

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

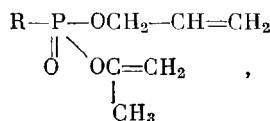
1969

УДК 66.095.26:678.86

ИЗУЧЕНИЕ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СМЕШАННЫХ АЛЛИЛИЗОПРОПЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ
ЭТИЛФОСФИНОВОЙ И АРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, ДИЛАТОМЕТРИИ
И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

И. А. Кривошеева, Т. Б. Борисова, А. И. Разумов

В предыдущих сообщениях [1—3] нами были описаны полимеризация и сополимеризация некоторых смешанных непредельных эфиров этилфосфиновой кислоты. В продолжение этой работы с целью установления связи между химическим строением и реакционной способностью была изучена полимеризация мономеров [4] (табл. 1) типа:



где

$$R = C_2H_5; \quad C_6H_5; \quad n-ClC_6H_4; \quad n-CH_3C_6H_4.$$

Полимеризацию проводили в блоке в присутствии 1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 70° по методике, описанной в [1]. В результате полимеризации были получены полимеры в виде белых аморфных порошков, растворимых в спирте и хлористом метилене.

АИЭ, как указывалось нами ранее [2, 4], образовывал спиртый или сильно разветвленный полимер в виде геля, нерастворимого, но сильно набухающего в бензole, четыреххлористом углероде, диметилформамиде. После отгонки растворителя с водяным паром полимер АИЭ превращался

Таблица 1

Смешанные аллилизопропениловые эфиры этилфосфиновой
и арилфосфиновых кислот

R	Краткое название	Т. кип., ° С/мм	d_{4}^{20}	n_D^{20}	MR_D		Содержание фос- фора, %	
					найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
C_2H_5	АИЭ	55—58/0,035	1,0408	1,4485	48,91	49,03	16,36; 16,40	16,31
C_6H_5	АИФ	108—110/0,075	1,1119	1,5150	64,27	63,95	13,31; 13,21	13,02
$n-ClC_6H_4$	АИХ	120—122/0,06	1,2016	1,5310	69,60	68,80	11,20; 11,55	11,37
$n-CH_3C_6H_4$	АИТ	126—128/0,045	1,1065	1,5155	68,73	68,57	12,36; 12,43	12,30

в белый порошок, растворимый в спирте, хлористом метилене и воде. Растворимость в воде 1 : 865. Подобное явление наблюдали в работе [5] при изучении спицых полиамидов, которые после 10-часового кипячения в дистиллированной воде становились растворимыми. В образовании спицного или разветвленного полимера АИЭ участвовали, по-видимому, единичные мостики, так как гидролиз этих связей не повлиял на элемент-

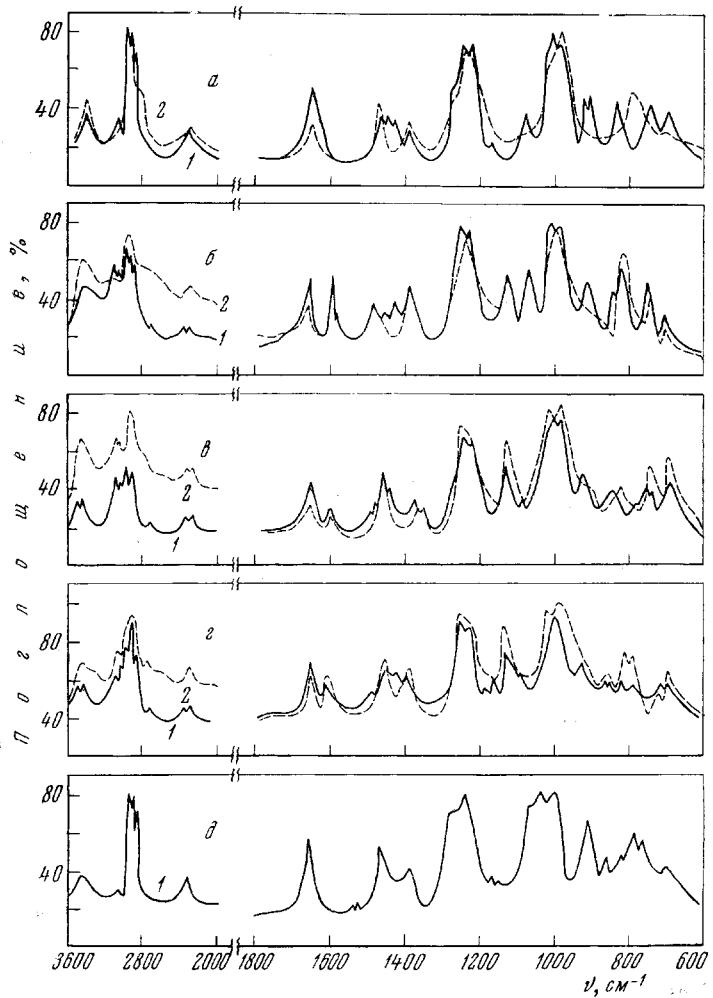


Рис. 1. ИК-спектры мономеров и полимеров смешанных непредельных эфиров этилфосфиновой и арилфосфиновых кислот:

a — АИЭ; б — АИХ; в — АИФ; г — АИТ; д — БИЭ;
1 — мономеры; 2 — полимеры

тарный химический состав полимера: он оказался идентичным составу мономера. Элементарный состав полимеров АИТ, АИХ и АИФ также идентичен химическому составу соответствующих мономеров.

Все полимеры обладают свойством самогашения, они обугливаются лишь в тонком слое при длительном нахождении в пламени горелки. Молекулярные веса, определенные эббулиоскопическим методом в этиловом спирте, около 2000, что отвечает коэффициенту полимеризации 5—10 (табл. 2).

Для выяснения химического строения полимеров, а также установления механизма реакции полимеризации была использована ИК-спектроскопия. ИК-спектры были сняты для мономеров и полимеров в области

600—3600 см^{-1} (рис. 1, *a* — *г*). Кроме того, приводится спектр (рис. 1, *δ*) смешанного бутилизопропенилового эфира этилфосфиновой кислоты (БИЭ), в котором отсутствует аллильная группа.

При рассмотрении спектров следует отметить наличие полосы поглощения в области 3400—3500 см^{-1} , характерной для связанной OH-группы. Полосу поглощения в области 3445 см^{-1} наблюдали также другие авторы [6] для мономеров и полимеров диэтил- и дизопропиленилфосфинатов.

С целью выяснения причины появления такой полосы на примере АИЭ были сняты спектры мономера, перегнанного над металлическим натрием (рис. 2, *а*), после пятиминутного контакта его с воздухом (рис. 2, *б*) и 5%-ного раствора АИЭ в абсолютном бензоле (рис. 2, *в*). На рис. 2, *а* совершенно отсутствует поглощение в области 3400—3500 см^{-1} и наблюдается довольно интенсивная полоса 3465—3500 см^{-1} на рис. 2, *б*. В спектре бензольного раствора АИЭ (рис. 2, *в*) поглощения в этой области почти не наблюдается.

На основании этих данных можно полагать, что появление полосы поглощения в области 3400—3500 см^{-1} обусловлено гигроскопичностью изучаемых эфиров. Однако определить количество поглощаемой эфирами влаги методом Церевитинова — Чугаева не удалось. Это свидетельствует о том, что в эфирах присутствуют лишь следы влаги, которые можно уловить только спектральными методами анализа. По всей вероятности, между молекулами воды и кислородом фосфорильной группы эфира возникают водородные связи, которые разрываются в присутствии неполярного растворителя (рис. 2, *в*).

На спектре, представленном на рис. 1, *δ*, видно, что изопропенильная группа имеет полосу поглощения только в области валентных колебаний двойной связи, соответствующей 1649 см^{-1} , и не имеет полосы поглощения в области 3085 см^{-1} . При сравнении ИК-спектров, приведенных на рис. 1, *а* — *δ*, видно, что полоса поглощения 1427 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям двойной связи, присутствует во всех мономерах, но отсутствует в спектре БИЭ (рис. 1, *δ*) и полимерах. Следовательно, полоса поглощения 1427 см^{-1} соответствует аллильной группе. В работе [7] также считают, что полосу поглощения в области 1420 см^{-1} следует отнести к аллильной двойной связи.

В полимерах интенсивность полосы поглощения 1649 см^{-1} резко понижается при постоянной интенсивности полос 1240 и 1602 см^{-1} , характерных для P=O и двойной связи бензольного кольца соответственно; полоса поглощения 1427 см^{-1} совершенно исчезает.

На основании физических свойств (получаются линейные растворимые полимеры) и ИК-спектров полимеров можно полагать, что полимеризация идет по аллильной группе, а не по изопропенильной. Некоторое исключение составляет АИЭ, при образовании полимера которого во вторичном процессе спшивания цепей, возможно, участвует изопропенильная группа, хотя не исключено участие в этом процессе аллильных групп мономера.

Мы попытались количественно определить оставшиеся двойные связи (остаточную ненасыщенность) в полимерах, для чего было использовано уравнение Бугера — Ламберта — Бера: $D = \lg I_0/I$, где D — оптическая плотность, I_0 — интенсивность падающего луча, I — интенсивность луча, прошедшего через образец.

В мономере содержание двойных связей было принято за 100%. В связи с трудностями учета толщины слоя расчет содержания двойных

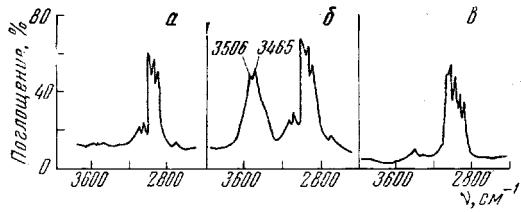


Рис. 2. ИК-спектры АИЭ:
а — АИЭ, перегнанный над металлическим натрием; б — после 5-минутного контакта с воздухом; в — 5%-ный раствор в бензоле

связей в полимере производили определением отношения оптических плотностей полос поглощения изменяющихся групп (двойная связь $C=C$, 1649 см^{-1}) к оптическим плотностям полос поглощения неизменяющихся групп (бензольное кольцо — 1603 см^{-1} , CH_3 — 1378 см^{-1}). Подсчет проводили по [4]. Расчеты приведены в табл. 3.

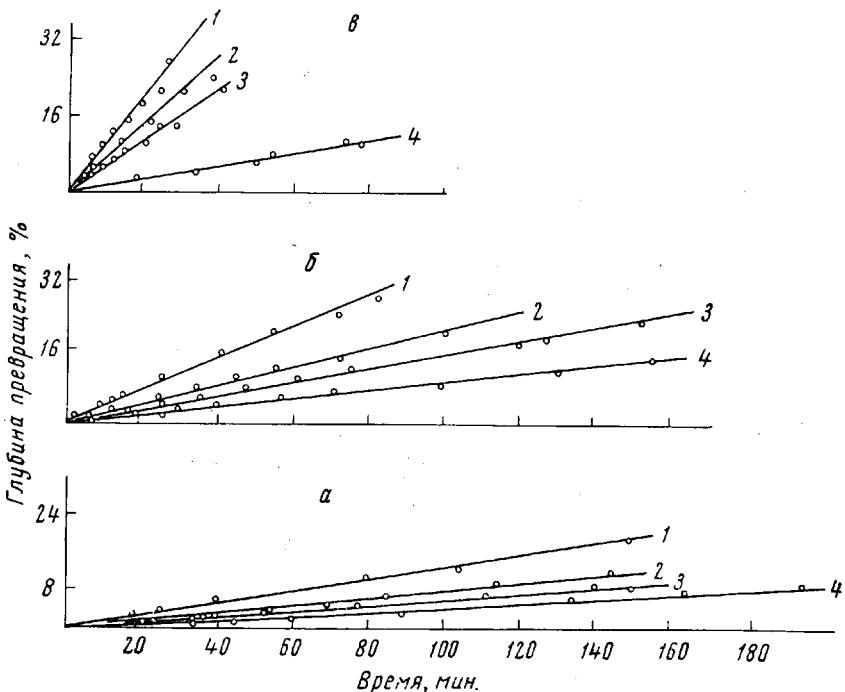


Рис. 3. Кинетика полимеризации аллилизопропениловых эфиров этилфосфиновой и арилфосфиновых кислот в массе в присутствии 1 мол.% ДАК (от мономера) дилатометрическим методом:
а — при 70; б — при 80; в — при 90°; 1 — АИЭ; 2 — АИХ; 3 — АИФ; 4 — АИТ

Из табл. 3 видно, что при полимеризации всех мономеров количество прореагировавших связей составляет около 50%; это является подтверждением того, что в полимеризации участвует преимущественно двойная связь одного типа (аллильная).

Таблица 2

Свойства полимеров, полученных при 70° в присутствии 1 мол. % ДАК

Эфир	Мол. вес	Коэффициент полимеризации	Т. пл., °С
АИЭ	2034	10,7	90—95
АИХ	2307	8,5	100—110
АИФ	1835	8,0	85—90
АИТ	1390	5,5	130—135

Таблица 3

Расчет ненасыщенности по данным ИК-спектроскопии для полимеров, полученных при 70°

Поли- меры	$D_1/D_2 = C_{C=C}$		Остаточ- ная ненасы- щенность, %
	моно- мера	полимера	
АИЭ	2,38	0,95	40
АИХ	3,22	1,31	45
АИФ	2,98	1,74	50
АИТ	2,01	0,94	47

С целью количественной оценки реакционной способности эфиров в зависимости от их химического строения и выяснения механизма полимеризации была изучена кинетика полимеризации в различных условиях двумя методами: электропроводности и дилатометрическим.

В первом случае полимеризацию проводили в электролитической

ячайке при 70, 80 и 90° в присутствии 1 мол. % ДАК (от мономера). Константы скорости полимеризации определяли по тангенсу угла наклона линейного участка кривых зависимости $\lg \rho_v$ во времени [4, 8, 9]. Определенные графически константы скорости и энергии активации приведены в табл. 4.

Для подтверждения достоверности полученных значений энергии активации, а также для определения истинной скорости полимеризации

был применен второй метод — дилатометрический. Полимеризацию проводили в дилатометре в присутствии 1 мол. % ДАК при тех же температурах (70, 80, 90°). Для стационарной стадии процес-

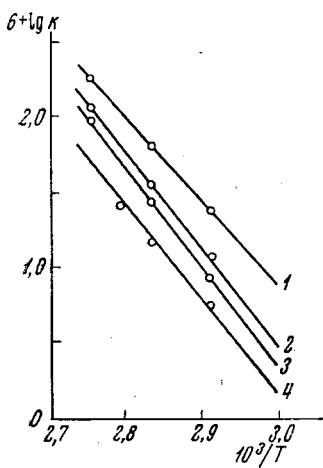


Рис. 4. Зависимость $\lg k$ от $10^3 / T$: 1 — АИЭ; 2 — АИХ; 3 — АИХ; 4 — АИТ

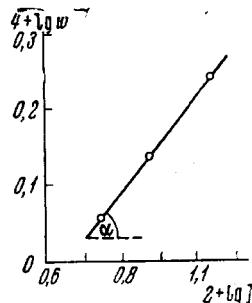


Рис. 5. Зависимость $\lg w$ от $\lg I$ для АИЭ при 70°

са были определены графически (рис. 3) константы скорости полимеризации (табл. 4). Было установлено, что скорость полимеризации изучаемых эфиров подчиняется закономерностям реакции первого порядка до глубины превращения $\sim 20—30\%$.

Из зависимости $\lg k$ от $1/T$ были найдены значения энергии активации (рис. 4, табл. 4). Из табл. 4 видно, что энергии активации, определенные двумя методами, имеют близкие значения.

Таблица 4

Полимеризация аллилизопропениловых эфиров этилфосфиновой и арилфосфиновых кислот в массе (1 мол. % ДАК от мономера)

Мономер	[M], моль/л	[I] · 10 ² , моль/л	Темпера- тура, °С	$w \cdot 10^5$, моль/л · сек	$K' \cdot 10^5$, сек ⁻¹ (по электро- проводно- сти)	$K' \cdot 10^5$, сек ⁻¹ (ди- лата- метриче- ски)	E, ккал/моль		$4 \cdot 10^{-12}$
							по элек- тродпро- водности	дила- тометриче- ски	
АИЭ	5,20	5,30	70	13,22	1,2	2,4	24,0	24,6	0,50
			80	37,80	3,0	6,4			
			90	117,00	7,2	18,0			
АИХ	4,45	4,41	70	5,40	1,1	1,2	27,1	27,9	6,02
			80	16,06	3,0	3,7			
			90	53,80	7,0	12,0			
АИФ	4,68	4,66	70	4,28	1,0	0,95	27,2	28,2	9,14
			80	12,46	3,1	2,8			
			90	42,14	7,3	9,9			
АИТ	4,38	4,38	70	2,64	0,88	0,6	28,0	28,3	6,23
			80	6,40	3,3	1,5			
			85	11,00	7,2**	2,54			

* По данным электропроводности $K' \cdot 10^5$, сек⁻¹ = $\text{tg} \alpha = \lg \rho_v / \tau$, где ρ_v — удельное сопротивление, τ — время, сек.

** Опыт проводили при 90°.

Таким образом, на основании молекулярных весов полимеров, количественного определения оптических плотностей в мономерах и полимерах и кинетических результатов можно сделать вывод, что реакционная способность эфиров уменьшается в ряду: АИЭ > АИХ > АИФ > АИТ.

Для выяснения механизма полимеризации на примере АИЭ была изучена зависимость скорости полимеризации от количества инициатора (ДАК) при 70°. Тангенс угла наклона составлял 0,57. Следовательно, уравнение скорости полимеризации можно записать: $w = k \cdot t^{0,57}$ (рис. 5). Известно, что такая зависимость указывает на бимолекулярный механизм обрыва цепи. Однако низкие коэффициенты полимеризации (табл. 2) и быстрое уменьшение скорости полимеризации (рис. 3) можно объяснить тем, что рост цепи прекращается в основном вследствие деградационной передачи цепи, характерной для полимеризации аллильных соединений под действием инициаторов радикального типа [10].

Экспериментальная часть

Очистка полимеров. Полимеры растворяли в метиловом спирте. Метиловый спирт и непрореагировавший мономер отгоняли в вакууме (в вакуумном пистолете) сначала на холода (масляный насос), затем при 56°. Но этот метод очистки оказался недостаточным, так как часть мономера оставалась в полимере. Для окончательного удаления мономера из полимера мы пользовались переосаждением полимера из спиртового раствора эфиром.

ИК-спектры мономеров и полимеров снимали в иленке. Полимеры наносили на стекла напылением из спиртового раствора.

Изучение кинетики полимеризации методом электропроводности проводили в электростатической ячейке емкостью в 1,5 мл с платиновыми электродами. Постоянная ячейки $\kappa = 0,13173$. Ячейка была снабжена двумя кранами для вакуумирования и продувки сухим азотом. Для измерения сопротивления использовали высокомоментный фазочувствительный мост переменного тока, состоящий из ИНО-ЗМ, ЗГ-10 и набора магазинов сопротивлений.

Изучение кинетики дилатометрическим методом вели в дилатометре с градуированным капилляром диаметром 2,8 мм. Дилатометр перед заполнением мономером с инициатором прогревали и вакуумировали (10^{-2} мм) с многократной продувкой сухим азотом. Для каждой серии опытов готовили 1%-ный мольный раствор ДАК в мономере. Заполненный дилатометр помешали неоднократно в твердую углекислоту, вакуумировали и продували сухим азотом до полного удаления кислорода воздуха. Полимеризацию проводили в терmostате У-8, в котором поддерживали температуру с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Измерения изменений объема в дилатометре вели при помощи катетометра КМ-6. Выход полимера определяли по формуле [11]: $x, \% = \Delta v_t \cdot 100 / v_0 \cdot K$, где K — уменьшение объема системы при 100%-ном превращении мономера в полимер при температуре опыта. K определяли по формуле: $K = 1 - d_{\text{мон}} / d_{\text{пол}}$. Для нахождения K были определены значения плотности мономера ($d_{\text{мон}}$) и полимера ($d_{\text{пол}}$) при разных температурах. Результаты определения сведены в табл. 5.

Молекулярные веса полимеров определяли эбуллиоскопическим методом в этиловом спирте при помощи эбуллиометра (типа Рейя), в котором измерительным устройством служила пятиспайная хромель-копелевая дифференциальная термопара [12].

Таблица 5

Удельные веса мономеров и полимеров

Темпера- тура, °C	АИЭ			АИХ			АИФ			АИТ		
	$d_{\text{МОН}}$	$d_{\text{ПОЛ}}$	K									
70	0,9980	1,1695	0,1466	1,1560	1,3387	0,1365	1,1105	1,2856	0,1362	1,0744	1,2450	0,1370
80	0,9825	1,1534	0,1482	1,1480	1,3295	0,1373	1,1031	1,2797	0,1380	1,0658	1,2400	0,1391
90	0,9780	1,1506	0,1500	1,1393	1,3232	0,1390	1,0941	1,2715	0,1395	1,0701*	1,2443*	0,1400*

* Измерения проводили при 85°.

Выходы.

1. Получены полимеры аллилизопропениловых эфиров этил-, фенил-, *n*-хлорфенил- и *n*-толилфосфиновой кислот.
2. ИК-спектроскопией показано, что полимеризация идет по аллильной связи. Установлена симбатность между реакционной способностью мономеров в реакции полимеризации и относительной оптической плотностью связи, участвующей в полимеризации: АИХ > АИФ > АИТ.
3. Изучена кинетика блочной полимеризации аллилизопропениловых эфиров этил-, фенил-, *n*-хлорфенил и *n*-толилфосфиновой кислот в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при 70, 80 и 90°.
4. Показано, что в ряду эфиров арилфосфиновых кислот способность к полимеризации повышается с увеличением электроотрицательности заместителя у фосфора.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
24 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Кривошееva, А. И. Разумов, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 3, 1247, 1961.
2. И. А. Кривошееva, А. И. Разумов, Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягфарова, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 160.
3. И. А. Кривошееva, А. И. Разумов, Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягфарова, Высокомолек. соед., 8, 1960, 1966.
4. А. И. Разумов, И. А. Кривошееva, Л. А. Чемоданова, Гр. КХТИ, вып. 35, 464, 1967.
5. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашов, Р. Б. Шлейффман, Л. Б. Данилевская, Высокомолек. соед., 8, 519, 1966.
6. R. M. Pike, R. A. Cohen, J. Polymer Sci., 44, 531, 1960.
7. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Э. А. Ишмаева, Ж. общ. химии, 33, 2510, 1963.
8. J. A. Awkward, R. W. Warfield, M. C. Petree, J. Polymer Sci., 27, 199, 1958; R. W. Warfield, M. C. Petree, J. Polymer Sci., 37, 305, 1959.
9. В. И. Бухгалтер, Л. Н. Пирожная, Б. И. Сажин, Н. И. Сергеева, Высокомолек. соед., 6, 118, 1964.
10. P. Bartlett, R. Altschul, J. Amer. Chem. Soc., 67, 812, 816, 1945.
11. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 349.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 1, 400, 1959.

STUDYING OF INITIATED POLYMERIZATION OF MIXED ALLYL-ISOPROPENYL ESTERS OF ETHYLPHOSPHINIC AND ARYLPHOSPHINIC ACIDS BY MEANS OF ELECTROCONDUCTIVITY, DILATOMETRY AND INFRARED SPECTROSCOPY

I. A. Krivosheeva, T. B. Borisova, A. I. Razumov

Summary

Allyl-isopropenyl esters of ethyl-, phenyl-, *p*-chlorophenyl and *p*-tolylphosphinic acids with degree of polymerization of 5–11 have been prepared. Kinetics of polymerization in mass in presence of azo-*bis*-isobutyronitrile is studied by electroconductivity and dilatometry at 70, 80 and 90°C. Activation energies have been determined. The esters can be set in series on reactivity

