

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  $\beta$ -МЕТАКРИЛОИЛ-  
 $\alpha$ -ХЛОРМЕТИЛ-ЭТОКСИФЕНОКСИМЕТИЛФОСФОНАТА**

*Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Бахтина Г. Д.,  
Лёмин А. С., Гайдуков В. А.*

Фосфорсодержащие метакрилаты паряду с диеновыми производными кислот фосфора являются перспективными мономерами для получения полимерных материалов со специфическими свойствами [1, 2]. Установлено, что они обладают высокой полимеризационной способностью и активно вступают в реакции сополимеризации с непредельными соединениями. Однако отдельные стадии полимеризации практически не изучены.

Настоящая работа посвящена исследованию радикальной полимеризации  $\beta$ -метакрилоил- $\alpha$ -хлорметил-этоксифеноксиметилфосфоната (ФМ).

ФМ получен по описанному в литературе способу [3, 4],  $n_D^{20}$  1,5070;  $d_4^{20}$  1,2435.

$\gamma$ -Метакрилоил- $\beta$ -хлорпропиляцетилфосфат (ФМЭ) и  $\gamma$ -метакрилоил- $\beta$ -хлорпропилдипропиляцетилфосфат (ФМП) получены по известному способу [5] и имели следующие показатели: ФМЭ —  $n_D^{20}$  1,4520;  $d_4^{20}$  1,2093; ФМП —  $n_D^{20}$  1,4526;  $d_4^{20}$  1,1641.

MMA очищали по принятому методу [6]. Растворители (толуол, ДМФ, четыреххлористый углерод) абсолютизировали обычными способами [7].

В качестве инициаторов полимеризации использовали перекись бензоила (ПБ) и ДАК. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически при 60°.

Кинематическая вязкость мономеров и растворов измерена с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2.

ФМ полимеризуется с высокой скоростью. При полимеризации в масле ускорение процесса наблюдали уже на начальной его стадии (рисунок). Проявление гель-эффекта при небольшой степени превращения ФМ связано, по-видимому, с высокой вязкостью мономера (динамическая вязкость при 50° составляет 15 МПа·с). Скорость полимеризации ФМ в толуоле, ДМФ, четыреххлористом углероде при прочих равных условиях ( $\Phi M=1,53$  моль/л,  $[DAK]=0,1$  моль/л, 60°) не зависит от природы растворителя.

Порядок реакции по инициатору равен 0,5; следовательно, обрыв цепи на начальной стадии процесса осуществляется путем взаимодействия полимерных радикалов [8].

Однако зависимость скорости от концентрации мономера в растворе несколько отличается от теоретической. Так, порядок реакции по мономеру при полимеризации в толуоле в присутствии ДАК составляет 1,2. Как известно [9], подобные отклонения наблюдаются при наличии зависимости скорости инициирования от концентрации мономера в реакционной смеси. Константа скорости полимеризации ( $k_p$ ) ФМ при 60° составляет  $1,15 \cdot 10^{-3}$  (л/моль) $^{0,7} \cdot c^{-1}$  (ДАК) и  $0,75 \cdot 10^{-3}$  (л/моль) $^{0,7} \cdot c^{-1}$  (ПБ). Это значит, что ФМ по полимеризационной способности значительно превосходит MMA ( $k_p=0,33 \cdot 10^{-3}$  (л/моль) $^{0,5} \cdot c^{-1}$  при 60°, инициатор ДАК). Таким образом, введение фосфорсодержащего объемного заместиеля в молекулу акрилового мономера приводит к возрастанию общей скорости полимеризации.

Полимеризация ФМ в масле (1) и в 50%-ном (по весу) растворе в толуоле (2);  $[DAK]=0,02$  моль/л

Скорость инициирования определяли ингибиторным методом [10] с использованием в качестве акцептора свободных радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила [11]. Предварительно установлено, что при ини-

циации ФМ в толуоле в присутствии ДАК константа скорости инициирования  $k_i=0,02 \cdot 10^{-3}$  (л/моль) $^{0,5} \cdot c^{-1}$ .

циировании полимеризации ДАК в присутствии ингибитора существует линейная зависимость между величиной индукционного периода и концентрацией ингибитора. По истечении индукционного периода ФМ полимеризуется с нормальной скоростью. Для сравнения скорости инициирования определены для некоторых других фосфорсодержащих метакрилатов и ММА. Результаты приведены в таблице. Здесь же представлены значения динамической вязкости  $\mu$  ряда реакционных систем.

При разбавлении реакционной массы растворителем эффективность инициирования повышается от 0,32 для процесса в массе до 0,69 при поли-

**Кинетические характеристики полимеризации мономеров и динамическая вязкость реакционных систем (инициатор – ДАК)**

Концентрация мономера		Растворитель	$k_{\text{ин}} \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$	$k_{\text{п}} \cdot 10^8, \text{ с}^{-1}$	$k_p/k_o^{1/2}$	Эффективность инициирования	$\mu, \text{ МПа} \cdot \text{с} (50^\circ)$
вес.%	моль/л						
<b>MMA</b>							
100	8,99	–	1,16	0,33	0,1	0,48	0,55
<b>ФМ</b>							
18,8	0,52	Толуол	1,66	1,15	0,28	0,69	0,58
49,6	1,53	»	1,15	—	0,34	0,48	1,53
59,6	1,89	»	1,05	—	0,35	0,44	—
62,0	1,99	»	0,91	—	0,38	0,38	—
79,6	2,73	»	0,76	—	0,42	0,32	—
89,6	3,21	»	0,80	—	0,41	0,33	—
100	3,74	»	0,78	—	0,41	0,32	15,85
35,2	1,53	CCl <sub>4</sub>	0,96	1,15	0,37	0,40	2,47
48	1,53	ДМФ	1,15	1,15	0,34	0,48	1,79
<b>ФМЭ</b>							
100	3,84	–	0,61	—	—	0,25	5,83
<b>ФМП</b>							
100	3,4	–	0,62	—	—	0,26	—

*Примечание.* Константа скорости распада ДАК  $12 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  [8].

меризации ФМ в растворе толуола (таблица). Этот факт находится в полном соответствии с известным положением о влиянии вязкости систем на стадию инициирования [12].

Величина  $k_p/k_o^{1/2}$  для ФМ больше, чем для MMA. Это может быть связано с более низкой константой скорости обрыва  $k_o$ . Известно, что для алкилметакрилатов  $k_o$  уменьшается при переходе от низших к высшим гомологам [13]. Это явление объясняется возрастанием вязкости системы и затруднением сегментальной диффузии активных концов растущих макрорадикалов вследствие специфического взаимодействия алкильных групп. Для фосфорсодержащих метакрилатов взаимодействие боковых групп макромолекулярных цепей, по-видимому, будет усилено за счет присутствия высокополярных фосфорильных групп. Это приведет к увеличению времени жизни макрорадикалов, уменьшению константы скорости обрыва цепей и, следовательно, возрастанию скорости полимеризации.

Полимеризация ФМ, инициированная перекисью бензоила, в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила идет с замедлением без четко выраженного индукционного периода. Это не позволяет определить в данном случае константу скорости инициирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Крюков Н. В., Ефремова Г. Д., Лёнин А. С. Огнестойкие сополимеры на основе стирола.— В реф. сб.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИПМ, вып. 10 (142), с. 10.
2. Шулындина С. В., Борисова Н. Х., Иванов Б. Е. Совместная полимеризация винильных и диеновых производных фосфора.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 410.
3. Тужиков О. И., Хохлова Т. В. О присоединении хлорангидрида феноксиметилфосфоновой кислоты к глицидилметакрилату.— В сб.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград: Волгоградский политехн. ин-т, 1978, с. 52.
4. Хардин А. П., Тужиков О. И., Вьюнов К. А., Хохлова Т. В. Кинетика реакции хлорангидрида феноксиметилфосфоновой кислоты с глицидилметакрилатом.— Ж. общей химии, 1979, т. 49, вып. 5, с. 1031.
5. Pat. 1050760 (FRG). Verfahren zur Herstellung von polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Acyloxyhalogenalkoxy - phosphorsäureestern bzw. - phosphorsäure-estern / Lanham W. M.— Patentblatt, 1959, № 7.
6. Мономеры / Под ред. Коршака В. В. М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
7. Современные методы эксперимента в органической химии / Пер. с англ. Стерлина Р. Н., под ред. Кнунианца И. Л. М.: Госуд. научно-техн. изд-во химич. лит., 1960.
8. Вагдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
9. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
10. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978.
11. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970, с. 189.
12. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
13. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. Кинетические особенности радикальной полимеризации н-алкилметакрилатов.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2635.

Волгоградский  
политехнический институт

Поступила в редакцию  
14.VII.1980

УДК 541.64:547.239

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,6-ГЕКСАМИТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАЭТИЛТРИАМИДОФОСФИТА

**Бахитов М. И., Водопьянов В. Г., Ризванова Н. Р.**

Соединения трехвалентного фосфора обладают каталитической активностью в реакциях циклополимеризации изоцианатов [1–3]. В зависимости от условий реакции они могут катализировать циклическую ди- и тримеризацию изоцианатов. При проведении регулируемой полимеризации реакция может быть остановлена на необходимой стадии путем введения в реакционную смесь галогеналкилов или хлорангидридов кислот в стехиометрических количествах по отношению к катализатору; при этом происходит дезактивация катализатора. Из органических соединений трехвалентного фосфора в качестве катализаторов полимеризации изоцианатов представляют интерес полные амиды фосфористой кислоты. Они вступают в разнообразные реакции, типичные для всех производных трехвалентного фосфора. В молекулах таких фосфамидов *p*-электроны атома азота сопряжены с вакантными 3d-орбиталами фосфора. Этим определяется высокая активность фосфамидов [4].

Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности гексаэтилтриамидофосфита в реакции гомополимеризации 1,6-гексамитилендиизоцианата (ГМДИ). ГМДИ склонен к гомополимеризации в присутствии катализаторов с образованием полимеров изоциануратной структуры [5–8]. Оказалось, что ГМДИ легко полимеризуется в мягких условиях в присутствии гексаэтилтриамидофосфита (ГЭТФ). Реакцию проводили в массе изоцианата; за ходом полимеризации следили по изме-