

УДК 66.095.26+678.86

**О МЕХАНИЗМЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ
ДИФЕНИЛВИНИЛФОСФИНА ***

Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков

Ранее было показано, что радиационное инициирование полимеризации виниловых производных окисей фосфинов является более эффективным методом инициирования, чем перекисное, и позволяет получать полимерные продукты с молекулярным весом порядка 40–60 тысяч [1–2]. При этом было установлено, что кинетические закономерности радиационной полимеризации окиси дифенилванилфосфина (ОДФВФ) в расплаве имеют необычный характер, отличающий этот случай радиационной полимеризации от ранее изученных. Процесс протекает с постоянной скоростью вплоть до 70–80 %-ного превращения мономера («гель-эффект» отсутствует), а радиационный выход полимеризации и молекулярный вес полимера не зависит от мощности дозы в пределах от 30 до 3500 рад/сек. Это свидетельствует об отсутствии бимолекулярного обрыва кинетических цепей взаимодействием растущих активных полимерных частиц; такой обрыв характерен для полимеризации, протекающей по ионному механизму. С другой стороны, относительно большая величина энергии активации (6,3 ккал/моль) и сам факт протекания полимеризации в расплаве при высокой температуре (120–180°) необычны для ионных процессов. Таким образом, данные, полученные в работе [2], не позволили сделать определенный вывод о механизме радиационной полимеризации ОДФВФ.

В настоящей работе и была поставлена задача выяснения механизма радиационной полимеризации ОДФВФ. С этой целью было проведено исследование закономерностей радиационной полимеризации ОДФВФ в растворах с использованием растворителей различной природы, было выяснено влияние на процесс полимеризации различных добавок, оказывающих избирательное действие на радикальные и ионные процессы, и, наконец, для сопоставления была исследована зависимость скорости химической полимеризации ОДФВФ от концентрации инициатора — перекиси третичного бутила.

В качестве источников излучения использовали, как и ранее, электронный ускоритель с трубкой прямого ускорения (ускоряющее напряжение 800–1000 кв) и радиационную рентгеновскую установку типа АРХ-200-80 с разборной трубкой ТРЦ-За. Мощность дозы определяли ферросульфатным методом, принимая $G_{Fe^{3+}} = 15,5$ иона на 100 эв.

Радиационная полимеризация ОДФВР в растворе. Одним из важных критериев, позволяющих судить о механизме радиационной полимеризации, является характер влияния природы растворителя на скорость полимеризации в растворах [3]. Протекание радиационной полимеризации по

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

ионному механизму решающим образом зависит от того, является ли растворитель по своей природе донором или акцептором электронов. В случае электронодонорного растворителя может протекать только анионная полимеризация, в случае электроноакцепторного растворителя — только катионная. Радиационная же полимеризация, протекающая по радикальному механизму, зависит от природы растворителя в гораздо меньшей степени.

Нами было проведено исследование радиационной полимеризации ОДФВФ в двух растворителях разной природы — хлористом метилене

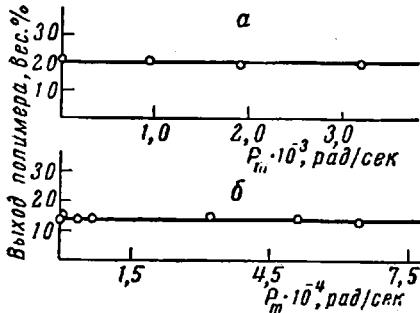


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от мощности дозы в растворе: а — в диметилформамиде, б — в хлористом метилене.

а — Доза облучения $4,6 \cdot 10^6$ рад, Тобл = 25°; б — доза облучения $7,7 \cdot 10^6$ рад, Тобл = 20°

Рис. 2. Зависимость скорости радиационной полимеризации ОДФВФ от температуры облучения в растворе: а — в диметилформамиде, б — в хлористом метилене.

а — Доза облучения $3,8 \cdot 10^6$ рад, б — доза облучения $9,6 \cdot 10^6$ рад

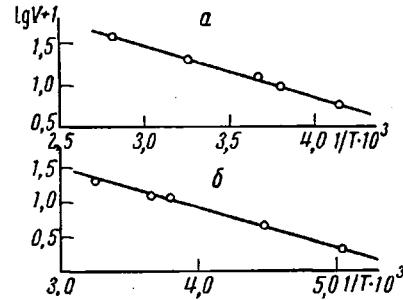


Рис. 2

(акцептор электронов) и диметилформамиде (донор электронов). Облучение растворов проводили в токе аргона при разных значениях мощности дозы и температурных пределах: в случае диметилформамида — от -30 до $+80^\circ$, в случае хлористого метиленена — от -80 до $+30^\circ$. Концентрация растворов во всех случаях составляла 10 вес. %.

На рис. 1, а и б приведены данные о влиянии мощности дозы на выход радиационной полимеризации ОДФВФ в растворах диметилформамида и хлористом метилене соответственно. Опыты были проведены при сохранении постоянной величины дозы. Рассмотрение приведенных результатов показывает следующее. Выход полимеризации ОДФВФ сравнительно мало зависит от природы двух исследованных растворителей: в случае хлористого метиленена радиационный выход полимеризации ОДФВФ составляет 7,7 молекулы на 100 эв, в случае диметилформамида — 18,1 молекулы на 100 эв. Такая сравнительно небольшая зависимость выхода полимеризации от природы растворителя характерна для радикальной полимеризации. При ионном же механизме в одном из двух взятых растворителей, имеющих противоположные электронообменные свойства, полимеризация ОДФВФ вообще не протекала бы или имела бы очень низкую скорость. Следовательно, данные о радиационной полимеризации в растворе подтверждают предположение о радикальном механизме радиационной полимеризации ОДФВФ. Следует отметить, как это показывают данные рис. 1, а и б, что при полимеризации в растворах, так же как и при полимеризации в расплаве, выход процесса не зависит от мощности дозы. Это показывает, что механизм полимеризации ОДФВФ в расплаве и в растворах в первом приближении одинаков. Вместе с тем абсолютное значение радиационного выхода при полимеризации в растворах значительно ниже радиационного выхода полимеризации ОДФВФ в расплаве, причем понижение выхода превышает уменьшение концентрации мономера в системе.

По-видимому, здесь имеет место передача энергии от молекул мономера к молекулам растворителя, причем радикалы, образующиеся при действии излучения на молекулы растворителя, оказываются недостаточно реакционноспособными для инициирования цепной реакции полимеризации ОДФВФ.

На рис. 2, а и б приведены зависимости скорости радиационной полимеризации ОДФВФ в диметилформамиде и хлористом метилене от температуры. Как видно из этих графиков, энергия активации полимеризации в обоих растворителях положительная и имеет близкие численные значения (2,7 ккал/моль в случае диметилформамида и 2,6 ккал/моль в случае хлористого метилене).

Влияние добавок на радиационную полимеризацию ОДФВФ в расплаве. Скорость радикального и ионного процессов радиационной полимеризации по разному зависит от присутствия добавок. С одной стороны, добавки, являющиеся акцепторами радикалов, подавляют процесс радикальной полимеризации и не влияют, как правило, на скорость ионных процессов. С другой стороны, такие неорганические порошкообразные вещества, как окись цинка, окись магния, окись кремния и т. п., никак не влияя на радикальную полимеризацию, ускоряют радиационную полимеризацию, протекающую по ионному механизму [3—5]. С целью выяснения влияния указанных добавок на процесс радиационной полимеризации ОДФВФ в расплаве были поставлены специальные опыты, результаты которых сведены в таблицу.

Влияние добавок на скорость полимеризации ОДФВ

Добавки	Мощность дозы, рад/сек	Время облучения, часы	Температура облучения, °	Скорость, %/час
Без добавок в вакууме	650	2	121	38,2
Бензохинон	650	2	121	0,4
Дифенилпикрилгидразил	650	2	121	0,1
Без добавок	700	0,5	125	42,6
ZnO	700	0,5	125	45,9
MgO	700	0,5	125	41,2
SiO ₂	700	0,5	125	46,0

Облучение ОДФВФ в присутствии добавок проводили, как обычно, в стеклянных ампулах в вакууме при 125°.

Данные таблицы показывают, что ингибиторы радикальных процессов (бензохинон, дифенилпикрилгидразил) полностью подавляют полимеризацию ОДФВФ, присутствие же неорганических добавок (ZnO, MgO, SiO₂) на скорость процесса практически не влияет. Результаты, приведенные в таблице, также свидетельствуют о соответствии с приведенными выше соображениями в пользу радикального механизма.

Кинетика перекисной полимеризации ОДФВФ. Приведенные выше экспериментальные закономерности радиационной полимеризации ОДФВФ в жидкой фазе приводят к заключению о радикальном механизме реакции. Но в этом случае основные закономерности процесса, несмотря на их необычность, должны наблюдаться и в случае других видов радикальной полимеризации. Из литературы известно, что ОДФВФ полимеризуется в расплаве в присутствии перекиси третичного бутила с образованием олигомеров [6, 7]. Однако никаких данных, касающихся кинетики полимеризации, в частности, зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора, приведено не было. Если механизм перекисной полимеризации и радиационной полимеризации ОДФВФ одинаков, то следует ожидать, что в случае перекисной полимеризации скорость последней будет линейно зависеть от концентрации инициатора по аналогии с уст-

новленной линейной зависимостью скорости радиационной полимеризации ОДФВФ от мощности дозы.

С целью проверки этого предположения нами было проведено исследование зависимости скорости полимеризации ОДФВФ, инициированной перекисью третичного бутила, от концентрации инициатора. При перекисной полимеризации использовали небольшие ампулы диаметром 25—30 мм. ОДФВФ и необходимое количество инициатора помещали в ампулу, которую затем подсоединяли к вакуумной системе. Вещество ва-

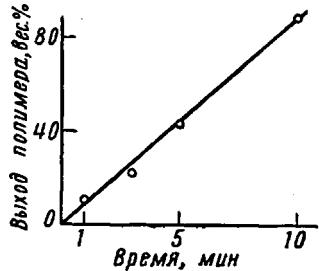


Рис. 3

Рис. 3. Накопление полимера ОДФВФ во времени при перекисной полимеризации. Концентрация перекиси 2 вес. %



Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ОДФВФ от концентрации перекиси

куумировали при температуре жидкого азота. При вакуумировании трижды повторяли цикл замораживания — размораживания и после достижения вакуума $1 \cdot 10^{-5}$ мм ампулу отпайвали. Реакцию проводили в расплаве при $140 \pm 0,5^\circ$. Концентрацию перекиси изменяли в пределах от 0,02 до 2,0 вес. %.

Количество образовавшегося полимера, как и в случае радиационной полимеризации, определяли методом отгонки. Однако при химическом способе инициирования, прежде чем выделить полимер методом отгонки, требовалась предварительная обработка для удаления перекиси. После окончания полимеризации образец растворяли в ацетоне, который затем удаляли из системы вакуумированием при комнатной температуре. После удаления ацетона образец откачивали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-5}$ мм в течение 2—3 час. при $20-25^\circ$. Далее вакуумирование вели до постоянного веса остатка при $160-170^\circ$.

На рис. 3 приведена кривая накопления полимера ОДФВФ при перекисной полимеризации во времени. Ее вид не отличается от вида кривой накопления полимера при радиационной полимеризации ОДФВФ в расплаве [2]. Так же как и в случае радиационной полимеризации, процесс протекает с постоянной скоростью вплоть до больших степеней превращения; «гель-эффект» отсутствует.

На рис. 4 дана зависимость скорости полимеризации ОДФВФ, инициированной перекисью третичного бутила, от концентрации инициатора. Как видно из рисунка, перекисная полимеризация ОДФВФ подчиняется тому же закону, что и радиационная: скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации инициатора. В этом случае механизм полимеризации может быть только радикальным и это лишний раз подтверждает сделанный выше вывод, что и радиационная полимеризация ОДФВФ протекает по радикальному механизму. Необычность кинетических закономерностей (в равной степени относящаяся и к радиационной, и к перекисной полимеризации) связана с особенностями элементарных реакций роста и обрыва кинетических цепей.

Механизм радиационной полимеризации ОДФВФ. В отличие от обычных радикальных процессов, обрыв цепей в рассматриваемом здесь слу-

чает осуществляется не за счет бимолекулярной реакции рекомбинации растущих полимерных радикалов, а путем мономолекулярной реакции (линейная зависимость от мощности дозы, отсутствие «гель-эффекта»). Вместе с тем, несмотря на отсутствие рекомбинации растущих радикалов, коэффициент полимеризации образующегося полимера в случае радиационного инициирования относительно велик (в случае же перекисной полимеризации коэффициент полимеризации гораздо меньше). Можно поэтому предположить, что в случае радиационной полимеризации растущие полимерные радикалы обладают большим избытком энергии, являются «горячими» [8, 9], вследствие чего реакция роста цепей идет с необычно большой скоростью, значительно превышающей скорость диффузии полимерных радикалов; это и является причиной того, что растущие активные радикалы не успевают рекомбинировать. В соответствии с этим предположением скорость реакции в известной степени может лимитироваться подвижностью молекул мономера. Именно с этим, по-видимому, связано уменьшение величины полной энергии активации процесса при переходе от полимеризации в расплаве к полимеризации в растворах, вязкость которых значительно ниже, и, следовательно, подвижность в них молекул мономера выше.

Мономолекулярный обрыв кинетических цепей может быть связан с внутримолекулярной перегруппировкой растущего полимерного радикала, приводящей к образованию стабильного радикала, не способного продолжать кинетическую цепь. Предположение о таком механизме обрыва цепей было ранее высказано при обсуждении результатов перекисной полимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты [10, 11] и виниловых производных окисей фосфина [6, 7]. Механизм радиационной и перекисной полимеризации в основном одинаков, но в случае полимеризации под действием излучения растущий радикал обладает большим избытком энергии и поэтому его стабилизация происходит труднее, в результате чего кинетическая цепь обрывается позже и образующиеся полимерные продукты имеют больший молекулярный вес.

Другим возможным объяснением отсутствия рекомбинации растущих полимерных радикалов может быть затрудненность этих реакций вследствие стерических препятствий.

Авторы приносят свою признательность М. И. Кабачнику и А. Д. Абкину за участие в обсуждении результатов и полезные советы.

Выводы

1. Установлено, что радиационная полимеризация окиси дифенилвинилфосфина в растворе протекает со скоростью, мало зависящей от электронодонорной и электроноакцепторной природы растворителя.

2. Найдено, что радиационный выход полимеризации окиси дифенилвинилфосфина не зависит от присутствия неорганических добавок (ZnO , MgO , SiO_2), в то время как ингибиторы радикальных процессов (акцепторы радикалов) полностью подавляют полимеризацию.

3. Исследованы кинетические закономерности перекисной полимеризации окиси дифенилвинилфосфина и показано, что скорость процесса прямо пропорциональна концентрации инициатора.

4. Сделан вывод о радикальном механизме радиационной полимеризации окиси дифенилвинилфосфина в расплаве и растворах. Высказано предположение о том, что мономолекулярный характер обрыва кинетических цепей связан с внутримолекулярной перегруппировкой, приводящей к стабилизации растущих полимерных радикалов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, Т. Я. Медведь, Ю. Г. Чикишев, Ю. М. Поликаров, С. Р. Рафиков, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., 3, 1117, 1961.
2. Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Ю. М. Поликаров, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., 7, 33, 1965.
3. А. Д. Абкин, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, М., Изд. АН СССР, 1962, стр. 430.
4. R. Worrall, S. Pinner, J. Polymer Sci., 34, 229, 1959.
5. Д. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд. иностр. лит., 1962, стр. 370.
6. K. Berlin, G. Butler, J. Organ. Chem., 26, 2537, 1961.
7. R. Rabinowich, J. Pellois, J. Organ. Chem., 26, 4623, 1961.
8. В. И. Гольданский, И. Г. Гусаковская, Е. В. Егоров, Г. В. Королов, В. Б. Рапорт, Докл. АН СССР, 160, 646, 1965.
9. Ф. Тюдёш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы «горячих радикалов», Изд. «Наука», 1964.
10. C. Marcus, R. Mithewes, J. Chem. Soc., 1956, 4607.
11. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., 2, 1432, 1960.

MECHANISM OF THE RADIATION POLYMERIZATION OF DIPHENYLVINYLPHOSPHINE OXIDE

Yu. G. Chikishev, B. L. Zetlin, S. R. Rafikov

S u m m a r y

The kinetics of the radiation polymerization of diphenylvinylphosphine oxide in solvents with various electron exchanging properties and the dependence of the radiation yield in the polymerization reaction on the presence of inorganic powders and inhibitors has been investigated with the objective of determining the liquid phase polymerization mechanism of DPVPO. The results were compared with the correlations in the peroxide polymerization of DPVPO. It has been concluded that the radiation polymerization of DPVPO in the melt and in solutions is of a radical nature.
