

УДК 541(64+515):542.952:547.241

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

© 1999 г. Ю. И. Пузин*, Е. М. Чайникова**, Г. В. Леплянин**

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062 Уфа, ул. Космонавтов, 1

**Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 9

Поступила в редакцию 24.11.97 г.
Принята в печать 17.09.98 г.

Исследована полимеризация метилметакрилата в присутствии Р-Н-кислот (пирокатехингидроспирофосфоран, 2,3-бутандиолгидроспирофосфоран), а также этилен-бис-тио(1,3,2-фосфотиолан). Выяснено, что соединения фосфора участвуют в окислительно-восстановительном инициировании полимеризации, но активность фосфорсодержащих окислительно-восстановительных инициирующих систем гораздо ниже, чем азот- и серосодержащих. Показано, что особенности полимеризации, инициированной пероксидами, в присутствии этилен-бис-тио(1,3,2-фосфотиолан)а связаны со строением его молекулы, в которой атом фосфора экранирован тремя связанными с ним атомами серы. При этом для формирования инициирующих систем с участием этого соединения определяющим фактором является присутствие в молекуле атомов серы, а не фосфора.

Данные по использованию фосфорсодержащих органических соединений в качестве компонентов инициирующих систем радикальной полимеризации практически отсутствуют. Есть лишь сведения, что фосфины и фосфиты ингибируют полимеризацию, инициированную пероксидом бензоила вследствие взаимодействия как с растущими макрорадикалами, так и с инициатором, в результате чего образуются неактивные в инициировании продукты [1].

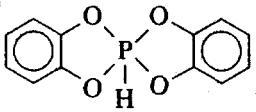
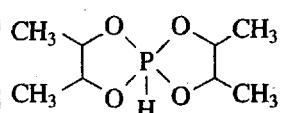
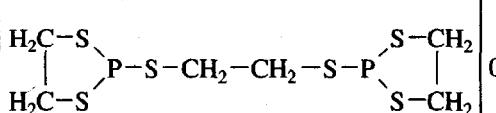
В работах [1–4] изучалась реакция пероксидов с фосфинами и фосфитами. Оказалось, что в мягких условиях (0°C и ниже) эта реакция приводит к соответствующим производным, содержащим фосфорильную группу. Реакция гидроксида *трет*-бутила с фосфитами протекает через промежуточное образование ион-радикального комплекса, который неустойчив в нейтральной среде и превращается в радикальную пару. Очень малая доля выхода радикалов в объем (10^{-4} – 10^{-3}) объясняется их быстрым взаимодействием в клетке растворителя. Методом ЭПР-спектроскопии удалось обнаружить радикалы, образующиеся в заметных концентрациях при реакции фосфитов с пероксидами в кислой среде [5]. Если использовать стирол в качестве акцептора свободных радикалов, то выход ра-

дикалов в объем на порядок выше по сравнению с выходом радикалов в бензоле [5].

Таким образом, имеющиеся работы базируются на использовании окислительно-восстановительного взаимодействия пероксида с соединениями фосфора, выступающими в качестве окисляющегося реагента. Нами показано, что, если в молекуле имеются слабые связи C–H и N–H, и, следовательно, подвижные атомы водорода, то она может выступать в качестве восстановителя в инициирующей системе [6]. В этом отношении фосфорсодержащие соединения, наряду с азотсодержащими, представляют интерес при поиске новых окислительно-восстановительных систем, пригодных для инициирования радикальной полимеризации в неводных средах.

Объектами исследований, представленных в настоящей работе, служили пирокатехингидроспирофосфоран (ПСФ), 2,3-бутандиолгидроспирофосфоран (БСФ) и этилен-бис-тио(1,3,2-фосфотиолан) (ЭФТ). В случае последнего соединения можно также ожидать, что наличие атомов серы и фосфора позволит повысить эффективность взаимодействия ЭФТ с инициатором.

Таблица 1. Значения констант передачи цепи на соединения фосфора при полимеризации MMA

Соединение	Формула	k_z/k_p
ПСФ		0.30
БСФ		0.02
ЭФТ		0.14

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали от стабилизатора встряхиванием с 5–10%-ным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl_2 и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с температурой кипения 42°C при 100 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1.4130$, $d_4^{20} = 0.936$. Пероксид бензоила и ДАК многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Пероксид бензоила имел $T_{\text{пл}} = 108^\circ\text{C}$ (с разложением), ДАК – $T_{\text{пл}} = 103^\circ\text{C}$ (с разложением). ЭФТ синтезировали по методике [7], перекристаллизовывали из бензола, $T_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$. Гидроспирофосфораны получали и очищали по методике [8].

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом [9]. Полимеризацию проводили в термостате, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Характеристическую вязкость бензольных растворов ПММА с целью определения средней

степени полимеризации \bar{P}_n измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 25°C. Для этого использовали образцы полимера, полученного при 5%-ной конверсии, которые дважды пересаждали из бензольных растворов в гексан, сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. ММ полимеров рассчитывали из соотношения $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 0.94 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.76$. Константы передачи цепи k_z/k_p на введенные добавки определяли по уменьшению средней степени полимеризации в их присутствии, исходя из наклона прямых, в соответствии с уравнением Майо

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_{n_0}} + \frac{k_z}{k_p} \frac{[Z]}{[M]},$$

где \bar{P}_n и \bar{P}_{n_0} – средние степени полимеризации в присутствии и в отсутствие добавки соответственно; $[Z]$ и $[M]$ – концентрации добавки и мономера.

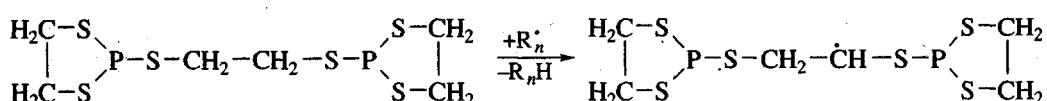
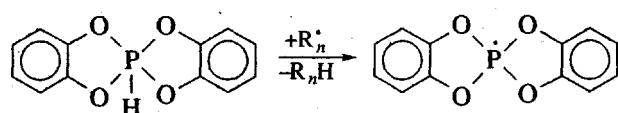
Деструкцию полимеров с целью оценки изменения характера концевых групп макромолекул изучали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе и в аргоне. Скорость нагревания образца составляла 5 град/мин, навеска 50 мг.

Спектры ПМР регистрировали на приборе “Tesla BS-497”, рабочая частота 100 МГц, внутренний стандарт ТМС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оказалось, что соединения фосфора, практически не влияя на начальную скорость полимеризации, снижают \bar{P}_n при использовании ДАК в качестве инициатора.

Полученные значения констант передачи цепи приведены в табл. 1. Передача цепи происходит, вероятно, за счет отрыва подвижного атома водорода, как это показано ниже для ПСФ и ЭФТ:



Если в качестве инициатора использован пероксид бензоила, то присутствие БСФ и ПСФ в мономере приводит к ингибиции полимеризации (рис. 1). БСФ снижает скорость на стадии гель-эффекта, выступая как передатчик цепи; ПСФ ингибирует процесс на всем его протяжении, причем \bar{P}_n уменьшается. Это указывает на взаимодействие ПСФ с пероксидом бензоила. Одновременное снижение w_0 и \bar{P}_n возможно в том случае, если в системе появляются новые инициирующие частицы, образующиеся в ходе взаимодействия добавки и инициатора и более эффективные при инициировании, чем радикалы из инициатора [10, 11].

Реакция органических соединений фосфора (3+) с пероксидами чаще всего протекает как окисление атома фосфора, в результате расходуется основная часть пероксида, что приводит к ингибиции полимеризации. Молекула ЭФТ содержит в своем составе два вида гетероатомов — серу и фосфор. Представляло интерес выяснить, каким образом подобное сочетание повлияет на закономерности полимеризации, инициируемой системами на основе ЭФТ. Метиленовые группы в его молекуле практически эквивалентны [7] и в равной мере могут участвовать во взаимодействии с инициаторами при формировании окисительно-восстановительной системы.

Оказалось, что если в качестве инициатора выступает ДАК, то ЭФТ не влияет на w_0 при полимеризации MMA, снижая среднюю степень полимеризации полимера. Это свидетельствует о том, что в данном случае роль ЭФТ заключается в передаче цепи (табл. 1).

В случае использования в качестве инициатора пероксида бензоила зависимость начальной скорости полимеризации MMA от концентрации ЭФТ в исходной смеси имеет сложный характер (рис. 2). При введении в систему ЭФТ значение w_0 сначала увеличивается, достигает максимума в области соотношения $[\text{ЭФТ}]_0 : [\text{пероксид бензоила}]_0 = 1$, затем падает, становится минимальной при $[\text{ЭФТ}]_0 : [\text{пероксид бензоила}]_0 = 1.5$, после чего опять возрастает. В интервале соотношений $[\text{ЭФТ}]_0 : [\text{пероксид бензоила}]_0 = (0.25-1.5) w_0$ и \bar{P}_n меняются симбатно. При $[\text{ЭФТ}]_0 > 1.5 \times 10^{-3}$ моль/л ($[\text{пероксид бензоила}]_0 = 10^{-3}$ моль/л) w_0 возрастает, а \bar{P}_n остается постоянной. Вероятно, первоначальное снижение \bar{P}_n указывает на увеличение числа центров, ведущих полимеризацию, что подтверждается ростом w_0 . Следовательно, при-

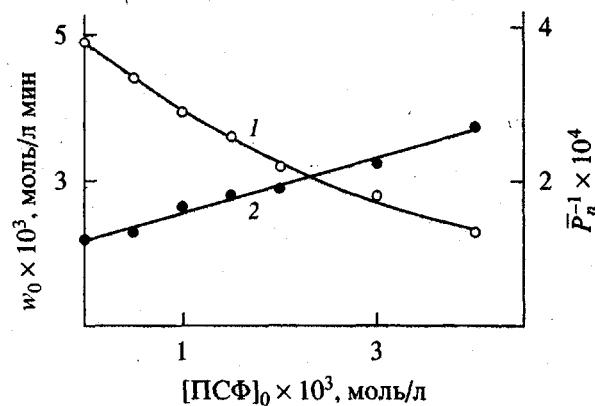


Рис. 1. Зависимости начальной скорости w_0 (1) и обратной степени полимеризации (2) ПММА, полученного при 60°C в присутствии ПСФ. [Пероксид бензоила]₀ = 2 × 10⁻³ моль/л.

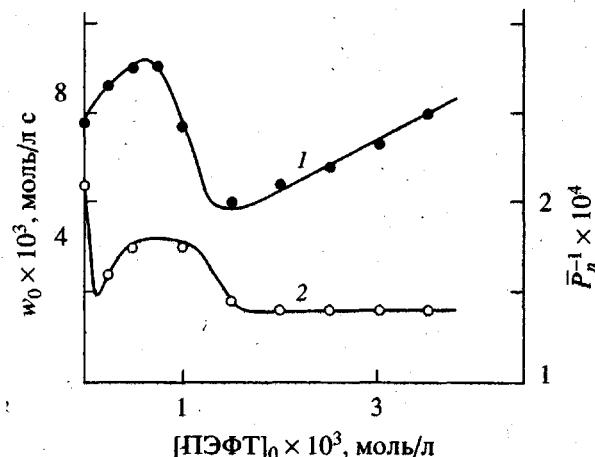


Рис. 2. Зависимости начальной скорости (1) и обратной степени полимеризации (2) ПММА, полученного при 60°C в присутствии ЭФТ. [Пероксид бензоила]₀ = 1 × 10⁻³ моль/л.

существие ЭФТ приводит к образованию новых активных центров, имеющих более высокую эффективность инициирования, чем радикалы, выделяющиеся при распаде пероксида бензоила, т.е. происходит формирование инициирующей системы пероксид бензоила — ЭФТ, возможно, с участием мономера.

Таким образом, при определенных соотношениях ЭФТ не ингибирует полимеризацию, инициированную пероксидами, как другие органические соединения фосфора. Объясняется это, по всей видимости, строением молекулы ЭФТ, в которой фосфор экранирован тремя связанными с ним атомами серы. Зависимости начальной скорости и средней степени полимеризации MMA, инициированной пероксидом бензоила, от [ЭФТ]₀

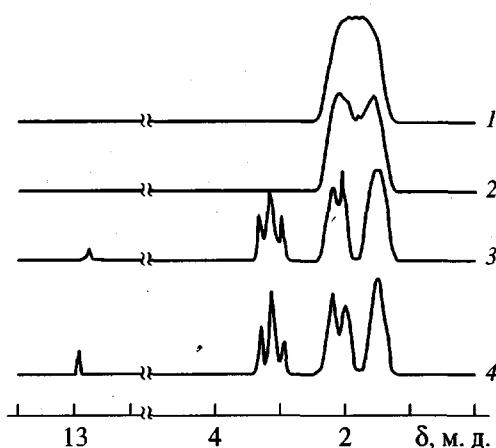


Рис. 3. ПМР-спектры ЭФТ (1) и его смеси с пероксидом бензоила через 20 (2), 60 (3) и 120 мин (4) после смешивания. Растворитель CCl_4 , начальные концентрации реагентов 0.1 моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$.

идентичны аналогичным зависимостям, полученным в присутствии геминальных биссульфидов [6]. Значит, при участии ЭФТ в формировании инициирующих систем определяющим является наличие в его составе атомов серы, а не фосфора.

Изменения сигналов в ПМР-спектрах смеси ЭФТ с пероксидом бензоила приведены на рис. 3. Уже через 20 мин после смешения реагентов мультиплет протонов метиленовых групп делится на две группы сигналов (вероятно, теряется их относительная эквивалентность). Через 1 ч спектр существенно меняется: появляются сигналы в области 11–12 (синглет) и 4–5 м. д. (мультиплет), а мультиплет $-\text{CH}_2$ -протонов окончательно делится на две группы, причем группа в более слабом поле превращается в дублет, т.е. усиливается неэквивалентность двух метиленовых групп. Спустя 2 ч после смешивания реагентов в спектре наблюдается сигнал карбоксильного протона бензойной кислоты (12 м. д.); триплет протона, связанного, видимо, со сложноэфирной группой (3.8–4.4 м. д.); дублет метиленовой группы (2.8–3.4 м. д.) и несколько размытый сигнал групп CH_2 тиолановых циклов (~2.5 м. д.). В ходе взаимодействия затрагиваются метиленовые группы, находящиеся между двумя циклами, а не в тиолановых колыцах. Протон одной из этих групп замещается бензоилоксигруппой. Схема реакции может быть представлена следующим образом:

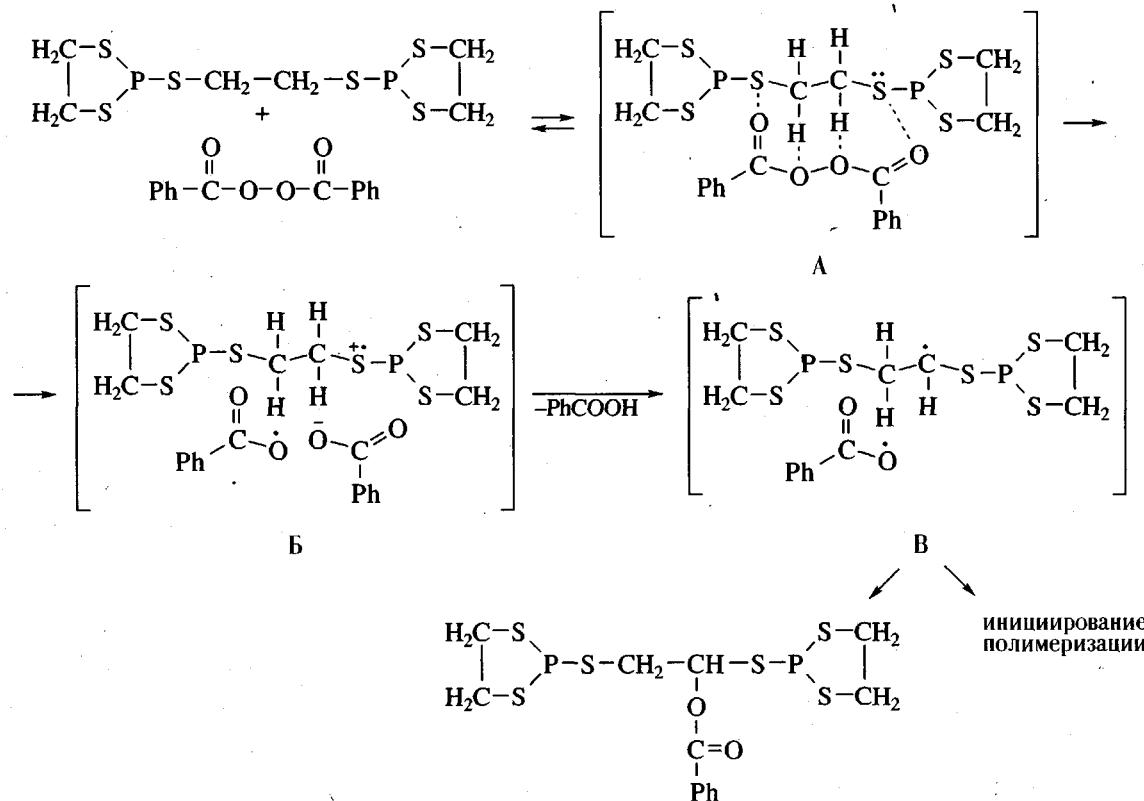


Таблица 2. Термическая стабильность ПММА, полученного в присутствии соединений фосфора

Соединение фосфора	Концентрация соединения фосфора $c \times 10^3$, моль/л	Инициатор	Концентрация инициатора $I \times 10^3$, моль/л	$T_{10\%}$, °C
ЭФТ	0	Пероксид бензоила	1.0	210
	0.25		1.0	330
	0.75		1.0	305
	1.0		1.0	275
	1.5		1.0	285
	2.0		1.0	272
	3.0		1.0	268
	3.5		1.0	272
ЭФТ	0	ДАК	1.0	240
	0.5		1.0	232
	1.0		1.0	257
	2.0		1.0	270
	3.0		1.0	266
	4.0		1.0	269
ПСФ	0	Пероксид бензоила	2.0	220
	0.5		2.0	237
	1.0		2.0	243
	1.5		2.0	245
	2.0		2.0	245
	3.0		2.0	245
	4.0		2.0	246
	0		2.0	276
ПСФ	0.5	ДАК	2.0	280
	1.0		2.0	284
	2.0		2.0	286
	3.0		2.0	287
	4.0		2.0	287

На первой стадии реакции формируется комплекс А, в котором происходит перенос электрона от неподеленной пары атома серы в молекуле ЭФТ на молекулу пероксида. В результате образуется комплекс с переносом заряда (Б). После выделения молекулы бензойной кислоты формируется радикальная пара В, радикалы которой могут либо рекомбинировать, либо инициировать полимеризацию.

Участие соединений фосфора в инициировании полимеризации позволяет вводить его фрагменты в полимерную молекулу, что сказывается на термостабильности полимера. При инициировании полимеризации ДАК в присутствии всех исследованных соединений происходит образование более термостабильного ПММА. Спирофосфораны БСФ и ПСФ, как и ЭФТ, увеличивают температуру 10%-ного разложения ($T_{10\%}$) ПММА (табл. 2). Особенности зависимости $T_{10\%}$ от концентрации ЭФТ обусловлены, видимо, наличием атомов трехвалентного фосфора, а также атомов серы, являющихся, как известно [12], активными антиоксидантами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cadogan J.I.G. // Quart. Rev. 1962. V. 16. P. 208.
2. Horner L., Yurgeleit W. // Ann. 1955. V. 591. P. 138.
3. Laible R.C., Esteve R.M., Morgerum J.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 376.
4. Denney D.B., Greenbaum M.A., Hoffman A.K. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 11. P. 2563.
5. Победимский Д.Г., Бучаченко А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 6. С. 1181.
6. Puzin Yu.I., Leplyanin G.V., Shaul'skii Y.M., Tolstikov G.A. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 6. P. 579.
7. Ахметханова Ф.М., Проскурина М.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Журн. орган. химии. 1987. Т. 57. № 1. С. 234.
8. Anschütz L., Broeker W., Neher R., Ohnheiser A. // Ber. 1943. B. 76. S. 218.
9. Гладышев Г.П., Гибов Е.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
10. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1952.
11. Леплянин Г.В., Рафиков С.Р. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 2. С. 376.
12. Scott G. // Developments in Polymer Stabilization. London; New York: Pergamon Press, 1983. V. 6. P. 29.

Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Phosphorus Compounds

Yu. I. Puzin*, E. M. Chainikova, and G. V. Leplyanin****

* *Ufa Oil Technical State University, ul. Kosmonavtov 1,
Ufa, 450062 Bashkortostan, Russia*

** *Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 69, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

Abstract—Polymerization of methyl methacrylate in the presence of P–H acids, such as bis(pirocatechol)hydrospirophosphorane and bis(2,3-butanediol)hydrospirophosphorane, as well as ethylene-bis[thio(1,3,2-phosphothiolane)], was studied. It was shown that phosphorus compounds are involved in the redox initiation of polymerization, although the activity of phosphorus-containing redox initiating systems is appreciably lower, as compared to nitrogen- and sulfur-containing compounds. It was demonstrated that the peculiarities of peroxide-initiated polymerization in the presence of ethylene-bis[thio(1,3,2-phosphothiolane)] are accounted for by the structure of its molecule, in which a phosphorus atom is shielded by three sulfur atoms attached to this phosphorus. The behavior of initiating systems based on this compound is determined for the most part by the presence of sulfur atoms rather than by phosphorus ones.