

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА
И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ЭПИХЛОРГИДРИНЕ**

М. Ф. Сорокин, Э. Л. Гершанова, В. П. Пименова

Ранее [1, 2] нами были получены сополимеры с боковыми глицидиловыми группами на основе бутилметакрилата (БМА) и метакриловой кислоты (МАК) методом, исключающим стадию получения и выделения дорогих и токсичных ненасыщенных эфиров глицидола. Первую стадию процесса — сополимеризацию БМА и МАК — проводили в среде эпихлоргидрина (ЭХГ). Кинетические исследования сополимеризации рассматриваемой пары мономеров в указанных условиях ранее не проводили.

Кинетику сополимеризации БМА и МАК в ЭХГ изучали в колбе, предварительно трижды вакуумированной с последующим заполнением сухим азотом. Температуру бани поддерживали с точностью до $\pm 0,2^\circ$. Мономеры перед загрузкой также продували сухим азотом. Температуру сополимеризации изменяли от 80 до 100° , концентрацию мономеров в ЭХГ [C] — от 1,144 до 2,303 моль/1000 г, концентрацию инициатора [И] — от 0,00248 до 0,00989 моль/1000 г. Мольное соотношение БМА : МАК в исходной смеси составляло 3 : 1; 4 : 1; 5 : 1; 6 : 1 и 7 : 1. Технический БМА освобождали от ингибитора обработкой 5%-ным раствором NaOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили безводным сульфатом натрия и подвергали дву-трехкратной перегонке (т. кип. $65^\circ/20 \text{ tor}$, d_4^{20} 0,8930, n_D^{20} 1,4210).

МАК марки ч. подвергали двукратной перегонке в атмосфере азота при остаточном давлении 10 tor (т. кип. $46^\circ/10 \text{ tor}$, d_4^{20} 1,016, n_D^{20} 1,4310, кислотное число 645,0 мг KOH/g).

Эпихлоргидрин марки ч. д. а. перегоняли в колбе с дефлэгматором (т. кип. $115,8^\circ$, d_4^{20} 1,182, n_4^{20} 1,4382).

В качестве инициаторов использовали ДАК, дважды перекристаллизованный из серного эфира, и перекись бензоила, очищенную двукратной перекристаллизацией.

Реакцию контролировали по выходу сополимера, который определяли весовым методом.

Исследование брутто-кинетики реакции — определение порядков по мономерам и инициатору, суммарной энергии активации и суммарных констант скорости реакции — осуществляли на начальных стадиях сополимеризации (степень превращения до 10%). Отклонения по степени превращения для двух идентичных опытов не превышали 2%.

Результаты исследования брутто-кинетики сополимеризации БМА и МАК в эпихлоргидрине в интервале концентраций мономеров 1,144 — 2,303 моль/1000 г (70—85 вес.% ЭХГ) при температуре 90° и концентрации МАК в исходной смеси мономеров 20 мол.% (таблица) привели нас к классическому уравнению сополимеризации

$$w = k[C][I]^{0,5}$$

Следовательно, доля участия молекул эпихлоргидрина в реакции сополимеризации в рассматриваемых нами условиях ничтожно мала.

Что касается взаимодействия ЭХГ с МАК при сополимеризации, то скорость этого процесса при температуре до 90° при отсутствии катализатора

**Кинетические характеристики сополимеризации БМА и МАК в эпихлоргидрине
([И]=0,00248 моль/1000 г)**

Инициатор	$w \cdot 10^4, \text{ моль}/1000 \text{ г} \cdot \text{сек}$ при $[C] = 2,3 \text{ моль}/1000 \text{ г}$			$k \cdot 10^3 1000 \text{ г}/\text{моль} \cdot \text{сек}$			$E_a, \text{ ккал}/\text{моль}$
	80°	90°	100°	80°	90°	100°	
Перекись бензоила	1,28	2,51	6,38	1,12	2,21	5,57	22
ДАК	2,55	5,32	9,58	2,23	4,65	10,36	19

* Относительная ошибка определения k равна 1,35%.

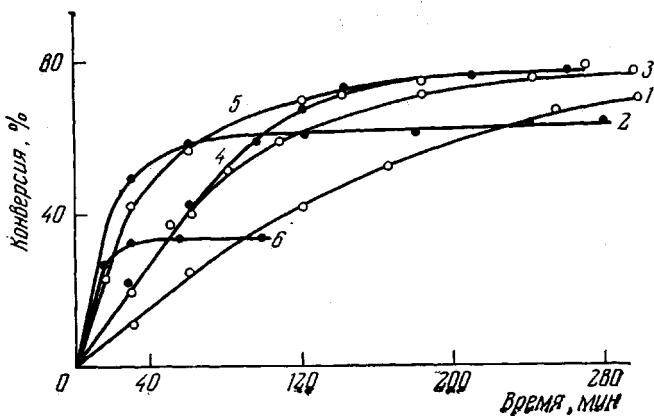


Рис. 1. Изменение конверсии при сополимеризации БМА и МАК в ЭХГ при 80 (1, 3), 90 (4, 5) и 100° (2, 6); 1, 4, 6 — перекись бензоила; 2, 3, 5 — ДАК. Концентрация инициаторов 0,00248 моль/1000 г

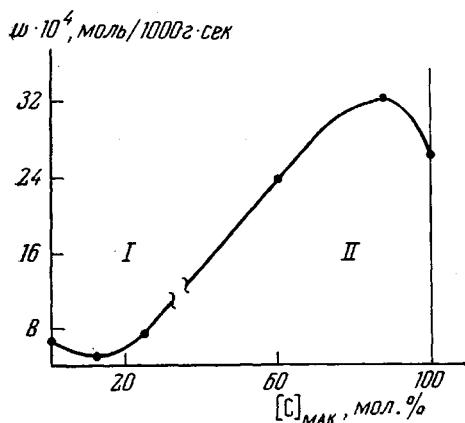


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси мономеров (инициатор — ДАК): I — гомогенная, II — гетерогенная система

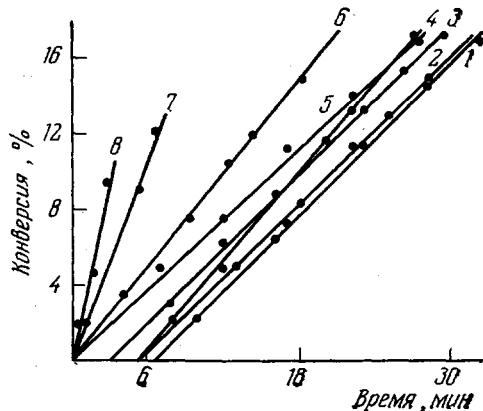


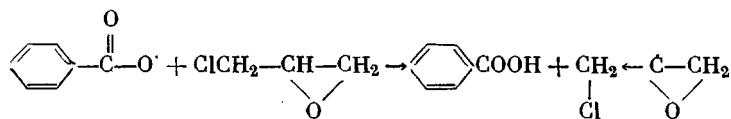
Рис. 3. Изменение конверсии при сополимеризации БМА и МАК в ЭХГ в присутствии перекиси бензоила
Содержание МАК в исходной смеси мономеров, мол. %: 1 — 12,5%; 2 — 14,3%; 3 — 16,6%; 4 — 20,0%; 5 — 25,0%; 6 — 30,0%; 7 — 60,0%; 8 — 100%. Концентрация инициаторов 0,00248 моль/1000 г

тора незначительна [3]. Содержание как карбоксильных, так и глицидиловых групп в процессе сополимеризации практически не менялось. Кроме того, по данным ИК-спектров отсутствовало поглощение в области 3200—3670 cm^{-1} , характерное для валентных колебаний ОН-групп [4], образующихся при раскрытии α -окисного цикла. При температуре выше 90° скорость реакции между ЭХГ и МАК становится заметной, что, по-видимому, и приводит к уменьшению выхода сополимеров (рис. 1).

О реакционной способности мономеров при сополимеризации судили по характеру зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси мономеров [5] (рис. 2). При содержании МАК в исходной смеси мономеров выше 33,3 мол. % сополимер выпадает в осадок, что приводит к переходу процесса сополимеризации из гомогенной области в гетерогенную. Так как наибольший интерес с точки зрения их практического использования в качестве пленкообразователей имеют сополимеры, полученные в гомогенной области, исследования гетерогенной сополимеризации не проводили. Зависимость скорости сополимеризации от состава

исходной смеси мономеров носит экстремальный характер. При концентрации МАК в исходной смеси мономеров от 0 до 12,5 мол. % скорость сополимеризации несколько понижается. Зная, что факторы активности БМА и МАК равны соответственно $Q = 0,72$ и $2,34$, $e = -0,23$ и $0,65$ [6] и что определенные ранее [1] константы сополимеризации $r_{\text{МАК}} = 1,662 \pm 0,019$ и $r_{\text{БМА}} = 0,846 \pm 0,53 \cdot 10^{-3}$, можно предположить, что молекулы МАК активнее молекул БМА, а следовательно, радикалы МАК менее реакционноспособны, чем радикалы БМА. Таким образом, понижение скорости сополимеризации при небольшой концентрации МАК в реакционной смеси можно объяснить высокой скоростью образования радикалов МАК, но малой скоростью их взаимодействия с малоактивными молекулами БМА. Дальнейшее увеличение содержания МАК в исходной смеси мономеров выше 12,5 мол. % приводит к увеличению скорости сополимеризации за счет увеличения скорости инициирования. Действительно, расчет * скоростей инициирования w_i показал, что инициирование полимеризации на молекуле МАК происходит в 4,6 раза быстрее, чем на молекуле БМА. Кроме того, при сравнении величин констант скорости присоединения молекулы БМА к радикалу БМА ($k_{M_1 M_1}$) и скорости присоединения молекулы МАК к радикалу БМА при 90° ($k_{M_1 M_2}$)** оказалось, что в реакции с полимерным радикалом, оканчивающимся звеном БМА, в 1,2 раза активнее МАК, чем БМА.

Исследуя влияние инициатора на скорость сополимеризации, в случае использования перекиси бензоила мы обнаружили появление небольшого индукционного периода при содержании МАК в исходной смеси мономеров ниже 20 мол. % (рис. 3). Вероятно, при малой концентрации высококоактивных молекул МАК в реакционной смеси перекись бензоила взаимодействует с ЭХГ. Анализ литературных данных по распаду этой перекиси в различных растворителях [7–13] подтвердил наши предположения. Бензоатный радикал, по-видимому, реагирует с молекулами ЭХГ, концентрация которых в реакционной системе очень велика, по схеме [14]



Образовавшийся радикал, очевидно, менее реакционноспособный, чем бензоатный, вследствие стабилизирующего влияния сильного отрицательного индукционного эффекта атома хлора, а также кислорода α -окисного кольца. Поэтому скорость реакции инициирования уменьшается. Одновременно скорость инициирования понижается вследствие увеличения в системе концентрации менее реакционноспособного БМА.

Таким образом, в процессе сополимеризации БМА и МАК в ЭХГ при температуре не выше 90° и содержании МАК в исходной смеси мономеров не ниже 20 мол. % ЭХГ является инертным растворителем.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
30 X 1975

* Скорости инициирования w_i гомополимеризации БМА и МАК в ЭХГ рассчитывали по формуле: $w_i = w/\bar{x}$, где w — общая скорость полимеризации, \bar{x} — степень полимеризации (определяли вискозиметрически).

** Исходя из значений $k_{M_1 M_1} = k_p(30^\circ) = 362 \text{ л./моль.сек}$ и $E_a = 45 \text{ ккал}$ [7], графически нашли, что $k_{M_2 M_2(90^\circ)} = 1260 \text{ л./моль.сек}$, а $k_{M_1 M_2} = \frac{1260}{0,846} = 1490 \text{ л./моль.сек}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Л. Гершанова, М. Ф. Сорокин, В. П. Пименова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, стр. 94.
2. Э. Л. Гершанова, В. П. Пименова, М. Ф. Сорокин, А. А. Захарова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 4, 14.
3. Э. Л. Гершанова, Диссертация, 1965.
4. Л. А. Казицина, И. Б. Куплетская, Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, «Химия», 1971, стр. 239.
5. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 388.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 50.
8. Г. В. Ткаченко, П. М. Холенковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 829, 1951.
9. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 186.
10. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 27, 543, 1953.
11. W. E. Cass, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1976, 1946.
12. K. Nogaki, P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1686, 1946.
13. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
14. А. П. Мелешевич, Успехи химии, 39, 444, 1970.

УДК 541.64 : 547.476

МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИКИСЛОТ

Г. С. Санина, Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков

Оксикислоты являются бифункциональными соединениями, играющими активную роль в процессах полимеризации лактонов. Ранее [1, 2] были рассмотрены кинетика и механизм процессов полимеризации лактонов в присутствии кислот и гидроксилсодержащих соединений, т. е. исследовано влияние на процесс изолированных друг от друга групп —ОН и —COOH.

Настоящее исследование ставит своей целью выяснение механизма их совместного действия. В частности, рассматривается вопрос, является ли это действие простым наложением двух независимых механизмов или сочетание этих групп в одном процессе изменяет его механизм качественно.

Ранее отмечалось [2], что в гомологическом ряду оксикислот $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ их активность в процессе существенно изменяется при увеличении n . Это обстоятельство является следствием изменения взаимного влияния двух функциональных групп при увеличении числа разделяющих их метиленовых группировок. Наиболее сильно такое влияние проявляется у первого члена ряда — гликоловой кислоты (и соответственно производных от нее простых эфиров $\sim \text{OCH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$). Следствием этого влияния является повышенная активность гидроксильной группы в реакциях обрыва цепи, в результате чего исследование процесса может быть проведено в области не слишком высоких концентраций добавки.

В настоящей работе подробно исследовано влияние гликоловой кислоты на процесс полимеризации β -пропиолактона (ПЛ) с катализатором $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HSbCl}_6 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OSbCl}_6$ (4 : 1) в растворе хлористого метиленса при 20° и процесс полимеризации гликолида с SbF_3 в расплаве при 170° .

На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные при вариации концентраций добавки в обеих системах. Во всех случаях наблюдаются повышенные начальные скорости процесса и гибель активных центров во времени, тем большая, чем выше концентрация гликоловой кислоты.