

УДК 66.095.26+678.86

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ  
ДИФЕНИЛВИНИЛФОСФИНА В РАСПЛАВЕ\***

*Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Щетлин, С. Р. Рафиков,  
Ю. М. Поликарпов, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник*

Разработанный в последние годы метод синтеза окисей третичных винилфосфинов [1, 2] позволяет сравнительно легко получать различные соединения этого типа, которые благодаря наличию двойной связи обладают способностью к реакциям присоединения [3]. Большой интерес представляет использование этих соединений в качестве исходных продуктов для получения новых фосфороганических полимеров. Однако попытки полимеризовать окиси фосфинов, содержащие винильную группу при атоме фосфора, при помощи различных химических инициаторов были мало успешными: полимеризация либо вовсе не протекала, либо приводила к образованию олигомеров с низким молекулярным весом, не превышающим 1400 [4, 5]. Первые же опыты по применению для полимеризации этих мономеров радиационного метода, поставленные нами несколько ранее, привели к получению полимеров с молекулярным весом порядка 30—40 тысяч при большой степени превращения мономеров (окись диэтилвенилфосфина и дифенилвенилфосфина) и относительно высоких радиационных выходах [6]. В связи с этими результатами было начато систематическое исследование в области радиационной полимеризации окисей третичных винилфосфинов. В настоящей статье излагаются результаты изучения закономерностей радиационной полимеризации окиси дифенилвенилфосфина (ОДФВФ) в расплаве.

**Методика эксперимента**

ОДФВФ получали по описанному ранее методу [2]; после перекристаллизации из бензола ее т. пл. составляла 118—120°. Вещество стабильно на воздухе и не полимеризуется при длительном хранении в обычных условиях.

Облучение мономера производили в тонкостенных стеклянных ампулах быстрыми электронами или рентгеновскими лучами. В качестве источников излучения использовали электронный ускоритель с трубкой прямого ускорения, работавший при ускоряющем напряжении 800—1000 кв, и радиационную рентгеновскую установку типа АРХ-200-80 с разборной трубкой ТРЦ-4 (напряжение 70 кв, ток 200 ма). Мощность дозы определяли химической дозиметрией ферросульфатным методом, принимая  $G = 15,6$ .

Ампулы с мономером предварительно откачивали до остаточного давления  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм. В процессе облучения образцы термостатировали в воздушном термостате с точностью  $\pm 1^\circ$ . Была исследована зависимость полимеризации от продолжительности облучения, мощности дозы и температуры. Мощность дозы изменяли в пределах 25—3500 рад/сек, температуру — в пределах 118—200°.

\* 2-е сообщение из серии «Радиационная полимеризация окисей третичных фосфинов».

Для выделения полимера 10%-ный раствор облученного продукта в этаноле выливали в десятикратный объем охлажденного эфира. Через 1—2 час. осадок отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Общий выход полимера определяли по количеству неотогнанного остатка после отгонки мономера. Отгонку проводили в высоком вакууме при 165—170° до постоянного веса остатка. Продолжительность отгонки в зависимости от степени превращения мономера составляла 10—60 час.

Для образцов полимера определяли элементарный состав, плотность, снимали ИК-спектры поглощения, термомеханические кривые, исследовали вязкость растворов и определяли молекулярный вес методом светорассеяния.

### Результаты и их обсуждение

Переосажденный полимер ОДФВФ представляет собой белый порошок, хорошо растворяющийся в этаноле, ацетоне, тетрагидрофуране, диметилформамиде, хлористом метилене, дихлорэтане, бензоле, хлорбензоле, нитробензоле; полимер не растворяется в воде, эфире, петролейном эфире; плохо растворяется в четыреххлористом углероде, триэтиламине.

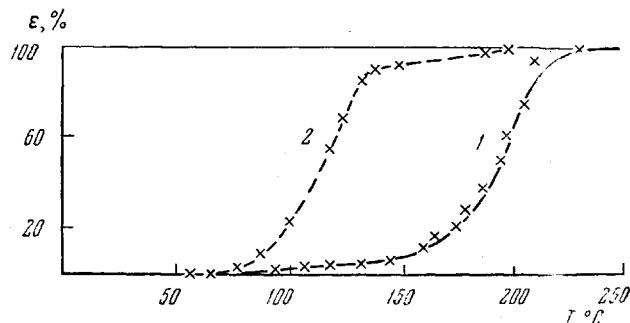


Рис. 1. Термомеханические кривые сжатия полимера ОДФВФ (нагрузка 100 Г, диаметр штангина 4 мм, скорость нагревания 75° в час):

1 — полимер выделен переосаждением, 2 — полимер выделен методом отгонки

Рентгенографическое исследование показало, что полимер аморфен. Плотность его, определенная методом градиентных труб, равна 1,220, в то время как плотность мономера равна 1,267; это также свидетельствует об аморфной структуре полимера. Температурная область течения переосажденного полимера, определенная в капилляре, отвечает 230—250°.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые сжатия для двух образцов полимера, один из которых выделен из облученной смеси методом переосаждения, а другой — методом отгонки. Сопоставление этих кривых показывает, что во втором случае, как и следовало ожидать, присутствует низкомолекулярная фракция, резко снижающая температуры стеклования и течения. Средневесовой молекулярный вес переосажденных образцов полимера ОДФВФ, измеренный методом светорассеяния в спиртовых растворах, лежит в пределах 35—45 тысяч; в отдельных случаях были выделены фракции с молекулярным весом более 60 тысяч. Такая величина молекулярного веса подтверждена также контрольными измерениями на ультракентрифуге. Величина молекулярного веса для образцов полимера, выделенных методом отгонки, колеблется в пределах 16—24 тысяч. Характеристическая вязкость растворов для разных образцов полимера изменяется в пределах 0,05—0,09. Приведенная вязкость растворов полимера либо не зависит от их концентрации (растворители: нитробензол, хлорбензол), либо увеличивается с разбавлением (растворители этанол, бензол, диметилформамид, тетрагидрофуран), что, по-видимому, свидетельствует о том, что молекулы полимера ОДФВФ в растворе представляют собой плотные клубки, возможно, вследствие разветвленности.

На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения для мономера и полимера ОДФВФ. Их сопоставление позволяет заключить, что полимеризация ОДФВФ при его облучении в расплаве идет по винильным группам: в спектре полимера отсутствуют полосы поглощения, связанные с винильной группой ( $1612, 1397, 1410, 980-990 \text{ см}^{-1}$ ) и присутствующие в спектре поглощения мономера.

Исследование кинетических закономерностей радиационной полимеризации ОДФВФ показало, что этот процесс имеет интересные отличия от других описанных в литературе случаев радиационной полимеризации.

На рис. 3 приведены кривые накопления полимера во времени при облучении ОДФВФ быстрыми электронами для двух значений мощности дозы (в этих и в других приводящихся далее опытах по исследованию кинетики процесса количество образовавшегося полимера определяли методом отгонки мономера). Рассмотрение этих кривых показывает, что степень превращения мономера в полимер линейно зависит от дозы (времени облучения), причем постоянная скорость полимеризации сохраняется вплоть до весьма высоких степеней превращения (60—70 вес. %). Гель-эффект, т. е. ускорение процесса при достижении некоторой определенной степени превращения (обычно 10—30 вес. %), характерный для радикального механизма полимеризации в массе [7, 8], отсутствует.

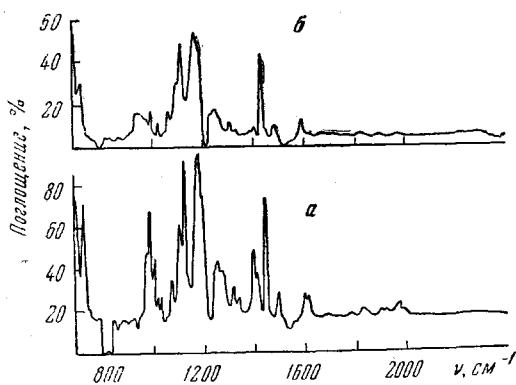


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: а — мономера, б — полимера ОДФВФ.  
Спектры сняты в 10%-ном растворе в хлороформе

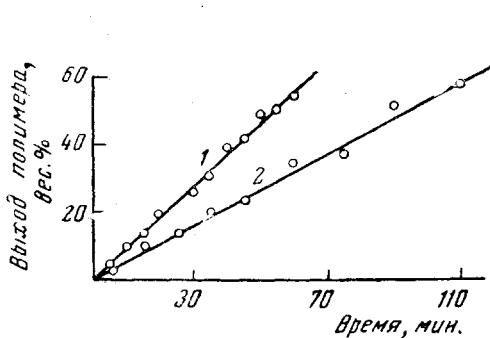


Рис. 3. Зависимость выхода полимера ОДФВФ от времени облучения (температура облучения  $130^\circ$ ).

Мощность дозы (рад/сек): 1 — 800, 2 — 400

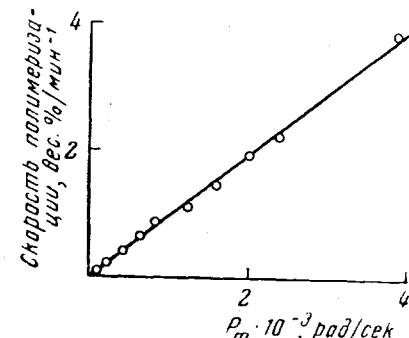


Рис. 4. Зависимость скорости радиационной полимеризации ОДФВФ от мощности дозы (температура облучения  $130^\circ$ )

На рис. 4 приведена зависимость скорости полимеризации от мощности дозы. Скорость полимеризации определяли из кривых накопления полимера во времени для каждого значения мощности дозы. Как видно из рисунка, скорость полимеризации во всем указанном интервале значений мощности дозы пропорциональна последней. Аналогичные результаты получены и в серии опытов рис. 5, в которых полимеризацию проводили при постоянной дозе и соответствующем изменении продолжительности облучения. Степень превращения во всех случаях оказалась

одинакова. Таким образом, результаты, приведенные на рис. 4 и 5, показывают, что при радиационной полимеризации ОДФВФ в расплаве радиационный выход  $G$  не зависит от мощности дозы вплоть до весьма высоких значений последней (порядка 4000 rad/сек). Численная величина  $G$  составляет 1100 молекул/100 эв. Также не зависит от мощности

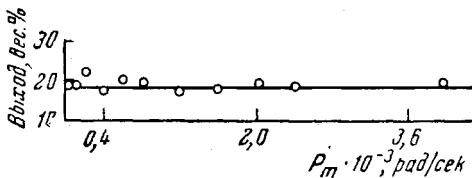


Рис. 5. Зависимость выхода полимера от мощности дозы.

Во всех случаях доза равна 0,12 Мрад, температура облучения 130°

при радиационной радикальной полимеризации, для которой характерен бимолекулярный обрыв кинетических цепей в результате рекомбинации или диспропорционирования полимерных радикалов, скорость процесса пропорциональна мощности дозы в степени 0,5, причем при больших мощностях дозы показатель степени уменьшается и в пределе стремится к нулю (скорость полимеризации вообще перестает зависеть от мощности

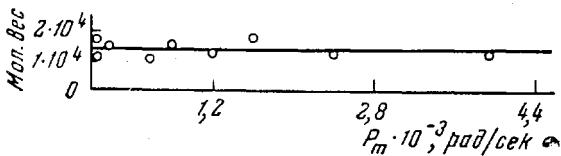


Рис. 6. Зависимость молекулярного веса полимера ОДФВФ от мощности дозы.

Во всех случаях доза равна 0,12 Мрад, температура облучения мономера 130°. Мол. вес определен методом светорассеяния в спиртовом растворе, полимер выделен методом отгонки

дозы [9, 10]). Далее радикальная полимеризация характеризуется, как уже было отмечено выше, гель-эффектом, который связан с затрудненностью диффузии и рекомбинации полимерных радикалов при увеличении вязкости системы. В нашем случае эти признаки отсутствуют. При радиационной полимеризации по ионному механизму обрыв кинетических цепей не связан с взаимодействием растущих полимерных ионов друг с другом, поэтому в данном случае скорость полимеризации линейно зависит от мощности дозы, а молекулярный вес полимера от последней не зависит [11], как это наблюдается в исследованном нами случае. Однако до сих пор не описано ни одного случая протекания радиационной полимеризации по ионному механизму при таких высоких температурах, которые были приняты в наших опытах, что связывают с малой продолжительностью жизни ионов в жидкостях при обычных и повышенных температурах, вследствие чего ионы не успевают реагировать с молекулами мономера [11]. Также необычной для ионных процессов является определенная для полимеризации ОДФВФ относительно большая величина энергии активации ( $6,3 \text{ ккал/моль}$ ).

Можно предположить, что в случае ОДФВФ излучение вызывает образование относительно стабильных ионов, имеющих и при повышенных температурах достаточно большую продолжительность жизни и требующих определенной энергии активации для осуществления акта взаимо-

действия с нейтральной молекулой. С другой стороны, нет оснований для исключения и такого радикального механизма полимеризации, при котором обрыв цепей происходит в результате стабилизации растущего полимерного радикала путем внутримолекулярной перегруппировки. Предположение о таком механизме обрыва кинетической цепи при перекисной полимеризации ОДФВФ было высказано в работе [4]. Аналогичный механизм был предложен для объяснения особенностей радиационной полимеризации ацетиленовых мономеров, где стабилизация радикалов происходит вследствие увеличения делокализации свободного электрона по цепи сопряжения [12]. Однако для нашего случая механизм такого типа менее вероятен, так как длина образующихся полимерных цепей, в отличие от обоих упомянутых случаев, достаточно велика, чтобы можно было исключить рекомбинацию растущих полимерных радикалов.

Таким образом, из данных, полученных в настоящей работе, можно заключить, что радиационная полимеризация ОДФВФ протекает по особому механизму, для выяснения которого необходимо проведение дальнейших исследований. Возможно, что найденные закономерности радиационной полимеризации распространяются и на более широкий круг непредельных фосфорорганических соединений. Основанием для такого предположения являются недавно полученные данные об эффективности радиационной полимеризации фосфорорганического мономера другого типа — трибутилвинилфосфонийбромида [13].

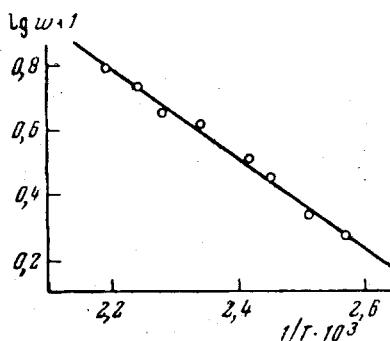


Рис. 7. Зависимость скорости радиационной полимеризации ОДФВФ от температуры (мощность дозы 150 рад/сек)

## Выводы

1. Исследован процесс радиационной полимеризации окиси дифенилванилфосфина в расплаве в зависимости от дозы, мощности дозы и температуры и изучены свойства полученного полимера.

2. Установлено, что скорость радиационной полимеризации окиси дифенилванилфосфина в расплаве при постоянной мощности дозы не изменяется с дозой вплоть до высоких степеней превращения мономера (60—70%), причем радиационный выход и молекулярный вес полимера не зависят от мощности дозы. Полная энергия активации процесса имеет положительное значение и составляет 6,3 ккал/моль в интервале температур 120—200°.

3. Полимеризация окиси дифенилванилфосфина под действием излучения представляет особый случай радиационной полимеризации, отличающийся по характеру основных кинетических закономерностей от всех описанных реакций радиационной полимеризации, протекающих как по радикальному, так и по ионному механизмам.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26 II 1964

## ЛИТЕРАТУРА

- М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Докл. АН СССР, 135, 849, 1960.
- М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 2029.

3. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, К. С. Юдина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1584.
  4. К. Д. Berlin, G. B. Butler, J. Organ. Chem., 26, 2537, 1961.
  5. R. Rabinowitz, J. Pellon, J. Organ. Chem., 26, 4623, 1961.
  6. Б. Л. Цетлин, Т. Я. Медведь, Ю. Г. Чикишев, Ю. М. Поликарпов, С. Р. Рафиков, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., 3, 1117, 1961.
  7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
  8. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд. ин. лит., 1962.
  9. А. Шапиро, Химия и технол. полимеров, 1958, № 1, 3.
  10. М. Мага, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 102.
  11. А. Д. Абкин, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 430.
  12. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, С. С. Кузьмина, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 455.
  13. J. Pellon, K. Valau, Chem. Ind., 32, 1358, 1963.
- 

### CORRELATIONS IN THE RADIATION POLYMERIZATION OF DIPHENYLVINYLPHOSPHINE OXIDE IN THE MELT

*Yu. G. Chikishev, B. L. Tsetlin, S. R. Rafikov, Yu. M. Polikarpov,  
T. Ya. Medved, M. I. Kabachnik*

#### Summary

The radiation polymerization of diphenylvinylphosphine oxide in the melt has been investigated in relation to the dosage, dose rate and temperature and the properties of the resultant polymers have been determined. It has been found that the polymerization rate at constant dose rates does not change with the dosage up to high degrees of reaction (70—80%), the radiation yield and molecular weight of the polymer being independent of the dose rate. The over-all activation energy of the process is positive and has a value of 6.3 Kcal/mole over the temperature range 120—200°. The radiation induced polymerization of diphenylvinylphosphine oxide is a special case, differing in its basic kinetic characteristics from all other radiation polymerizations, both radical and ionic, described heretofore.