

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXVII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИ-*n*-БУТИЛОВОГО
ЭФИРА ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова,
Л. А. Гаврикова*

Ранее нами было показано, что при полимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты по радикальному механизму получаются полимеры небольшого молекулярного веса, порядка 2000—7000 [1,2]. Для выяснения возможности получения полимеров эфиров винилфосфиновой кислоты, обладающих более высоким молекулярным весом, мы попытались использовать такие методы полимеризации, как метод «молекулярных пучков», полимеризацию под высоким давлением, полимеризацию в присутствии дисперсии щелочных металлов. В качестве объекта исследования был выбран ди-*n*-бутиловый эфир винилфосфиновой кислоты, полученный из хлорангидрида винилфосфиновой кислоты и *n*-бутилового спирта по методу, описанному Кабачником и Медведь [3].

Метод «молекулярных пучков» [4] заключается в совместной конденсации на охлажденной поверхности катализатора, мономера и растворителя (если таковой применяется) и последующем оттаивании системы. При оттаивании происходит разрушение кристаллической решетки катализатора, вызывающее энергичную полимеризацию мономера при условии, что система полностью освобождена от кислорода воздуха. На установке, любезно предоставленной нам сотрудниками кафедры высокомолекулярных соединений Московского государственного университета, которым мы выражаем нашу искреннюю благодарность, нами была проведена полимеризация ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты в присутствии металлического магния и безводного хлористого цинка в отсутствие растворителя. По окончании полимеризации полимер растворяли в дихлорэтане, раствор фильтровали, от фильтрата отгоняли растворитель и остаток сушили в вакууме (остаточное давление менее 10^{-3} мм) до постоянного веса. При полимеризации в присутствии металлического магния был получен каучукоподобный полимер с выходом 60%. Удельная вязкость 1%-ного раствора этого полимера в этиловом спирте составляла 0,217, а молекулярный вес, найденный методом светорассеяния, был равен 9500. При полимеризации в присутствии хлористого цинка был получен полимер в виде вязкой жидкости.

Были определены термомеханические свойства полимера ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты, полученного в присутствии магния; термомеханическая кривая, снятая для этого полимера, изображена на рис. 1. На этом же рисунке для сравнения приведена термомеханическая кривая, снятая для полимера ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты, полученного ранее полимеризацией в присутствии перекиси бензоила и обладающего молекулярным весом, равным 1300 (найден эбулиоскопическим методом) [2]. Из рис. 1 видно, что молекулярный вес не оказывает влияния на температуру размягчения полимера ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты; у обоих образцов полимера она

равна -30 — -35° , хотя молекулярные веса этих полимеров различаются в 7 раз. Однако выше температуры размягчения поведение полимера зависит от его молекулярного веса, и если у полимера низкого молекулярного веса при 30° деформация равна 100%, то у полимера более высокого молекулярного веса при той же температуре деформация составляет $\sim 30\%$. Полимер с молекулярным весом 9500 обладает некоторой эластичностью, сохраняющейся и при повышенных температурах.

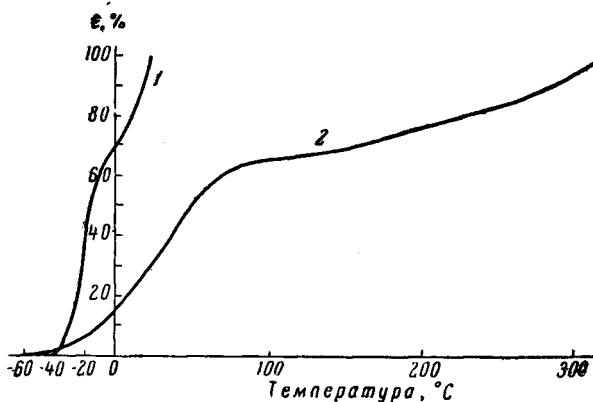


Рис. 1. Термомеханические свойства полимеров ди-n-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты:

1 — полимер получен по радикальному механизму; 2 — полимер получен методом «молекулярных пучков»

Известно, что полимеры, полученные под высоким давлением, обладают большим молекулярным весом по сравнению с полимерами, синтезированными при обычных условиях [5,6]. Нами была проведена полимеризация ди-n-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты под давлением 6000 ат в свинцовых ампулах в атмосфере азота как в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (80° , 10 час), так и в отсутствие инициаторов или катализаторов (100° , 12 час.).

В отсутствие инициатора полимера получено не было, а в присутствии инициатора был получен полимер, представляющий собой вязкую жидкость, подобную получаемой при полимеризации ди-n-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты по радикальному механизму при обычном давлении. Выход полимера 88%, удельная вязкость 1%-ного раствора в спирте при 20° 0,07.

Была проведена полимеризация ди-n-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты под влиянием облучения быстрыми электронами; реакцию проводили в стеклянных ампулах при плотности тока $0,1 \text{ мА}/\text{см}^2$ и дозе облучения $2 \cdot 10^{12} \text{ эв}/\text{см}^2 \text{ сек}$. Мономер, не вступивший в реакцию, удаляли в вакууме (остаточное давление менее 10^{-3} мм). Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что увеличение продолжительности облучения повышает выход полимера, но не оказывает влияния на удельную вязкость 1%-ного раствора полимера в этиловом спирте, которая в этом случае значительно ниже удельной вязкости такого же раствора полимера, полученного методом молекулярных пучков. Полимер представляет собой

Таблица 1

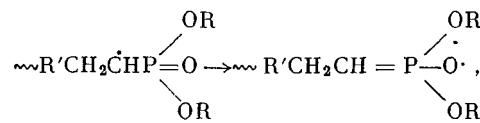
Полимеризация ди-n-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты под действием облучения быстрыми электронами

Продолжительность полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Удельная вязкость 1%-ного раствора в этиловом спирте
10	47	0,039
30	48	0,039
120	75	0,047
240	80	0,043

вязкую жидкость. Облучение быстрыми электронами полимера ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты приводит к образованию трехмерного нерастворимого продукта.

Мы попытались провести полимеризацию ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты в присутствии дисперсии сплава калия с натрием. Полимеризацию проводили в *n*-гептане при 50° в токе азота в течение 6 час.; сразу после прибавления мономера к дисперсии сплава реакционная смесь приобрела темно-красную окраску. По окончании полимеризации раствор фильтровали; осадок, оставшийся на фильтре из пористого стекла, вновь суспендировали в *n*-гептане и суспензию насыщали сухим хлористым водородом для перевода натрия и калия в хлориды. Твердый осадок промывали *n*-гептаном, растворяли в дихлорэтане, отфильтровывали неорганические соли и от фильтрата отгоняли дихлорэтан. Остаток сушили в вакууме до постоянного веса. Выход полимера 43%, удельная вязкость 1%-ного раствора в этиловом спирте 0,039.

Таким образом, ни один из использованных нами методов полимеризации ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты не привел к получению полимера высокого молекулярного веса. Мы полагаем, что обрыв цепи на сравнительно ранней стадии роста цепи связан с наличием в мономере группы P(O)(OR)₂. Можно предполагать, что обрыв цепи может происходить или в результате образования стабильного радикала вследствие внутримолекулярной перегруппировки концевой группы полимерного радикала, образующегося в ходе полимеризации, как это предположили Аркус и Мэтьюс [7]:



или в результате взаимодействия растущего полимерного радикала с группами OR мономера, что также может привести к образованию стабильного радикала и обрыву цепи. Выяснение причин обрыва цепи при полимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты требует постановки специального исследования.

Продолжая начатое ранее [1] исследование сополимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты с другими ненасыщенными соединениями, мы получили сополимеры ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты с хлористым винилом, стиролом и винилацетатом. Полимеризацию проводили эмульсионным методом.

В упоминавшейся выше работе Аркуса и Мэтьюса [7] была изучена сополимеризация диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом с целью определения относительных активностей этих мономеров при сополимеризации. Нами была проведена серия опытов по сополимеризации ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом с целью выяснения влияния соотношения мономеров в исходной смеси на состав и свойства образующихся сополимеров. Результаты, полученные нами при проведении полимеризации при 60° в присутствии 1% мерзолята и 5% персульфата аммония в атмосфере азота (в запаянных ампулах), приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с увеличением продолжительности полимеризации выход сополимера возрастает и достигает 70% при длительности реакции 48–50 час. При такой продолжительности реакции увеличение содержания ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты в исходной смеси мономеров не влияет на выход сополимера и приводит только к повышению содержания фосфора в сополимере. Удельные вязкости 0,5%-ных растворов сополимеров в бензоле невелики и не зависят от продолжительности реакции. Температуры размягчения переосажденных сополимеров, со-

держащих ~3,5% фосфора, практически не отличаются от температуры размягчения полистирола.

Сополимеризация ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом в присутствии 4,5 вес. % трибутилбора в эмульсии при 60°

Таблица 2
Сополимеризация ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Выход сополимера, вес. %	Содержание фосфора в сополимере, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензole при 20°	Температура размягчения, °C
Стирол	Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир винилфосфиновой кислоты					
50,0	50,0	20	30	4,30 ¹	0,027 ²	—
66,0	34,0	43	53	4,54	—	—
66,0	34,0	50	69	4,46	0,09	60
74,6	25,4	48	70	2,97	0,12	—
83,0	17,0	48	70	3,46 ³	0,16	100
87,2	12,8	48	70	3,22 ³	0,14	90

¹ Образуется также фракция, содержащая 9,13% фосфора.

² 0,1%-ного раствора.

³ Сополимер переосажден из раствора в бензole метанолом.

показала, что при постоянном составе исходной смеси мономеров (66 мол. % стирола и 34 мол. % ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты) увеличение продолжительности реакции с 15 до 48 час. не приводит к повышению выхода сополимера, который составляет 50—53%. В то же время наблюдается повышение содержания фосфора с 2,14 до 4,75% при увеличении длительности реакции с 15 до 48 час. Температура размягчения сополимера, полученного эмульсионной полимеризацией в присутствии трибутилбора и содержащего 4,75% фосфора, равна 70°. Этот сополимер имеет молекулярный вес 20 000 (найден методом светорассеяния); удельная вязкость его 0,5%-ного раствора в бензole составляет 0,17.

На рис. 2 представлены термомеханические свойства сополимеров ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом с различным содержанием фосфора. Из этого рисунка видно, что увеличение содержания фосфора в сополимере приводит к понижению температуры размягчения сополимера.

Нами была проведена эмульсионная сополимеризация ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты с хлористым винилом в присутствии персульфата аммония при 60°; реакцию проводили в бомбе из нержавеющей стали емкостью 100 мл. Продолжительность полимеризации составляла 22,5 часа. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что увеличение содержания хлористого винила в исходной смеси мономеров приводит к понижению содержания фосфора в сополимере и практически не влияет на выход сополимера. Удельная

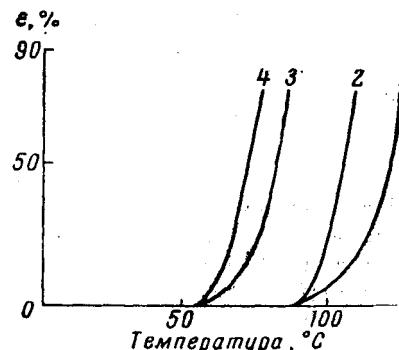


Рис. 2. Термомеханические свойства сополимеров ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты и стирола.

Сополимер содержит фосфора (%): 1 — 4,46; 2 — 3,22; 3 — 4,75; 4 — 2,97

вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в дихлорэтане при этом возрастает, но, судя по ее значениям, сополимеры обладают невысоким молекулярным весом. Сополимеры ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты с хлористым винилом окрашены в коричневый цвет и эластичны.

Таблица 3

Сополимеризация ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты с хлористым винилом

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Выход сополимера, вес. %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в дихлорэтане при 20°	Сополимер содержит, %	
Ди- <i>n</i> -бутилового эфира винилфосфиновой кислоты	Хлористого винила			P	Cl
31,0	69,0	77	0,08	6,43	22,6
23,5	76,5	78	0,11	—	—
19,3	80,7	76	0,15	4,63	31,5

В результате сополимеризации эквимолекулярных количеств ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты и винилацетата при 60° в эмульсии в присутствии 5% персульфата аммония в течение 25 час. был получен сополимер, содержащий 4,16% фосфора. Выход сополимера составлял 40%; удельная вязкость его 2%-ного раствора в этиловом спирте была равна 0,31.

Авторы приносят искреннюю благодарность В. В. Коршаку и А. М. Поляковой за предоставленную возможность проведения полимеризации под высоким давлением, Б. Л. Цетлину за облучение образцов мономера и Г. Л. Слонимскому и его сотрудникам за определение термомеханических свойств полимеров и сополимеров.

Выводы

Изучена полимеризация ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты в различных условиях, получены сополимеры ди-*n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом, хлористым винилом и винилацетатом и определены термомеханические свойства полимеров и сополимеров.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
- Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., 1, 641, 1959.
- М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2142.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.
- Н. Н. Семенов, А. И. Шильников, J. Physik, 38, 738, 1926.
- С. З. Рогинский, А. И. Шильников, ЖРФХО, серия физ., 66, 309, 1928.
- C. Agius, R. J. S. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607.

**CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS, XXVII. POLYMERIZATION
AND COPOLYMERIZATION OF DI-N-BUTYL VINYLPHOSPHINATE****H. S. Kolesnikov, E. F. Rodionova, L. S. Fedorova, L. A. Gavrikova****S u m m a r y**

The polymerization of di-*n*-butyl vinylphosphinate by different methods has been investigated and it has been found that the highest molecular weight compound ($MW = 9500$) is obtained in polymerization by the molecular beam method in the presence of magnesium. The thermomechanical properties of the polymers have been shown to change with increasing molecular weight from 1300 to 9500. Copolymers of di-*n*-butyl vinylphosphinate with styrene have been obtained and the thermomechanical properties of the polymers of various composition have been determined. Copolymers have also been obtained of vinyl chloride and styrene. Polymerization takes place if monomeric di-*n*-butyl vinylphosphinate is irradiated with fast electrons. Radiation by fast electrons of poly-di-*n*-butyl vinylphosphinate leads to the formation of a three-dimensional, insoluble product.