

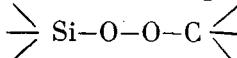
УДК 541.64:547.39:542.952

## О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА МОНОПЕРОКСИДОМ КРЕМНИЯ

*Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д.,  
Яблокова Н. В., Кабанова Е. Г., Курский Ю. А.,  
Александров Ю. А.*

Определены кинетические параметры полимеризации бутилметакрилата, инициируемой  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$  в интервале температур 353–373 К. Методом ПМР-спектроскопии доказано образование донорно-акцепторного комплекса мономера с монопероксидом кремния, распадающегося на радикалы с более высокой скоростью, чем чистый пероксид. Каталитические количества кислот Льюиса активируют разложение  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ . По влиянию на скорость полимеризации кислоты Льюиса можно расположить в ряд  $\text{Bu}_3\text{SnCl} < \text{R}_2\text{SnCl}_2$ , где  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}$ ,  $\text{n-Bu} < \text{ZnCl}_2 < \text{SnCl}_4$ . Увеличение скорости полимеризации, инициируемой  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ , в присутствии кислот Льюиса сопровождается снижением энергии активации процесса от 74,6 до 46,9 кДж/моль и уменьшением ММ полимера. При значительном избытке кислоты Льюиса по отношению к пероксиду скорость полимеризации уменьшается. Показано, что эффект активации обусловлен увеличением скорости инициирования полимеризации в результате образования комплекса между компонентами инициирующей системы.

Особенности и механизм инициирования радикальной полимеризации кремнийорганическими пероксидами до сих пор практически не изучены. В настоящей работе на примере монопероксида кремния  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$  (МК) приводятся количественные характеристики и обсуждается механизм инициирования в различных условиях распада фрагмента



Чистота мономеров, очищенных по обычным методикам, определяемая хроматографически, была не ниже 99,9%. Пероксины синтезировали по методикам, приведенным в работе [1], чистота продуктов не ниже 99%. Кислоты Льюиса квалифицировали ч. очищали перегонкой в вакууме, все последующие операции с ними проводили, используя вакуумную методику. Скорость полимеризации изучали дилатометрическим методом. Кинетические измерения скорости распада МК в полимеризующейся среде проводили ампульным методом, анализируя пероксидный кислород по иодометрической методике. Характеристическую вязкость полимеров определяли с помощью вискозиметра Уббелоде в бензоле при 303 К. ПМР-спектроскопические измерения проводили на спектрометре «Tesla BS» с рабочей частотой 80 МГц. Химические сдвиги реагентов измеряли в растворе гексана. Внутренние эталоны – тетраметилсилан или бензол. Криоскопические измерения по методу изоконцентрат [2] проводили в бензole.

Известно, что в предельных углеводородах МК разлагается гомолитически с удобной для измерения скоростью в интервале температур 443–473 К [3]. В бутилметакрилате (БМА) константа скорости разложения  $k_{\text{разз}}$  на два порядка выше, вследствие чего полимеризация БМА, инициированная МК, идет с достаточно высокой скоростью уже при 350–370 К.

Ранее было показано [4], что эффект активации распада элементоорганических пероксидов в олефинах связан с образованием донорно-акцепторного комплекса, распадающегося на свободные радикалы с более высокой скоростью. Оказалось, что МК образует аналогичные комплексы с метакриловыми мономерами. Образование комплексов МК с ММА и БМА было изучено и доказано нами методом ПМР-спектроскопии в гексане в

Таблица 1

Относительное смещение сигнала протонов  $\text{OCN}_3$ -группы ММА и константы равновесия образования комплексов ММА· $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$

$N_{\text{МК}}$	$\Delta\delta_{\text{OCN}_3}$ , Гц		
	213 К	233 К	253 К
0,67	2,3	3,0	4,0
0,8	2,5	3,3	4,3
0,86	3,5	5,0	5,5
0,89	3,3	3,7	5,0
0,91	5,0	5,0	5,0

Примечание.  $K=1,3; 0,61$  и  $0,23$  л/моль для 213, 233 и 253 К соответственно.  
 $-\Delta H=23$  кДж/моль.

Таблица 2

Относительное смещение сигнала *цис*-протонов  $\text{CH}_2=\text{C}$ -группы БМА и константы равновесия образования комплексов БМА· $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$

$N_{\text{МК}}$	$\Delta\delta_{\text{цис-Н}}$ , Гц			
	193 К	213 К	233 К	253 К
0,75	0,5	0,2	0,1	0,1
0,833	0,7	0,5	0,3	0,2
0,91	1,2	0,8	0,6	0,4
0,95	2,4	1,8	1,4	1,0
0,968	3,6	2,7	2,2	1,7

Примечание.  $K=20 \cdot 10^{-2}, 10 \cdot 10^{-2}, 7 \cdot 10^{-2}$  и  $4 \cdot 10^{-2}$  л/моль для 193, 213, 233 и 253 К соответственно.  $-\Delta H=10$  кДж/моль.

Таблица 3

Кинетические параметры полимеризации БМА, инициируемой МК (0,04 моль/л)

$T, \text{ К}$	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	$v_{\text{и}} \cdot 10^4$	$k_p/k_0^{1/2}$	$k_{\text{разл}} \cdot 10^7$ , $\text{с}^{-1}$	$f$
	моль/л·с				
353	5,6	0,16	0,22	6	0,03
363	10,1	0,5	0,23	12	0,05
373	20,1	1,9	0,24	24	0,1

\*  $k_{\text{разл}}$  в анизоле при 353 К составляет  $5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$  [3].

интервале температур 193–253 К. Данные по химическим сдвигам протонов ( $\Delta\delta$ )  $\text{OCN}_3$ -группы ММА и *цис*-протонов  $\text{CH}_2=\text{C}$ -группы БМА удовлетворительно описываются уравнением [5]

$$\frac{1}{\Delta\delta} = \frac{1}{K \Delta\delta_k N} + \frac{1}{\Delta\delta_c}, \quad (1)$$

где  $\Delta\delta_k$  – изменение химического сдвига комплекса мономеров с МК;  $K$  – константа равновесия комплексообразования;  $N$  – мольная доля компонентов.

Характер смещения сигнала протонов ММА или БМА (в слабое поле) указывает на то, что в комплексе мономеры выступают в качестве донона, а пероксид – в качестве акцептора. Рассчитанные по уравнению (1) величины  $K$  и  $\Delta H$  комплексообразования приведены в табл. 1 и 2.

В табл. 3 представлены кинетические параметры полимеризации БМА в присутствии МК, рассчитанные с использованием метода сильных ингибиторов. Полимеризация БМА, инициируемая МК, подчиняется общим

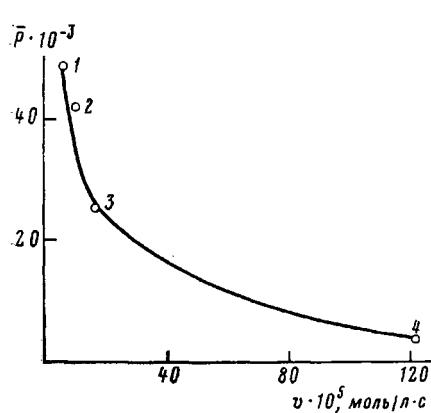


Рис. 1

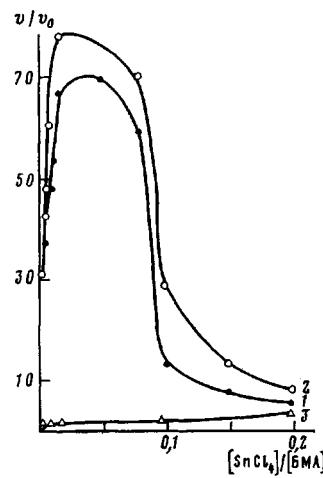


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени полимеризации БМА от скорости реакции в присутствии галогенидов олова. 1 – без добавок, 2–4 – в присутствии 0,04 моль/л  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  и  $\text{SnCl}_4$ ;  $[\text{МК}] = 0,04$  моль/л; 353 К

Рис. 2. Зависимость относительной скорости полимеризации БМА при 363 (1) и 333 К (2, 3) от концентрации  $\text{SnCl}_4$ . 1, 2 –  $[\text{МК}] = 0,02$  моль/л; 3 – концентрация пероксида бензоила 0,02 моль/л

закономерностям радикального процесса. Порядок реакции по инициатору равен 0,5. Введение в систему стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила-1 в количестве  $(1-6) \cdot 10^{-5}$  моль/л эффективно ингибирует процесс, причем величина индукционного периода пропорциональна концентрации ингибитора. По этим данным были рассчитаны величины скорости инициирования  $v_{ii}$ , отношение  $k_p/k_o^{1/2}$  и эффективности инициирования  $f$  по известному уравнению  $v_{ii} = 2k_{\text{разд}}f [I]$ , где  $[I]$  – концентрация инициатора. Из табл. 3 следует, что эффективность инициирования низка, уменьшение ее, по-видимому, связано с особенностями распада донорно-акцепторного комплекса пероксид – мономер и с превращением образующихся при этом радикалов.

Для активации распада МК вводились кислоты Льюиса (КЛ), которые по своему влиянию на скорость полимеризации можно расположить в ряд  $\text{SnCl}_4 \gg \text{ZnCl}_2 > R_2\text{SnCl}_2 > n\text{-Bu}_3\text{SnCl}$ , где  $R = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } n\text{-Bu}$  (табл. 4).

Из табл. 4 и рис. 1 следует, что при полимеризации БМА в присутствии алкилгалогенидов олова различной степени замещения при условии КЛ:  $\text{МК} = 1 : 1$  скорость и степень полимеризации связаны обратно пропорциональной зависимостью. Из этого следует, что увеличение скорости полимеризации в присутствии добавок в основном обусловлено увеличением скорости инициирования. Об этом же свидетельствует практи-

Таблица 4

Кинетические параметры полимеризации БМА, инициированной МК (0,04 моль/л) в присутствии КЛ (0,04 моль/л) при 353 К

КЛ	$v_{ii} \cdot 10^5$ , моль/л·с	$\eta$ , дП/г	$E$ , кДж/моль	$k_p/k_o^{1/2}$
0	5,6	7,2	74,6	0,22
$n\text{-Bu}_3\text{SnCl}$	10,1	6,0	–	–
$\text{Me}_2\text{SnCl}_2$	14,3	2,0	62,3	–
$\text{Et}_2\text{SnCl}_2$	13,9	3,7	68,4	–
$n\text{-Pr}_2\text{SnCl}_2$	24,1	1,0	46,9	–
$n\text{-Bu}_2\text{SnCl}_2$	16,3	4,2	57,5	0,23
$\text{ZnCl}_2$	26,4	1,5	51,1	–
$\text{SnCl}_4$	122,5	0,6	53,6	0,23

тически полное отсутствие влияния малых добавок  $\text{SnCl}_4^1$  на величину отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  (табл. 4).

Из рис. 2 следует, что зависимость скорости полимеризации БМА от концентрации наиболее эффективной добавки  $\text{SnCl}_4$  носит экстремальный характер. К увеличению скорости полимеризации приводят лишь малые «катализитические» добавки  $\text{SnCl}_4$ , при значительном избытке последней по отношению к МК скорость полимеризации уменьшается. На этом же рисунке для сравнения представлены данные по влиянию  $\text{SnCl}_4$  на скорость полимеризации БМА, инициируемой перекисью бензоила. Из сравнения кривых 1, 2 и 3 видно, что катализитические добавки  $\text{SnCl}_4$  оказывают неизмеримо большее влияние на полимеризацию БМА, инициируемую МК. Мы полагаем, что увеличение скорости инициирования полимеризации МК в присутствии  $\text{SnCl}_4$  в первую очередь связано с увеличением скорости распада пероксида в результате образования комплекса между компонентами.

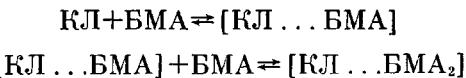
Реакция комплексообразования МК с КЛ доказана тремя независимыми методами. Термохимическим методом была определена энталпия смешения 0,2 моль/л МК и 0,2 моль/л  $\text{SnCl}_4$  в нонане.  $\Delta H = -2090 \text{ Дж/моль}$  смеси. Энталпия смешения МК с нонаном положительна ( $+330 \text{ Дж/моль}$ ). Методом ПМР-спектроскопии в циклогексане было изучено влияние  $\text{Bu}_3\text{SnCl}_2$  на изменение химического сдвига протонов  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы МК при 303 К.

$\Delta\delta$  имеет тенденцию смещаться в слабое поле, причем наблюдается отклонение от прямой пропорциональности  $\Delta\delta$  от  $N$  электрофила. Эти данные свидетельствуют о том, что КЛ образует комплекс с МК, и координация осуществляется по пероксидной связи. Если бы комплексообразование реализовалось за счет вакантных орбиталей атома Si и *p*-электронов Cl, то смещение осуществлялось бы в сильное поле [7].

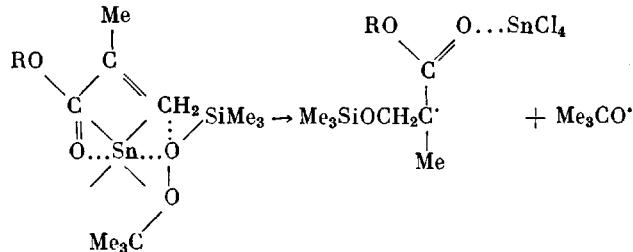
Состав комплексов определяли криоскопическим методом изоконцентрат [2]. Было установлено, что МК образует со  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  комплексы состава  $2\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3 \cdot \text{SnCl}_4$  и  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3 \cdot \text{R}_2\text{SnCl}_2$ .

В рассматриваемых комплексах центром координации является атом олова, выполняющий роль акцептора, донором выступает пероксидный кислород. Координация способствует активации пероксидной связи и ее более быстрому расщеплению.

В полимеризующейся среде БМА протекает несколько конкурирующих реакций комплексообразования. КЛ, растворенная в БМА, практически полностью связана в комплексы состава КЛ...БМА и КЛ...БМА<sub>2</sub> [8].



Последний комплекс координационно насыщен. Однако первый может заполнять свою координационную емкость за счет кремнийорганического пероксида, давая тройной комплекс, в котором активируется пероксид



<sup>1</sup> При КЛ : МК = 1 : 1 и КЛ : БМА = 0,003 : 1. Известно, что заметное изменение  $k_p/k_o^{1/2}$  при гомогенной полимеризации акрилатов в присутствии КЛ наблюдается лишь при соотношении КЛ : мономер  $\approx 0,1$  и выше [6].

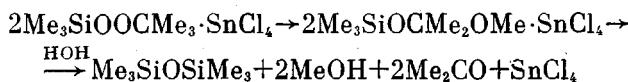
Таблица 5

**Полимеризация БМА, инициируемая  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OOCMe}_3)_2$  (ДК) и  $\text{MeSi}(\text{OOCMe}_3)_3$  (ТК) при 333 К  
([1]=0,04,  $[\text{SnCl}_4]=0,04$  моль/л)**

Инициирующая система	$v_p \cdot 10^3$ , моль/л·с	$M \cdot 10^{-5}$	$n$
ДК	4,0	6,45	2,5
ДК + $\text{SnCl}_4$	32,4	0,8	3,5
ТК	6,4	19,9	3,0
ТК + $\text{SnCl}_4$	96,9	3,98	9,0

Можно предположить, что одновременная координация пероксида и мономера на  $\text{SnCl}_4$  способствует не только увеличению скорости распада пероксида, но и эффективности инициирования. Это следует из того, что образование комплексов с КЛ обычно приводит к увеличению идеальной реакционной способности мономеров.

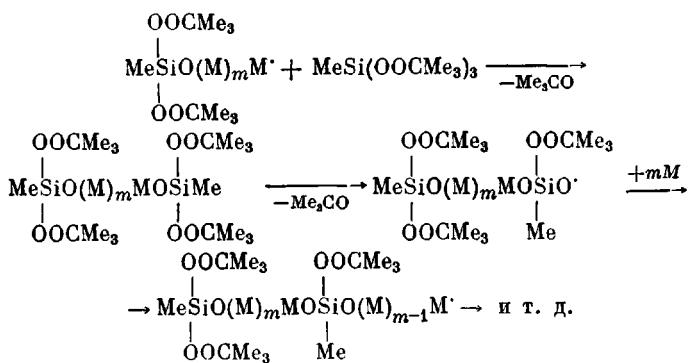
При увеличении концентрации  $\text{SnCl}_4$  возрастает скорость параллельной реакции нерадикального разложения МК



Об этом можно судить по количественному выходу  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ , получающемуся через 1 сут после смешения стехиометрических количеств МК и  $\text{SnCl}_4$  в нонане при 298 К. По-видимому, этот факт является ответственным за снижение скорости полимеризации БМА при относительно больших концентрациях  $\text{SnCl}_4$ .

В заключение следует обратить внимание на следующее существенное обстоятельство. Добавки  $\text{SnCl}_4$  также активируют полимеризацию БМА, инициируемую многофункциональными кремнийорганическими пероксидами, при этом количество пероксидных групп  $n$  на одну макромолекулу не уменьшается, а, напротив, увеличивается (табл. 5).

При инициировании полимеризации БМА трипероксидом  $\text{MeSi}(\text{OOCMe}_3)_3$  (ТК) предельное содержание пероксидных групп на одну макромолекулу при условии ограничения цепи посредством соединения макрорадикалов должно быть равно четырем. Наличие пероксидных групп сверх этого количества в макромолекулах  $n$ -БМА, полученного с использованием системы ТК- $\text{SnCl}_4$ , может быть объяснено последовательным протеканием реакции передачи цепи на пероксид и распадом пероксидных групп, находящихся на концах макромолекулы.



Для подтверждения этого предположения нами определена константа передачи  $C_n$  на пероксид кремния в отсутствие и присутствии  $\text{SnCl}_4$ . Оказалось, что в первом случае  $C_n \approx 0$ , во втором —  $3 \cdot 10^{-3}$  ( $[\text{МК}] = 0,01 - 0,04$ ,  $[\text{SnCl}_4] = 0,02$  моль/л). Эти данные однозначно свидетельствуют об увеличении активности пероксидной группы  $\text{Si}-\text{OO}-\text{CMe}_3$  в реакциях передачи цепи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Buncel E., Davies A.* J. Chem. Soc., 1958, № 7, p. 1550.
2. *Измайлов Н. А., Спивак Л. Л., Левинкова В. И.* Ученые записки ХГУ, Харьков: ХГУ, 1950, с. 30.
3. *Случевская Н. П., Яблоков В. А., Яблокова Н. В., Александров Ю. А.* Ж. общ. химии, 1976, т. 46, № 5, с. 1540.
4. *Alexandrov Yu. A., Yablokova N. V., Gorbatov V. V.* Fundamental Research in Heterogeneous Catalysis. N. Y.—L.; Univ. Coll. Station Texas, 1979, v. 3, p. 359.
5. *Foster R., Fyce C. A.* Chem. Commun., 1965, № 3, p. 642.
6. *Зубов В. П., Кабанов В. А.* Химия и технол. высокомолек. соед. М.: ВИНТИИ, 1977, т. 9, с. 56.
7. *Appleton W. C., Tyrrel J. J.* Phys. Chem., 1977, v. 81, № 6, p. 1201.
8. *Hirai H., Komiya M.* J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 12, p. 2701.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском  
государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
20.VIII.1983

## ON THE MECHANISM OF INITIATION OF POLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE BY SILICON MONOPEROXIDE

*Nistratova L. N., Kopylova N. A., Semchikov Yu. D.,  
Yablokova N. V., Kabanova Ye. G., Kurskii Yu. A.,  
Aleksandrov Yu. A.*

### Summary

The kinetic parameters of polymerization of butyl methacrylate initiated by  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$  in the 353–373 K temperature range have been determined. The formation of donor-acceptor complex of the monomer with silicon monoperoxide being degraded up to radicals with the higher rate, than pure peroxide, has been proved by PMR-spectroscopy method. The catalytic amounts of Lewis acids promote the decay of  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ . The Lewis acids can be ranged according the effect on the rate of polymerization:  $\text{Bu}_3\text{SnCl} < \text{R}_2\text{SnCl}_2$  (where R is Me, Et, n-Pr, n-Bu)  $< \text{ZnCl}_2 < \text{SnCl}_4$ . An increase of the rate of polymerization initiated by  $\text{Me}_3\text{SiOOSMe}_3$  in the presence of Lewis acids is accompanied by decrease of activation energy of the process from 74.6 to 46.9 kJ/mol and decrease of MM of a polymer. At essential excess of the Lewis acid towards peroxide the rate of polymerization is decreased. The effect of activation is shown to be due to an increase of the rate of initiation of polymerization as a result of formation of the complex between components of the initiating system.