

лена за счет потери сопряжения между гетероциклом и непредельной группой, что способствует деструктивным превращениям.

Таким образом, кинетические параметры полимеризации 1-(мет)-акрилоилазолов отвечают закономерностям радикальной полимеризации мономеров винилового ряда и указывают на большую способность к полимеризации акрилоильных производных бензтриазола и бензимидазола по сравнению с их метакрилоильными производными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hartmann M., Baner H.-J., Frizsche A., Wermann K. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 8. С. 1611.
2. Xi F., Bassett W., Vogl O. // Polymer Bull. 1984. V. 11. № 4. P. 329.
3. Шаталов Г. В. Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами. Воронеж, 1984. 176 с.
4. Ferruti P., Cottica J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2453.
5. Позина Е. Н., Шаталов Г. В., Михантьев Б. И., Воищева О. В., Артемов В. М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. № 4. С. 570.
6. Хусейнов К., Шаталов Г. В., Михантьев Б. И., Кимсанов Б. Х. // Докл. АН ТаджССР. 1976. Т. 19. № 11. С. 47.
7. Хусейнов К., Шаталов Г. В. // Докл. АН ТаджССР. 1988. Т. 31. № 1. С. 40.
8. Гридчин С. А., Лачинов М. Б., Кисин А. В., Шаталов Г. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2191.
9. Шаталов Г. В., Позина Е. Н., Михантьев Б. И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 3. С. 386.
10. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 270 с.
11. Bamford C. H., Schofield E. // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 1. P. 4.
12. Скушников А. И., Домнина Е. С., Соловьева Э. Д., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 903.
13. Общая органическая химия. Т. 8/Под ред. Кочеткова Н. К. М., 1985. С. 468.
14. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 135.

Воронежский госуниверситет  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
14.12.90

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. В. Е. Лелеков, А. Н. Шмелева, Е. Г. Хабужева,  
Ю. А. Александров, Т. Г. Бирюкова

### ИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ ОКСИХЛОРИД ФОСФОРА — ГИДРОПЕРОКСИД *трет*-БУТИЛА В РЕАКЦИИ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Исследована кинетика гомо- и сополимеризации метилметакрилата, бутилметакрилата, трибутилоловометакрилата и стирола в присутствии иницирующей системы оксихлорид фосфора — гидропероксид *трет*-бутила. Определены величины энергий активации брутто-процесса полимеризации и порядок реакции по компонентам иницирующей смеси. Показана возможность синтеза низкомолекулярных сополимеров трибутилоловометакрилата и бутилметакрилата.

Ранее нами было показано, что композиции на основе хлоридов непереходных элементов III—VI групп периодической системы и органических гидропероксидов являются эффективными инициаторами полимеризации виниловых мономеров [1, 2]. Полимеризация метилметакрилата (ММА) и винилхлорида на данных системах протекает со значительными скоростями в интервале температур 273—373 К и в ряде случаев

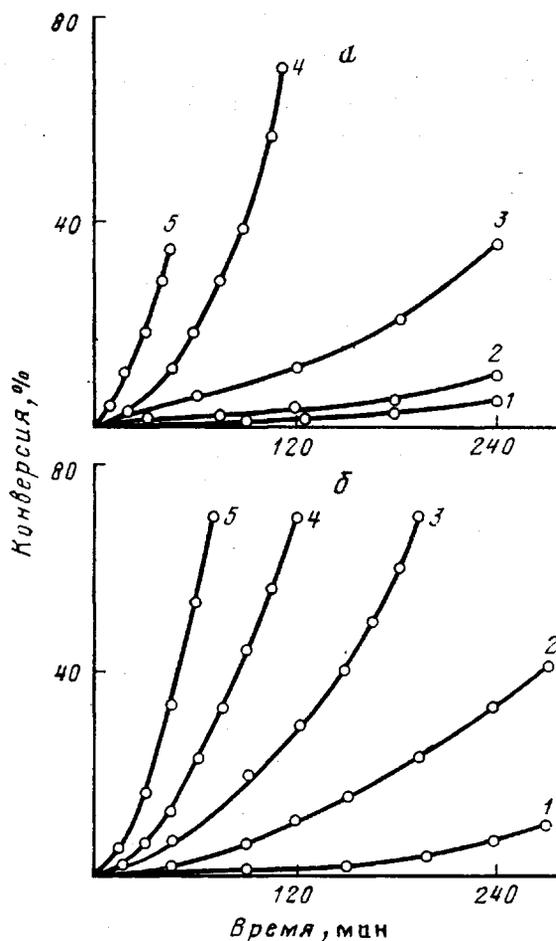


Рис. 1. Полимеризация в массе метил- (а) и бутилметакрилата (б). Иницирующая система  $\text{POCl}_3$ - $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ .  $[\text{POCl}_3]_0=0,017$ ;  $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_0=0,050$  моль/л;  $T=303$  (1), 313 (2), 323 (3), 333 (4) и 343 К (5)

приводит к образованию полимеров с улучшенными физико-химическими свойствами [3, 4]. При иницировании полимеризации системами треххлористый фосфор — органический гидропероксид основным продуктом превращения хлорида в среде мономеров является оксихлорид фосфора. Были получены свидетельства участия оксихлорида в реакциях генерирования радикалов [5]. В настоящей работе система оксихлорид фосфора — органический гидропероксид исследована более подробно, показана ее высокая эффективность иницирования гомо- и сополимеризации ММА, бутилметакрилата (БМА), трибутилоловометакрилата (ТБОМ), стирола, а также изучен механизм совокупности реакций иницирования.

ММА, ТБОМ, БМА и стирол очищали вакуумной ректификацией. Чистота мономеров по данным газохроматографического анализа составляла 99,5–99,8%. Гидропероксид *трет*-бутила очищали переводом в натриевую соль, дальнейшим восстановлением в водных растворах диоксидом углерода, осушкой в эфирных растворах и фракционированием при пониженном давлении. Содержание основного вещества по данным иодометрического анализа при этом составляло около 100%.

Технический оксихлорид фосфора очищали ректификацией в атмосфере сухого аргона, бутилацетат и *n*-нонан — по методике [6].

Таблица 1

Кинетические и активационные параметры полимеризации ММА и БМА в массе, инициированной системой  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  ( $[\text{POCl}_3]_0 = 0,017$ ;  $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_0 = 0,050$  моль/л)

Мономер	Температура, К	Начальная скорость ммоль/л·с	$E_a$ , кДж/моль	$\lg A$	Мономер	Температура, К	Начальная скорость ммоль/л·с	$E_a$ , кДж/моль	$\lg A$
ММА	303	0,6	$64 \pm 4$	$5,7 \pm 0,6$	БМА	303	0,8	$47 \pm 2$	$3,1 \pm 0,3$
	313	0,9				313	1,9		
	323	2,1				323	4,6		
	333	5,0				333	6,0		
	343	9,0				343	9,3		

Таблица 2

Сополимеризация метакриловых мономеров, инициированная системой  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  ( $[\text{POCl}_3]_0 = 0,017$ ;  $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_0 = 0,050$  моль/л; 323 К)

Состав исходной мономерной смеси, мол.%		Конверсия, %	Состав сополимера		Состав исходной мономерной смеси, мол.%		Конверсия, %	Состав сополимера	
ММА	стирол		ММА	стирол	БМА	ТБОМ		БМА	ТБОМ
30	40	4,8	35,5	64,5	20	80	5,0	21,6	79,4
50	50	5,2	51,0	49,0	40	60	4,7	42,8	57,2
70	30	6,4	66,4	33,6	60	40	6,2	61,1	38,9
					80	20	5,4	80,9	19,1

Кинетику гомо- и сополимеризации в массе и в растворе в присутствии кислорода воздуха изучали dilatометрическим и весовым методом.

Сополимер БМА и БОМ очищали трехкратным переосаждением из *n*-нонана (бутилацетата) метанолом и сушили вакуумированием до постоянной массы. Молекулярную массу сополимеров рассчитывали из данных вискозиметрии по уравнению  $[\eta] = 0,96 \cdot 10^5 [\text{MM}]^\alpha$ ; коэффициенты  $K$  и  $\alpha$  определяли осмометрическим методом. Состав сополимеров ММА – стирол и ММА – ТБОМ находили по данным элементного анализа. Расчет кинетических и активационных параметров полимеризации проводили на микроЭВМ «Электроника ДЗ-28» с использованием стандартных программ [7].

Характер полимеризации ММА и БМА в массе на системе  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  иллюстрирует рис. 1. Процессы протекают с относительно высокими скоростями при 303–343 К. Установлено, что при исследованных концентрациях инициирующей системы кислород воздуха, растворенный в мономерах, практически не оказывает ингибирующего влияния.

Кинетические и активационные параметры полимеризации ММА и БМА в массе в присутствии инициирующей системы  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  приведены в табл. 1. Следует отметить, что величина энергии активации  $E_a$  брутто-процесса полимеризации ТБОМ в массе в сопоставимых условиях равна  $62 \pm 5$  кДж/моль.

Радикальный характер полимеризации показан методом сополимеризации ММА со стиролом и БМА с ТБОМ. Составы сополимеров (табл. 2) оказались близки к составу исходных мономерных смесей, что характерно для свободнорадикальной сополимеризации [8].

Для определения состава интермедиата, ответственного за инициирование полимеризации исследуемых мономеров на системе  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ , определен порядок реакции по каждому компоненту инициирующей смеси при различных температурах. Исследование проводили на примере ММА. На рис. 2 представлена зависимость логарифма началь-

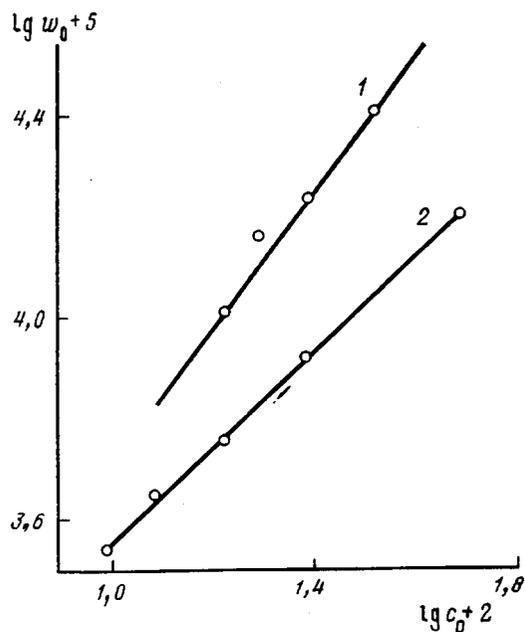


Рис. 2. Зависимость  $\lg w_0 - \lg c_0$  для полимеризации метилметакрилата, инициированной системой  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  при 313 К. 1 -  $[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_0 = 0,050$  моль/л = const; 2 -  $[\text{POCl}_3]_0 = 0,017$  моль/л = const

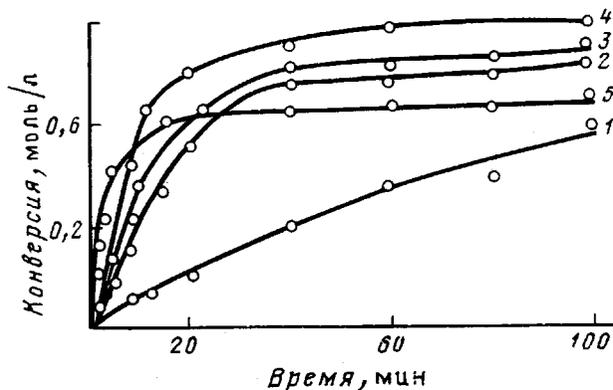
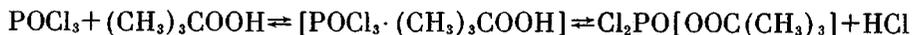


Рис. 3. Кинетические кривые сополимеризации *трет*-бутилметакрилата с бутилметакрилатом в *n*-нонано при 298 К и  $[\text{POCl}_3] : [(\text{CH}_3)_3\text{COOH}] = 1$ . Концентрация инициирующей системы 0,025 (1); 0,050 (2); 0,075 (3); 0,1 (4) и 0,2 моль/л (5)

ной скорости — логарифм концентрации для каждого компонента инициирующей смеси. Как оказалось, порядок реакции полимеризации по  $\text{POCl}_3$  (0,94) и по  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  (1,14) близок к единице. Установленный результат указывает, что в стадии инициирования участвует интермедиат, образующийся из молекулы  $\text{POCl}_3$  и молекулы  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ . Этим продуктом является дихлор(*трет*-бутилперокси)фосфат  $\text{Cl}_2\text{PO}[\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]$ , образующийся в полимеризующейся среде по реакции обмена между компонентами инициирующей смеси [5]



Учитывая высокую инициирующую способность, представляло интерес использовать систему  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  для синтеза олигомеров ТБОМ

**Сополимеризация БМА с ТБОМ в присутствии системы  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$   
в *n*-нонана и бутилацетате при 298 К**

$[\text{POCl}_3]_0$	$[(\text{CH}_3)_3\text{COOH}]_0$	Началь- ная ско- рость $w_0 \cdot 10^4$ , моль/л·с	Конвер- сия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	Началь- ная ско- рость $w_0 \cdot 10^4$ , ммоль/л·с	Конвер- сия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$
моль/л		<i>n</i> -нонан			бутилацетат		
0,005	0,005	0,035	36,3	—	0,68	40,1	—
0,01	0,01	0,088	40,4	—	1,50	39,1	—
0,025	0,025	1,06	67,7	75	3,30	66,8	62
0,05	0,05	2,32	88,1	18	5,05	89,0	12
0,075	0,075	2,97	90,3	16	6,35	92,1	10
0,10	0,10	3,55	95,2	10	7,31	97,2	8
0,20	0,20	8,70	90,0	8	10,48	94,8	6

с БМА с целью получения биоцидных присадок к композиционным, в частности лакокрасочным, материалам [9]. Сополимеризацию ТБОМ с БМА проводили при 298 К в растворах *n*-нонана и бутилацетата с добавкой 10 мас. % *m*-ксилола в качестве агента передачи цепи [8]. Концентрация мономеров в полимеризационной смеси составляла 0,65 моль/л, соотношение БМА : ТБОМ и  $\text{POCl}_3 : (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  — равномольное.

На рис. 3 представлены характерные кинетические кривые сополимеризации ТБОМ с БМА в *n*-нонана, а в табл. 3 — некоторые количественные характеристики сополимеризации и сополимеров.

Из табл. 3 следует, что сополимеризация БМА с ТБОМ протекает в «мягких» условиях. Максимальные скорости сополимеризации и степень конверсии в сочетании с низкой молекулярной массой сополимера наблюдаются в области концентраций иницирующей системы выше 0,05 моль/л. В общем случае концентрация иницирующей смеси заметно влияет на молекулярную массу образующегося сополимера, что обусловлено активной конкуренцией реакции обрыва полимерных цепей на системе  $\text{POCl}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  и *m*-ксилоле.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Пронченко В. Н., Кудрявцев Л. Ф. А. с. 1087529 СССР // В. И. 1984. № 15. С. 88.
2. Александров Ю. А., Семчиков Ю. Д., Лелеков В. Е., Мазанова Л. М., Макин Г. И., Соколова В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 687.
3. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Мазанова Л. М., Каткова М. А., Траченко В. И. // Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горький, 1987. С. 26.
4. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Хабuzова Е. Г., Бирюкова Т. Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 75.
5. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Мазанова Л. М., Семчиков Ю. Д., Хабuzова Е. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 19. С. 902.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тупс Э. Органические растворители. М., 1958. 518 с.
7. Джонсон К. Д. Численные методы в химии. М., 1983. 603 с.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1972. 240 с.
9. Забогин К. П., Шмелева А. Н., Мязова Е. Ю., Куракина Л. К. // Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горький, 1983. С. 18.

Научно-исследовательский  
институт химии при Горьковском  
государственном университете

Поступила в редакцию  
14.12.90