

9. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М., 1983. С. 104.
10. Попов Е. М., Коган Г. А. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 2. С. 256.
11. Пеньковский В. В. // Успехи химии. 1964. Т. 33. № 10. С. 1232.
12. Матнишян А. А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 656.
13. Фридель Р. А. Прикладная инфракрасная спектроскопия/Под ред. Кендалла Д. М., 1970. С. 172.
14. Раукес Я. В. // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20. № 2. С. 238.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
18.01.89

УДК 541(127+64):542.952

© 1989 Ю. А. Александров, В. Е. Лелеков, Г. И. Макин,
Л. М. Мазанова, Ю. Д. Семчиков, Е. Г. Хабузова

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ ТРЕХХЛОРИСТЫЙ ФОСФОР — ОРГАНИЧЕСКИЙ ГИДРОПЕРОКСИД

Исследованы кинетические закономерности и механизм инициирования полимеризации метилметакрилата в присутствии системы треххлористый фосфор — органический гидропероксид. Показано, что взаимодействие PCl_3 с гидропероксидами в сложных эфирах протекает по двум параллельным направлениям: I — окисление хлорида гидропероксидом до POCl_3 ; II — замещение хлора на пероксидную группу с образованием фосфорорганического пероксида класса $\text{Cl}_2\text{POOR}'$. Вклад направлений I и II в брутто-процесс составил ~80 и 20%. В условиях, когда мольное соотношение $\text{PCl}_3: \text{R}'\text{OOH} \geq 1:2$, хлорокись фосфора реагирует с избытком гидропероксида с образованием пероксидов класса $\text{OP}(\text{OOR}')_n\text{Cl}_{3-n}$, где $n=1-3$. Инициирование полимеризации происходит в результате гомолитического распада $\text{Cl}_2\text{POOR}'$ и $\text{OP}(\text{OOR}')_n\text{Cl}_{3-n}$.

Органические гидропероксиды $\text{R}'\text{OOH}$ в сочетании с хлоридами фосфора и сурьмы являются эффективными инициирующими системами полимеризации метилметакрилата и других виниловых мономеров в широком температурном диапазоне [1, 2].

Так, если гидропероксиды кумила или трет-бутила инициируют радиальную полимеризацию при температурах, превышающих 373 К, то при введении малых добавок PCl_3 или SbCl_3 появляется возможность полимеризации при комнатной температуре. В настоящей работе расширен круг мономеров, полимеризация которых вызывается системами $\text{PCl}_3 - \text{R}'\text{OOH}$, а также изучен механизм полимеризации.

Анализ гидропероксидов проводили методом ГЖХ (20% динонилфталата на хроматоне N-AW, 2% ОП-10+5% реоплекс-400 на целите-545, 353 К) и иодометрически.

Анализ PCl_3 и POCl_3 проводили методом ГЖХ (15% сквалана на хроматоне N-AW-HMDS, 353 К). Газ-носитель (гелий) очищали от паров воды пропусканием через колонки с P_2O_5 и молекулярными ситами 4 и 5 Å.

ИК-спектры записывали на приборе UR-20 в вакуумной термостатируемой кювете ($20 \pm 0,2^\circ$).

Технические гидропероксиды трет-бутила и кумила очищали переводом в натровые соли, дальнейшим восстановлением в водных растворах двуоксидом углерода, осушкой в эфирных растворах и фракционированием при пониженном давлении. Сохранение основного вещества по данным элементного анализа составляло 99,8–100%.

Технические PCl_3 , POCl_3 и SbCl_3 очищали многократной ректификацией при пониженном давлении. Этилацетат и *n*-нонан — согласно методике [3].

Мономеры очищали вакуумной ректификацией. Чистоту контролировали хроматографически.

Исследование кинетики полимеризации проводили дилатометрически, а кинетику взаимодействия PCl_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ — в стеклянном реакторе в атмосфере сухого очищенного аргона.

Таблица 1

**Полимеризация виниловых мономеров в массе, инициированная
системой $\text{PCl}_3 - \text{R'OOH}$
($[\text{PCl}_3]_0 = 0,03$, $[\text{R'OOH}]_0 = 0,1$ моль/л; вакуум)**

R'OOH	Мономер	T, K	Время полимеризации, ч	Конверсия *, %
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	MMA	293	12	Блок
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	Стирол	313	16	Блок
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	Винилхлорид	293	9	48
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	MMA	293	24	Блок
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	Винилхлорид	293	24	Блок

* Содержание остаточного мономера в блоках ПММА и ПС по окончании полимеризации составляло 5—7%, а после прогревания блоков при 120° — 0,5—1,0%.

Таблица 2

**Сополимеризация MMA со стиролом, инициированная системой $\text{PCl}_3 - \text{R'OOH}$
($[\text{R'OOH}]_0 = [\text{PCl}_3]_0 = 0,1$ моль/л; 303 K)**

R'OOH	Состав исходной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %	
	MMA	стирол	MMA	стирол
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	30	70	36,5	63,5
	50	50	53,0	47,0
	70	30	67,1	32,9
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$	30	70	36,0	64,0
	50	50	52,4	47,6
	70	30	66,8	33,2

Полимеризация виниловых мономеров в присутствии системы $\text{PCl}_3 - \text{R'OOH}$ протекает в интервале температур 273—333 K со значительными скоростями как в массе, так и в углеводородных растворителях.

В табл. 1 представлены условия полимеризации виниловых мономеров в массе в присутствии системы $\text{PCl}_3 - \text{R'OOH}$. Методом сополимеризации MMA со стиролом установлен радикальный механизм полимеризации виниловых мономеров на системах $\text{PCl}_3 - \text{R'OOH}$.

Как следует из табл. 2, состав сополимера MMA со стиролом, синтезированного на системах $\text{PCl}_3 - \text{R'OOH}$, близок к составу исходной мономерной смеси, что хорошо согласуется с литературными данными для свободнорадикальной полимеризации [4]. Значения констант сополимеризации r_1 и r_2 для сополимеризации MMA со стиролом ($0,60 \pm 0,02$ и $0,49 \pm 0,02$) близки к таковым для пероксида бензоила (0,46 и 0,50 соответственно).

Кинетические закономерности полимеризации виниловых мономеров на системе PCl_3 — органический гидропероксид исследованы на примере MMA. Температурная зависимость скорости полимеризации удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса (рис. 1). Энергия активации брутто-процесса E_a полимеризации составила 62 ± 6 кДж/моль. Для MMA $E_p - 1/2E_a = 17,0$ кДж/моль. Достаточно низкие значения E_a и E_p (90 ± 6 кДж/моль) дают возможность проводить полимеризацию с высокими скоростями при низких температурах.

Кинетическими исследованиями установлено, что кислород воздуха не оказывает ингибирующего действия на полимеризацию виниловых мономеров, инициированную системой $\text{PCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$. Характерные кинетические кривые полимеризации MMA представлены на рис. 2. Мак-

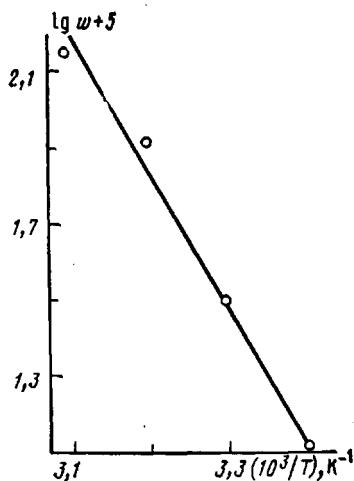


Рис. 1

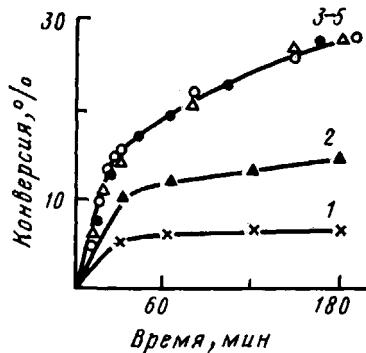


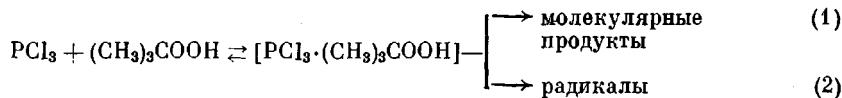
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg w - 1/T$ для полимеризации метилметакрилата на системе $\text{PCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$. $[\text{PCl}_3]_0 = 0,017$, $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_0 = 0,050$ моль/л

Рис. 2. Зависимость степени превращения метилметакрилата при разных соотношениях $\text{PCl}_3 : (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ в присутствии кислорода воздуха. $[\text{PCl}_3]_0 = 0,1$ моль/л = const, $T = 303$ К. $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_0 = 0,03$ (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,1 (4), 0,2 моль/л (5). 4 — полимеризация в вакуумированной системе

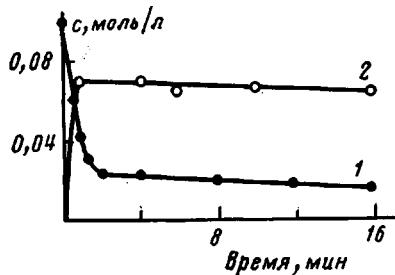
симальная начальная скорость полимеризации наблюдается при эквимольном соотношении компонентов инициирующей системы (рис. 2). Установленный результат дал основание для предположения, что в стадии инициирования участвует интермедиат, образующийся из молекулы PCl_3 и молекулы $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$.

Ранее нами показано [5], что системы хлорид непереходного элемента III и IV групп периодической системы $(\text{ЭCl}_n) - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ также являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации MMA и других виниловых мономеров. Взаимодействие ЭCl_n с $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ в среде винилового мономера протекает с образованием промежуточного комплекса состава $\text{ЭCl}_n \cdot (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ (можно ожидать также образование комплексов $\text{ЭCl}_n \cdot (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ -мономер [6]), и последующим превращением его параллельно по гетеролитическому и гомолитическому механизмам. Последний маршрут представляет канал генерирования радикалов, инициирующих полимеризацию виниловых мономеров. По аналогии и без учета эффекта среды взаимодействие PCl_3 с $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ можно представить в виде следующей формальной схемы:

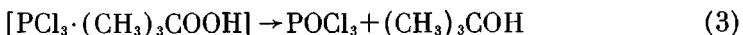


В работе изучены продукты взаимодействия PCl_3 с $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ и $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ в этилацетате как насыщенном аналоге MMA. Основными продуктами идентифицированы соответствующие спирты и кетоны, а также метан, хлористый водород и хлорокись фосфора (табл. 3). Кинетические кривые, отражающие изменение содержания гидропероксида и хлорокиси фосфора в реакционной смеси по ходу реакции (рис. 3), весьма характерны и свидетельствуют о наличии двух макростадий процесса. Первая макростадия — окисление PCl_3 до POCl_3 (практически количественное соответствие расходуемого $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ и накапливающейся POCl_3), и вторая макростадия — адекватное расходование $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$

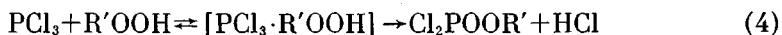
Рис. 3. Кинетика взаимодействия PCl_3 с $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ в этилацетате при 293 К. $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_0 = 0,1$ моль/л, $[\text{PCl}_3]_0 = 0,09$ моль/л.
1 — расход $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$,
2 — накопление и расход POCl_3



и POCl_3 . Первую макростадию естественно представить реакцией



Известно, что соединение трехвалентных элементов группы V периодической системы R_3E (R — алкил, арил, аралкил или галоид) взаимодействует с органическими гидропероксидами не только по реакции (3), но и с образованием соответствующего элементоорганического пероксида



Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что в нашем случае вклады реакций (3) и (4) составляют 80 и 20%.

Согласно литературным данным [7], образование соответствующих кетонов происходит в результате гетеролитического превращения $\text{ECI}_n \cdot R'\text{OOH}$ или $\text{Cl}_2\text{EOOR}'$. Вместе с тем элементоорганические пероксиды типа $\text{Cl}_2\text{POOR}'$ могут также распадаться по свободнорадикальному механизму [8], т. е. генерировать цепь-ведущие радикалы.

Представляло значительный интерес исследование реакции Cl_3PO с гидропероксидами, так как экспериментально было показано, что глубина и скорость превращения исследуемых мономеров в полимерные продукты зависят от соотношения $\text{PCl}_3 : R'\text{OOH}$ (табл. 4, рис. 2). Из табл. 4 следует, что глубина превращения MMA в ПММА возрастает при увели-

Таблица 3

Состав и выход продуктов взаимодействия PCl_3 с $R'\text{OOH}$ в этилацетате
($[\text{PCl}_3]_0 = [\text{R}'\text{OOH}]_0 = 0,1$ моль/л; 293 К)

$R'\text{OOH}$	Продукты, моль/моль исходный $R'\text{OOH}$				
	хлористый водород	хлорокись фосфора	трет-бутанол, диметил-фенил-карбинол	ацетон, ацетофенон	метан
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$	0,25	0,70	0,82	0,12	0,14
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	0,20	0,72	0,74	0,11	0,14

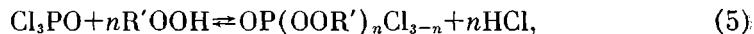
Таблица 4

Сравнительные данные по глубинам превращения MMA в ПММА
(Полимеризация в массе, инициированная системой $\text{PCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$;
 $[\text{PCl}_3]_0 = 0,33$ моль/л; 293 К; время полимеризации 12 ч)

$[\text{R}'\text{OOH}]_0$, моль/л	Мольное соотношение хлорид : гидропероксид	Конверсия, %	$[\text{R}'\text{OOH}]_0$, моль/л	Мольное соотношение хлорид : гидропероксид	Конверсия, %
0,01	1 : 0,3	15	0,09	1 : 3	»
0,03	1 : 1	50	0,12	1 : 4	»
0,06	1 : 2	Блок			

чении мольного соотношения $(\text{CH}_3)_3\text{COOH} : \text{PCl}_3$. Следовательно, для проведения полимеризации MMA в массе до глубоких конверсий необходимо использовать системы, в которых мольное соотношение гидропероксид : хлорид ≥ 2 . В этом случае глубокое превращение мономера в полимер связано с реакцией Cl_3PO с избытком гидропероксида.

Взаимодействие Cl_3PO с $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ исследовали в *n*-нонане методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах эквимольных смесей POCl_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ в *n*-нонане наряду с валентными колебаниями ОН-группы в области 3500 см^{-1} обнаружены полосы валентных колебаний связей P=O (1260 см^{-1}), $-\text{P}-\text{O}-$ (1190 см^{-1}) и $-\text{O}-\text{O}-$ (830 см^{-1}). Спектральные данные, а также присутствие в продуктах реакции хлористого водорода свидетельствуют о том, что POCl_3 реагирует с гидропероксидом третибутила по суммарному уравнению



где $n = 1-3$.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что в системе $\text{PCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH} - \text{MMA}$ первая макростадия расхода $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ (совокупность реакций (1) – (3)) сопряжена с интенсивным инициированием полимеризации MMA за счет гомолитического разложения как $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ в комплексе $\text{PCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$, так и $\text{Cl}_2\text{POOC}(\text{CH}_3)_3$. Вторая макростадия процесса расходования $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ связана с реализацией реакции (5) и последующим разложением перекисных продуктов $\text{OP(OOR')}_n\text{Cl}_{3-n}$. В условиях проведенных опытов инициирующая способность $\text{OP(OOR')}_n\text{Cl}_{3-n}$ значительно ниже, что обуславливает самоторможение процесса полимеризации (рис. 2).

Таким образом, в системе $\text{PCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH} - \text{MMA}$ инициирование полимеризации осуществляется как в результате гомолитического превращения $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ в комплексе $\text{PCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ (реакция (2)), так и в результате гомолитического распада пероксидных продуктов $\text{Cl}_2\text{POOC}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{OP}[\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]_n\text{Cl}_{3-n}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Пронченко В. Н., Кудрявцев Л. Ф. А. с. 1087529 СССР // Б. И. 1984. № 15. С. 88.
2. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Каткова М. А., Мазанова Л. М. // Тез. докл. VIII–IX Всесоюз. конф. по химии орган. пероксидов. Л., 1985. С. 117.
3. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. // Органические растворители. М., 1958. 518 с.
4. Багдасарьян Х. С. // Теория радикальной полимеризации. М., 1972. 240 с.
5. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Цветков В. Г. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 20. № 2. С. 475.
6. Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 646.
7. Разуваев Г. А., Карташова Н. А. // Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. № 6. С. 993.
8. Александров Ю. А. // Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М., 1978. 278 с.

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

Поступила в редакцию
27.01.89