of AA; 2 – In AA solution. Volumetric ratio AA: styrene = 1:1.

При ініціюванні полімеризації стиролу в розчині АА 1:1 (рис. 3, спектр 2) всі вищевказані смуги зникають, проте з’являється доволі інтенсивна полоса 1697 cm^{-1} , яку відносять до коливань кетонної групи у складі *транс*-енольної форми β -дикетонів [9]. *Цис*-енол АА відображається в ІЧ спектрах у вигляді широкої смуги з максимумом $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ [10]. В ПС він маскується смугами $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ кільця, проте відсутність в цьому спектрі смуги з положенням $\sim 1225 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$, дає підстави стверджувати, що асас фрагменти знаходяться в полімері переважно у дикетоформі. Відомо, що дикарбонільна група в АА має смугу у вигляді дублету 1728 та 1710 cm^{-1} при компланарному розташуванні дикарбонільних груп [10]. Проте положення карбонільної групи залежить і від міжмолекулярних зв’язків з іншими компонентами системи. В нашому випадку фрагменти асас закріплені на полістиролі, отже можна передбачити міжмолекулярну взаємодію карбонільних груп асас-фрагментів з С-Н зв’язками бензенового кільця (рис. 4).

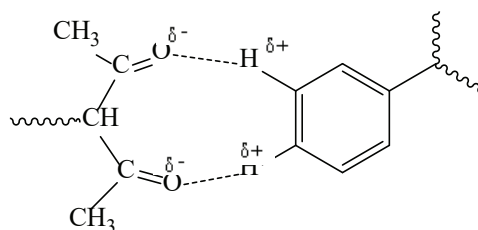


Рис. 4. Взаємодія між кетонними групами іммобілізованого АА та бензеновими кільцями полістиролу.

Fig. 4. Interaction between ketone groups immobilized by AA and benzene rings of polystyrene.

На таку взаємодію вказують також зменшення інтенсивності смуги з максимумом 757 см^{-1} , що відноситься до неплоских деформаційних коливань С-Н зв'язків бензенного кільця, а також зміни в області обертонів ($2000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) цих коливань.

В спектрі ЯМР ^1H цього зразку (рис. 5, спектр 1) окрім полістирольних сигналів, також присутній інтенсивний синглет $\sim 2,33\text{ ppm}$, що відповідає сигналу протонів $-\text{CH}_3$ групи кетонної форми. При збільшенні кількості стиролу у вихідній суміші кількість фрагментів АА в полістиролі зменшується (рис. 5, спектр 2). В області $2,5\text{--}3,0\text{ ppm}$ наявні декілька сигналів бензильних протонів ($-\text{CH}-\text{Ph}$, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$). Інтенсивність цих сигналів є малою, що вказує на їх присутність у вигляді кінцевих груп. Це підтверджує факт обривання полістирольних ланцюгів, за рахунок відщеплення атому Н від молекули АА.

Наявність сигналів з невеликою площею при $7,2\text{ ppm}$ можуть бути віднесені до ароматичних протонів, пов'язаних з кетонною групою асас-фрагментів, як зображено на рис. 4. В цьому відбувається екранування протонів кільця та зміщення їх сигналу у бік слабкого поля. Мала площа цих сигналів узгоджується з невеликою кількістю протонів ацетильної групи і прямопропорційно збільшується з їх вмістом у полімері.

Слід зауважити, що автори [4] припускають участь у радикалоутворенні також і енольної форми. Проте відомо, що в неполярних середовищах, яким в даному

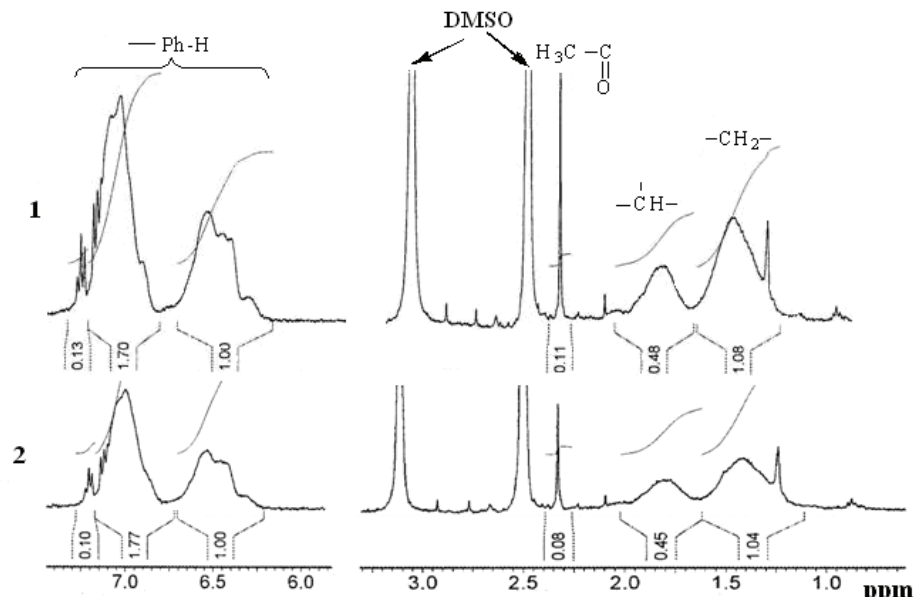


Рис. 5. ^1H ЯМР спектр полістиролу, отриманого у розчині АА. Об'ємне співвідношення АА: стирол = 1:1 (1); 1:5 (2). Розчинник – DMSO.

Fig. 5. ^1H NMR spectrum of polystyrene obtained in AA solution Volume ratio AA: styrene = 1:1 (1); 1:5 (2). DMSO – solvent.

випадку є стирол, кетонна форма βd має більшу кислотність, ніж енольна [11]. До того ж розрив внутрішньомолекулярного зв'язку в енольному циклі потребує додаткових енергетичних витрат. В роботі [12] квантово-хімічними розрахунками було показано, що ентальпії дисоціації зв'язків O – H и C – H в AA складають: 375 ± 8 та 365 ± 8 кДж/моль, відповідно. Наявність енольної форми, принаймні у вагомій кількості, не зафіксовано нами і вищезгаданими спектроскопічними методами. Це дозволяє стверджувати, що утворення радикалів відбувається переважно дикето-формою. У випадку ініціювання або обриву ланцюгів енольною формою в полімерах мали б бути присутні зв'язки $-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$, але їх наявність не підтверджується ані ІЧ, ані ^1H ЯМР-методом.

Отже за надлишку AA ($\geq 50\%$) у вихідній суміші у ПС як кінцеві групи фіксуються здебільшого фрагменти AA, що знаходиться в дикето-формі. З огляду на те, що асас* є доволі стійким, внаслідок делокалізації електрону по обом карбонільним групам, можна припустити, що він буде приймати участь в передачі ланцюга. Для з'ясування цього факту були визначені значення характеристичної в'язкості полістиролів, що отримали в розчині AA (табл. 2).

Таблиця 2

Значення молекулярно-масових параметрів полістиролів та константи передачі ланцюга при полімеризації стиролу в розчині ацетилацетону

Table 2

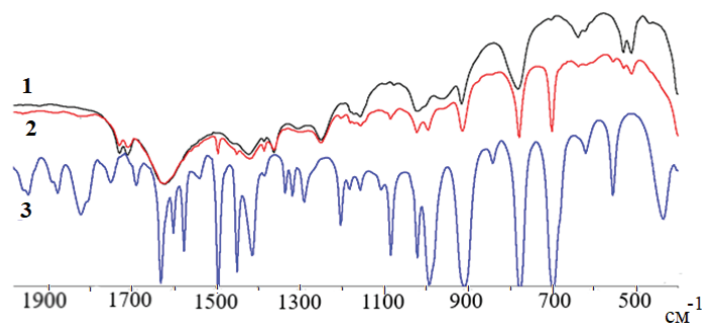
Values of molecular weight parameters of polystyrenes and chain transfer constants during styrene polymerization in acetylacetone solution

Об'ємне співвідношення AA: стирол	[AA], моль/л	[M], моль/л	$[\eta]$, дл/г	\bar{P}	$C_{AA}, k_p/k_o^{1/2}$
1:10	0,89	7,45	0,48	591	$C_{AA}=0,55;$ $k_p/k_o^{1/2}=1,47$
1:5	1,63	6,83	0,43	508	
1:1	4,90	4,10	0,38	420	
5:1	8,17	1,37	0,35	381	-

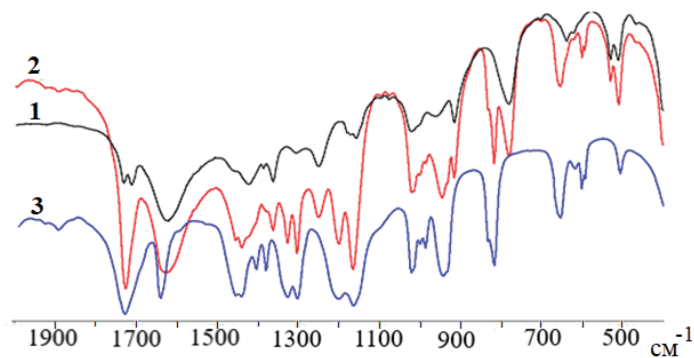
Виявилось, що зі збільшенням вмісту AA у вихідній суміші, характеристична в'язкість полімерів зменшується, що дійсно, підтверджує його участь як передавача ланцюга. На основі значень середньочислового ступеня полімеризації (\bar{P}), було визначено константу передачі ланцюга на AA (C_{AA}), яка дорівнює 0,55. Крім того, значення $k_p/k_o^{1/2}$ є на два порядки вищим, ніж у випадку звичайної радикальної полімеризації стиролу, що ініціювали традиційними ініціаторами ($k_p/k_o^{1/2} = 0,026$ ($t=85$ °C) [7]). Це вказує на те, що AA, внаслідок реакцій передачі, приймає активну участь в елементарних стадіях полімеризації, змінюючи константи швидкості зросту та обриву ланцюгів. Відсутність низькомолекулярних фракцій полімеру (S_d співпадає з S_r) вказує на те, що передача ланцюга в цьому випадку є «активною», вона не приводить до зниження швидкості і практичних виходів, а лише зменшує молекулярні маси продуктів. А це означає, що радикал асас* ініціює процес.

У випадку MMA, процес відбувається з індукційними періодами (рис. 1а), значення яких прямопропорційно залежать від концентрації АА. Така різниця у поведінці стиролу і MMA може бути пов'язана із утворенням комплексів між АА та цими мономерами. Наявність специфічної взаємодії між мономерами та розчинниками різної природи досить детально описано в монографії [13]. АА містить в своїй будові декілька центрів, які є придатними для міжмолекулярної взаємодії з іншими молекулами та радикалами. Це квазіароматичний енольний цикл, що здатний утворювати як π - π -комплекси з подібними системами (наприклад, ароматичними), так і утворювати водневі зв'язки (або донорно-акцепторні комплекси) за рахунок $-OH$ групи. Окрім того, наявність вільних карбонільних груп також дозволяє утворювати подібні комплекси, але в цьому випадку АА буде Н-акцепторним компонентом, подібно до взаємодії у полімері (див. рис. 3).

Для більш детального з'ясування цього питання застосували метод ІЧ-спектроскопії, яким часто користуються дослідники для підтвердження наявності міжмолекулярної взаємодії. Були зареєстровані ІЧ-спектри індивідуальних сполук (АА, стиролу та MMA) та їх сумішей з АА (1:1) (рис. 6).



а



б

Рис. 6. ІЧ-спектр в області 2000–400 cm^{-1} . Мономери: стирол (а), MMA (б):
1 – АА; 2 – АА+мономер (1:1); 3 – мономер

Fig. 6. IR spectrum in the range of 2000–400 cm^{-1} . Monomers: styrene (a), MMA (b):
1 – AA; 2 – AA + monomer (1:1); 3 – monomer

При додаванні до стиролу АА в його ІЧ спектрі (рис. 6а, спектр 2) відбуваються суттєві зміни. Майже зникають смуги в області 2000–1700 см⁻¹ («п'ять пальців»), які є обертонами позаплощинних деформаційних коливань С–Н зв'язків бензенового кільця, зменшуються також інтенсивність і смуг, що характеризують скелетні валентні коливання циклу (1494, 1449 см⁻¹). Смуги валентних коливань С=С зв'язків (1630, 1575 см⁻¹) маскуються широкою смугою енольного циклу АА з максимумом 1623 см⁻¹. Порівняно з АА, в його суміші зі стиролом дещо зменшується (~ на 10%) кількість кетонної форми (дублет 1729 та 1710 см⁻¹), що пов'язано із впливом стиролу як неполярного розчинника на кето-енольну рівновагу у бік збільшення енольної форми. Такі зміни в спектрі стиролу свідчать про його зв'язування в π-комплекс з β-дикетоном, в якому стирол виконує роль донора електронної густини (рис. 7, спектр 1).

ММА, на відміну від стиролу, здатен утворює комплекси лише з енольною формою АА за рахунок взаємодії карбонільної групи (рис. 7б спектр 2) по типу водневих зв'язків. Про це може свідчити суттєве звуження смуги ν(C=O) в ММА з максимумом 1725 см⁻¹ та деяких, інших смуг естерної групи (рис. 6б, спектр 2). Смуга валентних коливань енольного циклу АА (1619 см⁻¹) зсувається праворуч на 3 см⁻¹.

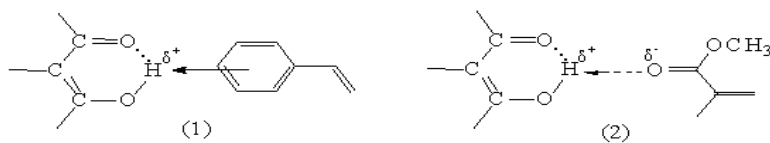
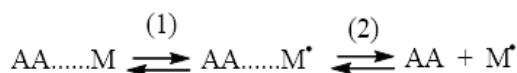


Рис. 7. Схематичне зображення комплексоутворення енолу АА з мономерами:
1 – стирол; 2 – ММА

Fig. 7. Schematic representation of the complexation of AA with monomers:
1 – styrene; 2 – MMA

Отже, в комплексах АА з мономерами, в останніх відбувається сильніший перерозподіл електронної густини, ніж у самому АА. По відношенню до обох мономерів АА є акцептором електронної густини, що призводить до її зменшення на С=С зв'язку мономера та полегшує його розрив. Саме з цієї причини полімеризація в розчині АА відбувається з більшими швидкостями, ніж за його відсутності. В цьому вплив АА на полімеризацію обох мономерів є схожим.

Проте АА сильніше впливає на полімеризацію ММА. На це вказують значно більші значення зредукованої швидкості полімеризації та більший внесок АА у значення порядку реакції (див. табл. 1). Вочевидь, зв'язок ММА з АА є більш міцним, ніж зі стиролом. Якщо припустити, що утворення радикалів відбувається в комплексах за реакцією (1), то наступною стадією має бути руйнування цього комплексу (реакція (2)), адже, як відомо, зв'язаний в комплекс радикал, не здатен до ініціювання [4]:



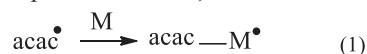
Ці міркування підтверджує і той факт, що полімеризація ММА у розчині АА відбувається з індукційними періодами (див. рис. 1б), які прямопропорційні концентрації АА. Тобто необхідний певний час для зміщення рівноваги рівняння (2) праворуч.

Подальший перебіг полімеризації вінілових мономерів у розчині АА пов'язаний з різною здатністю полістирольних та поліметилметакрилатних (ПММА) радикалів до утворення комплексів як з АА, так і в більшій мірі з його радикалом асас[•]. Полістирольні радикали є донорними ($e = -0,8$), тому з АА та його радикалом (які, є акцепторами електронної густини) будуть утворювати стійкі комплекси, що призводить до уповільнення полімеризації з часом та зниження V_{sp} , тобто фактично до слабого інгібування (див. рис. 1б). На відміну від полістирольних, акцепторні радикали ПММА ($e = +0,4$), вочевидь, не утворюють подібних комплексів, тому навіть за великих концентрацій АА, процес відбувається стабільно без зниження швидкості до глибоких конверсій.

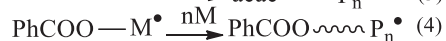
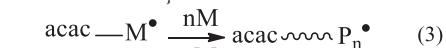
Проаналізувавши вищенаведені дані можна запропонувати наступну схему радикальної полімеризації вінілових мономерів за присутності ПБ та АА.

Стадія ініціювання відображена схемами (1) та (2) на рис. 2.

Зародження ланцюга:



Розвиток ланцюга:



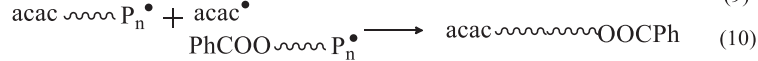
«Активна» передача ланцюга:



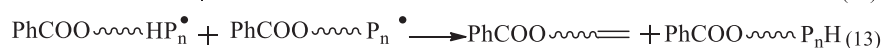
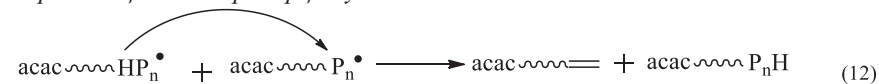
«Деградаційна» передача ланцюга:



Обрив ланцюга рекомбінацією:



Обрив ланцюга диспропорціонуванням:



Наведені реакції відбуваються за концентрацій АА < 50% у суміші з мономером (співвідн. 1:10, 1:5); при надлишку АА стадії за участю радикалів PhCOO[•] (або Ph[•]) (реакції 2, 4, 6, 8, 10, 11, 13) зводяться до мінімуму.

Отже, в ході проведеного дослідження встановлено, що при додаванні АА до полімеризаційної системи, останній поводить себе, як прискорювач реакції. У випадку, якщо він взятий у концентраціях більших за 50% від мономеру, він повністю виводить ПБ із зони реакції, і сам виконує роль ініціатора, одночасно здійснюючи функцію активного передавача ланцюга, що може бути перспективним з точки зору регулювання молекулярних мас продуктів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. – К.: Наук. думка, 1983. – 126 с.
2. Samal Rajani K. Transition metal chelates as initiators of vinyl polymerization // J. Macromol. Sci. A. 1982. – Vol. 18, N5. – P. 719–752. <http://dx.doi.org/10.1080/00222338208074432>
3. Волошановский И. С. Кинетические особенности полимеризации виниловых мономеров, инициированной системой β-дикетонаты – бензоилпероксид // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 2. – С. 44–48.
4. Рашитова Г. В. Взаимодействие пероксида бензоила с ацетилацетоном и ацетилацетонатами переходных металлов // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2007. – 24 с.
5. Рашитова Г. В., Фатыхов А. А., Пузин Ю. И. Влияние металлокомплексов ацетилацетона на радикальную полимеризацию метилметакрилата // Исследовано в России. – 2006. – Т. 244. – С. 2318–2325.
6. Анисимов Ю. Н., Галибей В. И., Иванченко П. А. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. – К: Вища школа, 1987. – 159 с.
7. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. – К.: Наукова думка, 1971. – 536 с.
8. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1971. – 318 с.
9. Abood N. A., Ajam A. F. Infrared Study of Keto-Enol Equilibrium of Acetylacetone, Benzoylacetone and Dibenzoylmethane in Various Organic Solvents // J. Chem. Soc. Pak. – 1985. – Vol. 7, N1. – P. 3985–3991.
10. Таууари С. Ф., Милани-неяд Ф. Vibrational assignment of acetylacetone // Spectrochimica Acta. Part A. – 2000. – Vol. 56, N14. – P. 2679–2691. [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00304-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00304-8)
11. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
12. Cabral do Couto P., Martinho J. A., Cabral B., Es S. The enthalpy of formation of the pentane-2,4-dionate radical: A complete basis set approach // Chem. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 419. – P. 486–491. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.11.124>
13. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

Стаття надійшла до редакції 23.10.2021

О. В. Шевченко^{1*}, К. В. Буренкова^{1,2}

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра органической и фармацевтической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082;

²Военная академия,
кафедра фундаментальных наук,
вул. Фонтанская дорога, 10, Одесса, 65009;
*e-mail: ovchev@ukr.net

ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННУЮ ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

Исследована радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата, инициированная пероксидом бензоила (ПБ) с добавлением ацетилацетона (АА). Установлено, что при наличии в системе определенного количества АА (□ 50% от мономера) происходит ускорение процесса. АА способствует разложению ПБ, однако выводит его из системы и сам занимает место инициатора, генерируя инициирующие радикалы. Также установлено, что АА одновременно выполняет роль регулятора цепи, уменьшает молекулярные массы продуктов. Выявлено, что АА оказывает влияние на элементарные стадии процесса полимеризации за счет комплексообразования с мономерами и радикалами. Предложена схема полимеризации виниловых мономеров с участием АА.

Ключевые слова: ацетилацетон, радикальная полимеризация, пероксид бензоила, полистирол, полиметилметакрилат.

O. V. Shevchenko^{1*}, K. V. Burenkova^{1,2}

¹I. I. Mechnikov Odesa National University,
Department of Organic and Pharmaceutical Chemistry,
Dvorianska St., 2, Odesa, 65082;

²Military Academy,
Department of Basic Sciences,
Fontanska Road St., 10, Odesa, 65009
*e-mail: ovchev @ukr.net

EFFECT OF ACETYL ACETONE ON RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE

The radical polymerization of styrene and methyl methacrylate (MMA) initiated by benzoyl peroxide (BP) with the addition of 10, 20, 50, and 80% of acetylacetone (AA) mixed with a monomer was studied. It was found that the rate of the polymerization process increases in the presence of a certain amount of AA in the system (□ 50% of the monomer). This is due to the fact that AA accelerates the decomposition of BP, while removing it from the system in the form of non-radical products, and the initiating function is performed by acetylacetonate radicals, which are formed upon interaction with BP. The incorporation of acac fragments into the polymer chain has been proved by IR and ¹H NMR spectroscopy. It was found that these groups in the composition of the polymer interact with the π-system of benzene rings of polystyrene. The second reason for the accelerating action is the formation of complexes between the monomer and AA, in which the additive has an acceptor effect, leading to the

facilitation of the breaking of double bonds in the monomer. It was shown that MMA has a stronger effect on AA polymerization, because forms stronger complexes with the enol form of AA, which requires a longer time for the radical to leave the complex. In this regard, during its polymerization, induction periods are observed, the duration of which is directly proportional to the concentration of AA in a mixture with MMA. It was revealed that another feature of the effect of AA on radical polymerization is its participation in chain transfer reactions, which does not decrease the rate of the process, but only leads to a decrease in the molecular weight of the products. This makes it an effective regulator of polymer molecular weights. The paper proposes a scheme for the polymerization of vinyl monomers, initiated by BP with the addition of AA.

Key words: acetylacetone, radical polymerization, benzoyl peroxide, polystyrene, polymethyl methacrylate.

REFERENCES

1. Nizel'skij Ju. N. *Kataliticheskie svojstva β -diketonatov metallov*. Kiev: Nauk. dumka, 1983. 126 p. (in Russian)
2. Samal Rajani K. *Transition metal chelates as initiators of vinyl polymerization*. J. Macromol. Sci. A, 1982, vol. 18, no 5, pp. 719–752. <http://dx.doi.org/10.1080/00222338208074432>
3. Voloshanovskij I. S. *Kineticheskie osobennosti polimerizacii vinilovykh monomerov, inicirovannoj sistemami β -diketonaty – benzoilperoksid*. Ukr. him. zhurn., 2000, vol. 66, no 2, pp. 44–48. (in Russian)
4. Rashitova G. V. *Vzaimodejstvie peroksida benzoila s acetylacetonom i acetylacetonatami perehodnykh metallov*. Avtoref. dis. ... kand. him. nauk., Ufa, 2007, 24 p. (in Russian)
5. Rashitova G. V., Fatyhov A. A., Puzin Ju. I. *Vlijanie metallokompleksov acetylacetona na radikal'nuju polimerizaciju metilmetakrilata*. Issledovano v Rossii, 2006, vol. 244, pp. 2318–2325. (in Russian)
6. Anisimov Ju. N., Galibej V. I., Ivanchenko P. A. *Processy polimerizacii i fiziko-himicheskie metody issledovanija*. Kiev, Vishha shkola, 1987, 159 p. (in Russian)
7. Lipatov Ju. S., Nesterov A. E., Gricenko T. M., Veselovskij R. A. *Spravochnik po himii polimerov*, Kiev, Naukova dumka, 1971, 536 p. (in Russian)
8. Bellami L. *Novye dannye po IK spektram slozhnykh molekul*. M.: Mir, 1971, 318 p. (in Russian)
9. Abood N. A., Ajam A. F. *Infrared Study of Keto-Enol Equilibrium of Acetylacetone, Benzoylacetone and Dibenzoylmethane in Various Organic Solvents*. J. Chem. Soc. Pak., 1985, vol. 7, no 1, pp. 3985–3991.
10. Tayyari S. F., Milani-nejad F. *Vibrational assignment of acetylacetone*. Spectrochimica Acta. Part A, 2000, vol. 56, no 14, pp. 2679–2691. [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00304-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00304-8).
11. Dneprovskij A. S., Temnikova T. I. *Teoreticheskie osnovy organicheskoi himii*. Leningrad Himija, 1991, 560 p. (in Russian)
12. Cabral do Couto P., Martinho J. A., Cabral B., Es S. *The enthalpy of formation of the pentane-2,4-dionate radical: A complete basis set approach* Chem. Phys. Lett., 2006, vol. 419, pp. 486–491. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.11.124>
13. Kabanov V. A., Zubov V. P., Semchikov Ju. D. *Kompleksno-radikal'naja polimerizacija*. Moscow, Himija, 1987, 256 p. (in Russian)