

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1964

УДК 541.64+66.095.26+678.86.18

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

III. КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ*Г. С. Колесников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова*

Кинетика полимеризации производных винилфосфиновой кислоты до сих пор не изучена; ранее двумя из нас была сделана попытка качественного сравнения скоростей полимеризации различных эфиров винилфосфиновой кислоты [1]. В то же время, без проведения кинетических исследований, по нашему мнению, трудно выяснить причину низкой реакционной способности производных винилфосфиновой кислоты, в частности — эфиров винилфосфиновой кислоты, в реакциях полимеризации и сополимеризации. Кинетические исследования могут помочь также в выяснении причин образования полимеров низкого молекулярного веса при полимеризации эфиров и других производных винилфосфиновой кислоты [1—9].

Целью настоящей работы было изучение кинетики полимеризации диметилового эфира винилфосфиновой кислоты в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Экспериментальная часть

Диметиловый эфир винилфосфиновой кислоты синтезировали взаимодействием хлорангидрида винилфосфиновой кислоты с избытком метилового спирта; константы полученного таким образом диметилового эфира винилфосфиновой кислоты совпали с константами вещества, синтезированного ранее [3].

Полимеризацию проводили в дилатометрах с калиброванными капиллярами. В дилатометр помещали динитрил азоизомасляной кислоты в количестве, отвечающем 1 мол. % от диметилового эфира винилфосфиновой кислоты, и затем в дилатометр перегоняли в глубоком вакууме (10^{-3} — 10^{-4} мм) диметиловый эфир винилфосфиновой кислоты, применяя для этой цели «гребенку», соединенную с диффузионным насосом. Диметиловый эфир винилфосфиновой кислоты предварительно очищали перегонкой в вакууме в токе азота и освобождали от растворенных газов многократным замораживанием в глубоком вакууме. Заполненные дилатометры отпаивали и помещали в проточный термостат, в котором поддерживалась желаемая температура с точностью $\pm 0,05$ — $0,10^\circ$. Об изменении объема судили по положению мениска в капилляре дилатометра. По окончании полимеризации дилатометр охлаждали сухим льдом, вскрывали и содержимое дилатометра растворяли в метиловом спирте. Метиловый спирт и непрореагировавший мономер отгоняли из раствора на холода сначала в вакууме, создаваемом масляным насосом, а затем в вакууме, создаваемом диффузионным насосом. Последние следы мономера удаляли в глубоком вакууме при 56° .

Для оценки выхода полимера по уменьшению объема при полимеризации мономера было проведено определение удельных весов диметилового эфира винилфосфиновой кислоты и его полимера при различных температурах и были получены следующие результаты:

Температура, $^\circ\text{C}$	40	50	60	70
Удельный вес мономера	1,136	1,129	1,122	1,116
Удельный вес полимера	1,355	1,350	1,345	1,341

Удельные веса диметилового эфира винилфосфиновой кислоты и его полимера в интервале температур от 40 до 70° можно вычислить по формулам

$$d_m = 0,903 + 72,92/T; \quad d_n = 1,189 + 52,08/T,$$

где d_m — удельный вес мономера, d_n — удельный вес полимера, T — абсолютная температура.

Выход полимера по уменьшению объема вычисляли по формуле

$$C = \Delta V \cdot 100 / V_0 \cdot B,$$

где C — выход, %; ΔV — изменение объема к моменту времени t , мл; V_0 , мл — начальный объем при температуре опыта; B — уменьшение объема при 100%-ном превращении мономера в полимер при температуре опыта. Величину B

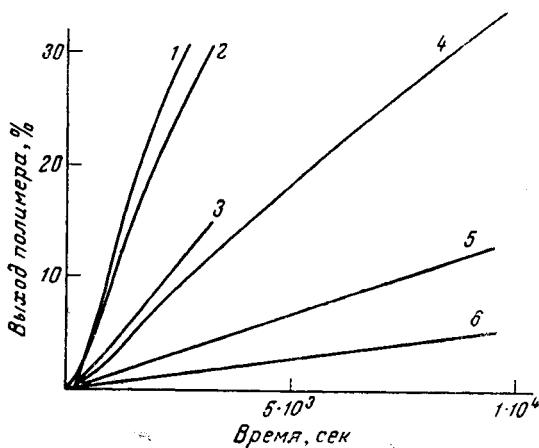


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика полимеризации диметилового эфира винилфосфиновой кислоты

1,2 — при 70°; 3, 4 — при 60°; 5 — при 50° (два опыта); 6 — при 40° (два опыта)

Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $1/T$

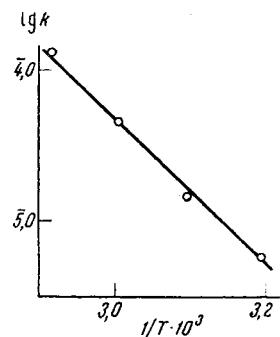


Рис. 2

легко вычислить по формуле

$$B = (V_m - V_n) / V_m,$$

где V_m — удельный объем мономера, V_n — удельный объем полимера. Заменив удельный объем величинами, обратными удельным весам, получим

$$B = 1 - d_m / d_n,$$

где d_m — удельный вес мономера, d_n — удельный вес полимера (оба при температуре опыта). Вычисленные значения B для интервала температур от 40 до 70° таковы:

Температура, °С	40	50	60	70
B	0,1616	0,1637	0,1658	0,1678

Полимеризацию проводили при 40, 50, 60 и 70°, причем при каждой температуре было проведено не менее двух опытов; воспроизводимость была удовлетворительной, что видно из рис. 1.

Для стационарных стадий процессов были вычислены константы скорости полимеризации как для реакции, подчиняющейся закономерностям реакции первого порядка; средние значения этих констант таковы:

Температура, °С $k \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	40	50	60	70
	0,56	1,48	4,64	13,1

На рис. 2 представлена зависимость $\lg k$ от $1/T$. Энергия активации найдена равной 22 ккал/моль.

Обсуждение результатов

Полученные значения константы скорости полимеризации диметилового эфира винилфосфиновой кислоты показывают, что полимеризация протекает с небольшой скоростью при сравнительно высокой концентрации инициатора. Действительно, средние значения скорости реакции на начальной стадии стационарного процесса, найденные из рис. 1, составляют:

Температура, °С	40	50	60	70
Скорость реакции: %/сек. $\cdot 10^3$	0,56	1,41	4,42	11,9
моль/л·сек. $\cdot 10^5$	4,70	11,7	36,4	97,6

Среднее значение предэкспоненциального множителя в уравнении $k = A \exp(-E/RT)$ равно $1,29 \cdot 10^{10}$. Температурный коэффициент скорости реакции $2,8 \pm 0,3$.

Из найденного значения энергии активации полимеризации диметилового эфира винилфосфиновой кислоты и известной энергии распада динитрила азоизомасляной кислоты, равной 31,3 ккал/моль [10], получаем значение $(E_p - E_o)/2 = 6,35$ ккал/моль, что совпадает с обычно наблюдаемыми величинами этой разности при полимеризации винильных мономеров в присутствии инициаторов.

Известно, что

$$w = w_{\text{ин}}^{1/2} [M] (k_p/k_o^{1/2}), \quad (1)$$

где w — скорость полимеризации, $w_{\text{ин}}$ — скорость инициирования, k_p — константа скорости реакции роста цепи, k_o — константа скорости реакции обрыва цепи, $[M]$ — концентрация мономера.

Скорость инициирования равна

$$w_{\text{ин}} = 2k_{\text{расп}} \cdot [I] \cdot f, \quad (2)$$

где $k_{\text{расп}}$ — константа скорости реакции распада инициатора, $[I]$ — концентрация инициатора, f — фактор вероятности, равный в большинстве случаев 0,6—0,7 (для динитрила азоизомасляной кислоты).

Константу скорости реакции распада инициатора (в данном случае динитрила азоизомасляной кислоты) вычисляем по формуле [11]

$$\lg k_{\text{расп}} = -7019/T + 17,807, \text{ мин}^{-1}. \quad (3)$$

Если принять фактор вероятности f равным 0,6 и воспользоваться экспериментально найденными значениями скорости полимеризации (см. выше), то в результате вычислений по формулам (1) — (3) получаем значения, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Значения $k_{\text{расп}}$, $w_{\text{ин}}$ и $k_p/k_o^{1/2}$ при полимеризации диметилового эфира винилфосфиновой кислоты в блоке
(Концентрация инициатора 1 мол. % от мономера)

Температура, °С	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6$ сек $^{-1}$	$w_{\text{ин}} \cdot 10^7$ моль/л·сек	[M], моль/л	$k_p/k_o^{1/2}$
40	0,40	0,40	8,35	$2,81 \cdot 10^{-2}$
50	1,98	1,97	8,30	$3,17 \cdot 10^{-2}$
60	8,93	8,83	8,24	$4,70 \cdot 10^{-2}$
70	36,7	36,1	8,20	$6,26 \cdot 10^{-2}$

Известно, что

$$k_p/k_o^{1/2} = (A_p/A_o)^{1/2} \cdot \exp[-(E_p - E_o/2)/RT], \quad (4)$$

где A_p и A_o — предэкспоненциальные множители, а E_p и E_o — энергии

активации в уравнениях констант скоростей реакций роста и обрыва цепей соответственно.

Графическое решение уравнения (4) (см. рис. 3) дает величину ($E_p - E_o / 2$), равную 6,58 ккал/моль, что хорошо согласуется с величиной, найденной из энергии активации и энергии распада динитрила азоизомасляной кислоты и равной 6,35 ккал/моль.

Среднее значение $A_p / A_o^{1/2}$ равно $\sim 10^3$.

В табл. 2 приведена длина кинетической цепи, вычисленная по формуле

$$v = [k_p / (2f \cdot k_{\text{расп}} \cdot k_o)^{1/2}] \cdot ([M] / [I])^{1/2}, \quad (5)$$

где v — длина кинетической цепи, $[I]$ — концентрация инициатора; остальные обозначения те же, что и в формулах (1) — (4).

В той же таблице приведены значения коэффициентов полимеризации образующихся полимеров диметилового эфира винилфосфиновой кислоты при допущении, что обрыв цепи происходит в результате диспропорционирования или в результате рекомбинации и приведены экспериментально найденные значения коэффициентов полимеризации.

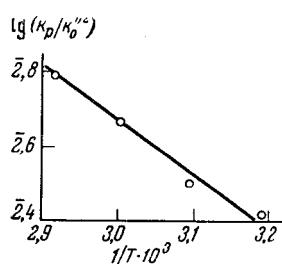


Рис. 3. Зависимость $lg(k_p / k_o^{1/2})$ от $1/T$

Таблица 2

Вычисленные и найденные значения коэффициента полимеризации

Темпера- тура, °C	Длина кине- тической цепи, v	Найденный мол. вес (изо- плестический метод)	Коэффициент полимеризации		
			при обрыве диспропор- ционирова- нием	при обрыве рекомбина- цией	найденный (средний)
40	1480	6600	1480	2960	49
50	590	6000	590	1180	44
60	410	8970	410	820	62
70	220	7850 6780 5900	220	440	47

Из табл. 2 видно, что молекулярный вес образующихся полимеров значительно ниже, чем можно было бы ожидать при прекращении роста полимерной цепи в результате рекомбинации или диспропорционирования. Большое расхождение вычисленных и найденных коэффициентов полимеризации объясняется тем, что рост полимерных цепей прекращается в результате передачи цепи через мономер.

Авторы приносят искреннюю благодарность С. А. Павловой и ее сотрудникам за определение молекулярных весов.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации диметилового эфира винилфосфиновой кислоты в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты дилатометрическим методом.

2. Показано, что рост полимерных цепей прекращается в результате передачи цепи через мономер.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., **1**, 641, 1959.
 2. C. Arcus, R. J. S. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607.
 3. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., **1**, 367, 1959.
 4. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., **2**, 1432, 1960.
 5. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., **3**, 459, 1961.
 6. R. M. Pike, R. A. Cohen, J. Polymer Sci., **44**, 531, 1960.
 7. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., **4**, 448, 1962.
 8. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., **4**, 1385, 1962.
 9. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., **5**, 32, 1963.
 10. F. M. Lewis, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 747, 1949.
 11. L. M. Arnett, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2027, 1952.
-

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS

LIII. POLYMERIZATION KINETICS OF DIMETHYL VINYLPHOSPHINATE

H. S. Kolesnikov, I. G. Safaralieva, E. F. Rodionova

Summary

The polymerization kinetics of dimethyl vinylphosphinate in the presence of 1 mole % azobisisobutyronitrile have been investigated at temperatures ranging from 40 to 70°. The activation energy of the reaction is 22 kcal/mole. It has been shown that termination of the polymer chain takes place as the result of chain transfer through the monomer.