

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) ХХІ

1970

№ 5

УДК 66.095.26:678.86

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ  
ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. С. Колесников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова,

*Г. М. Лукъянова*

Ранее нами были описаны результаты изучения кинетики полимеризации диметилового эфира винилфосфоновой кислоты [1]. Для выяснения влияния величины и строения алкильного радикала на течение процесса полимеризации эфиров винилфосфоновой кислоты было проведено изучение кинетики полимеризации ряда таких эфиров в блоке в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Экспериментальная часть

Эфиры винилфосфоновой кислоты (ВФК) синтезировали взаимодействием хлорангидрида винилфосфоновой кислоты с избытком соответствующего спирта в присутствии триэтиламина в среде абсолютного серного эфира.

**Диэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали 59,90 г (1,3 моля) абсолютного этилового спирта, 59,13 г (1 моль) осущененного триэтиламина и 500 мл серного эфира. Содержимое колбы охлаждали смесью ацетона с твердой углекислотой. Температуру реакции поддерживали в интервале от 0 до +5°. По достижении необходимой температуры в колбу при энергичном перемешивании по каплям приливали разбавленный серным эфиром хлорангидрид ВФК.

Таблица 1

Эфиры винилфосфоновой кислоты

Эфир ВФК	Наши данные			Литературные данные			
	T <sub>кип.</sub> , °C/mm	<sup>20</sup> n <sub>D</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	T <sub>кип.</sub> , °C/mm	<sup>20</sup> n <sub>D</sub>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	литера- турная ссылка
Диэтиловый	55—57/3	1,4288 *	1,0580 *	60—62/2	1,4291	1,0525	[2]
Ди- <i>n</i> -пропиловый	94—96/5	1,4342	1,0130	83—83,5/3	1,4350	1,0057	[3]
Диизопропиловый	61/2	1,4250	0,9860	58—59/2	1,4263	0,9948	[3]
Ди- <i>n</i> -бутиловый	101—103/2	1,4380	0,9810	115—116/5	1,4372	0,9810	[4]
Ди- <i>n</i> -амиловый **	119—120/2	1,4412	0,9620	—	—	—	—

\* Определены при 20,5°.

\*\* Ди-*n*-амиловый эфир винилфосфоновой кислоты синтезирован нами впервые.

При реакции образуется объемистый осадок хлористоводородной соли триэтиламина, и поэтому после добавления всего хлорангидрида в полученную смесь приливали еще 100—150 мл сухого эфира. Затем охлаждающую баню заменяли на водянную и при слабом перемешивании содержимое колбы кипятили 1,5—2 часа. На следующий день отделяли осевшую на дно колбы соль от эфирного раствора продуктов реакции. Осадок 2—3 раза промывали серным эфиром, присоединяли эфирные вытяжки к основному раствору и с помощью водоструйного насоса на холоду, а затем при слабом нагревании удаляли из смеси серный эфир и большую часть избыточного количества этилового спирта. Непрореагировавшие исходные вещества и продукты реакции разделяли вакуумной перегонкой в токе азота. Аналогичным способом были получены и другие исследованные нами эфиры ВФК. В табл. 1 приведены характеристики полученных эфиров, которые совпадают с опубликованными ранее константами этих веществ.

**Полимеризация.** Полимеризацию проводили в дилатометрах с калибранными капиллярами. В дилатометр помещали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) в количестве, отвечающем 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мол.-% (в зависимости от условий эксперимента) от эфира винилфосфоновой кислоты. Затем в дилатометр перегоняли в глубоком вакууме ( $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  мм) соответствующий эфир ВФК, применяя для

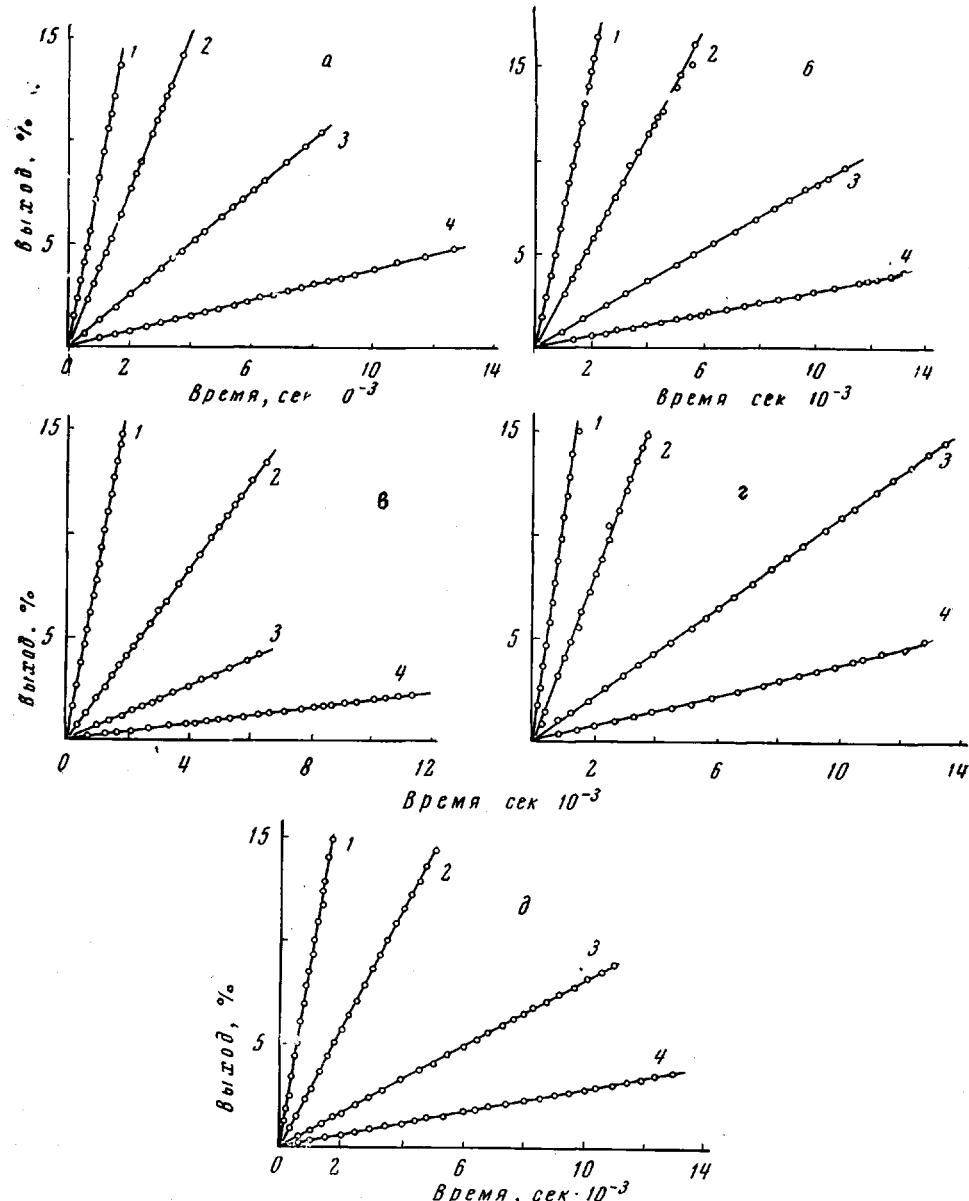


Рис. 1. Кинетика полимеризации диэтилового эфира (а), ди-*n*-пропилювого эфира (б), дизопропилювого эфира (в), ди-*n*-бутилового эфира (г) и ди-*n*-амилового эфира (д) ВФК при:

1 — 70, 2 — 60, 3 — 50, 4 — 40°

этой цели «гребенку». Эфир винилфосфоновой кислоты предварительно очищали перегонкой в вакууме в токе азота и освобождали от растворенных газов многократным замораживанием и оттаиванием в глубоком вакууме. Заполненные дилатометры отпаивали и помещали в проточный термостат, в котором поддерживалась желаемая температура с точностью  $\pm 0,05$ — $0,10$ °.

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 непро-

реагировавший 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 ( $10^{-4} - 10^{-5}$  мм) при  $50 - 55^\circ$ . Полимеризацию проводили при  $40, 50, 60$  и  $70^\circ$  с 1 мол. % ДАК и при  $50^\circ$  с различными концентрациями инициатора. При принятых условиях было проведено не менее двух опытов; воспроизводимость была удовлетворительной. На рис. 1 приведены зависимости средних выходов полимеров от продолжительности полимеризации.

Для оценки выхода полимера по уменьшению объема при полиме-

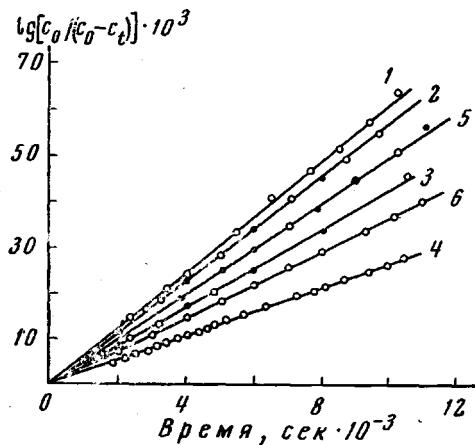


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\lg [C_0 / (C_0 - C_t)]$  от времени  
1 — диметиловый, 2 — диэтиловый, 3 — ди-*n*-пропиленовый, 4 — дизопропиленовый, 5 — ди-*n*-бутиловый, 6 — ди-*n*-амиловый эфиры ВФК

Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$ . Номера прямых соответствуют номерам прямых рис. 2

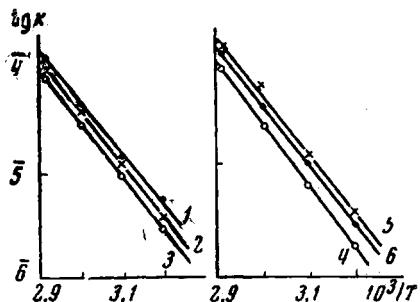


Рис. 3

ризации мономера были определены удельные веса эфиров ВФК и их полимеров при различных температурах и были получены следующие результаты (табл. 2).

Зависимость удельных весов мономеров и полимеров, указанных в табл. 2, от температуры описывается уравнением вида:

$$d = A + B/T,$$

где  $d$  — удельный вес мономера или полимера,  $T$  — абсолютная температура; значения  $A$  и  $B$  указаны в табл. 2. Выход полимера по уменьшению объема вычисляли по формуле:

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

В результате преобразований эта формула превращается в

$$C = \frac{\Delta V \cdot 100}{V_0 [1 - d_m/d_n]},$$

где  $C$  — выход, %,  $\Delta V$  — изменение объема к моменту времени  $t$ ,  $V_0$  — начальный объем при температуре опыта, мм,  $d_m$  и  $d_n$  — удельные веса мономера и полимера при температуре опыта соответственно. Вычисленные значения  $[1 - d_m/d_n]$  в интервале температур от  $40$  до  $70^\circ$  даны в табл. 3.

На основании полученных результатов (см. рис. 1) для стационарных стадий процесса полимеризации эфиров ВФК были вычислены константы скорости реакции при данной концентрации инициатора как для реакций, подчиняющихся закономерностям реакции первого порядка (см. рис. 2).

Средние значения этих констант приведены в табл. 4.

Средние значения скорости реакции на начальной стадии стационарного процесса, найденные из графической зависимости выхода полимера от продолжительности реакции, приведены в табл. 5.

На рис. 3 представлены зависимости  $\lg k$  от  $1/T$ .

### Обсуждение результатов

Средние значения скорости реакции на начальной стадии стационарного процесса, найденные из графической зависимости выхода полимера от продолжительности реакции, приведенные в табл. 5, показывают, что

Таблица 2  
Удельные веса мономеров и полимеров эфиров ВФК

T, °C	Удельный вес		A		B	
	мономера	полимера	мономера	полимера	мономера	полимера
<b>Диэтиловый эфир ВФК</b>						
40	1,045	1,189				
50	1,038	1,187				
60	1,032	1,184	0,821	70,25	1,106	25,93
70	1,026	1,182				
<b>Ди-n-пропиловый эфир ВФК</b>						
40	1,002	1,175				
50	0,996	1,160				
60	0,991	1,149	0,820	57,14	0,718	143,20
70	0,986	1,135				
<b>Дизопропиловый эфир ВФК</b>						
40	0,979	1,178				
50	0,974	1,173				
60	0,969	1,169	0,808	53,57	1,018	50,20
70	0,964	1,164				
<b>Ди-n-амиловый эфир ВФК</b>						
40	0,973	1,085				
50	0,969	1,0735				
60	0,965	1,061	0,849	38,67	0,680	126,80
70	0,962	1,0495				
<b>Ди-n-бутиловый эфир ВФК</b>						
40	0,653	1,034				
50	0,949	1,028				
60	0,945	1,022	0,821	41,43	0,832	63,57
70	0,9415	1,016				

Таблица 3  
Значения  $(1 - d_m/d_p)$  эфиров ВФК

Эфир ВФК	$1 - d_m/d_p$			
	40°	50°	60°	70°
Диэтиловый	0,1211	0,1255	0,1284	0,1320
Ди-n-пропиловый	0,1473	0,1413	0,1376	0,1313
Дизопропиловый	0,1689	0,1697	0,1711	0,1718
Ди-n-бутиловый	0,1032	0,0973	0,0905	0,0834
Ди-n-амиловый	0,077	0,0762	0,0745	0,0729

полимеризация протекает с небольшой скоростью при сравнительно высокой концентрации инициатора.

Известно, что

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

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

Скорость инициирования равна

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

Таблица 4

## Константы скорости реакции полимеризации эфиров ВФК

Эфир ВФК	$k \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$ при				$E, \text{ккал/моль}$
	40°	50°	60°	70°	
Диметиловый *	0,56	1,48	4,64	13,1	22,0
Диэтиловый	0,39	1,32	4,08	8,83	22,6
Ди- <i>n</i> -пропиловый	0,30	0,97	3,02	8,36	23,4
Дизопропиловый	0,18	0,63	2,19	8,06	25,0
Ди- <i>n</i> -бутиловый	0,36	1,14	4,69	11,1	24,3
Ди- <i>n</i> -амиловый	0,29	0,85	3,08	8,9	24,2

\* Здесь и далее для сравнения приводятся также данные для диметилового эфира ВФК, определенные нами ранее [1].

Таблица 5

Скорость реакции полимеризации эфиров ВФК  
(Концентрация ДАК 1 мол. %)

Эфир ВФК	Скорость полимеризации, $w$							
	% / сек. $\cdot 10^3$				мол/л. сек. $\cdot 10^5$			
	40°	50°	60°	70°	40°	50°	60°	70°
Диметиловый	0,56	1,41	4,42	11,9	4,70	11,7	36,4	97,6
Диэтиловый	0,38	1,27	3,86	8,19	2,42	7,47	22,3	51,2
Ди- <i>n</i> -пропиловый	0,30	0,90	2,87	7,74	1,56	4,66	14,8	39,7
Дизопропиловый	0,20	0,66	2,10	7,74	1,02	3,35	11,3	40,0
Ди- <i>n</i> -бутиловый	0,38	1,11	4,08	10,8	1,68	4,88	17,9	47,2
Ди- <i>n</i> -амиловый	0,29	0,83	2,93	8,57	1,11	3,17	11,2	32,5

Таблица 6

Скорость инициирования и величина ( $k_p/k_o^{1/2}$ )  
при полимеризации эфиров ВФК

$T, ^\circ\text{C}$	$w_{\text{ин}} \cdot 10^7, \text{моль/л. сек}$	[M], моль/л	$k_p/k_o^{1/2} \cdot 10^2$	$T, ^\circ\text{C}$	$w_{\text{ин}} \cdot 10^7, \text{моль/л. сек}$	[M], моль/л	$k_p/k_o^{1/2} \cdot 10^2$
Диметиловый эфир							
40	0,40	8,35	2,81	40	0,24	5,09	1,29
50	1,97	8,30	3,17	50	1,20	5,07	1,91
60	8,83	8,24	4,70	60	5,43	5,04	3,04
70	36,1	8,20	6,26	70	22,1	5,02	5,35
Диэтиловый эфир							
40	0,306	6,37	2,19	40	0,21	4,42	2,62
50	1,50	6,32	3,05	50	1,05	4,40	3,42
60	6,74	6,29	4,71	60	4,69	4,38	5,96
70	27,5	6,25	4,93	70	19,2	4,37	7,77
Ди- <i>n</i> -пропиловый эфир							
40	0,25	5,21	1,89	40	0,18	3,84	2,16
50	1,23	5,18	2,57	50	0,91	3,82	2,74
60	5,53	5,16	3,86	60	4,08	3,81	4,60
70	22,6	5,13	5,15	70	16,7	3,79	6,72
Ди- <i>n</i> -амиловый эфир							

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

Константу скорости реакции распада инициатора (в данном случае ДАК) вычисляли по формуле [5]:

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

Температура, °C	40	50	60	70
$k_{\text{расп}} \cdot 10^6, \text{ сек}^{-1}$	0,40	1,98	8,93	36,7

Если принять фактор вероятности  $f$  равным 0,6 и воспользоваться экспериментально найденными значениями скорости полимеризации (см. табл. 5), то в результате вычислений по формулам (1) — (3) получаем значения, приведенные в табл. 6.

По зависимости констант скорости реакции от температуры в аррениусовых координатах была найдена энергия активации реакции полимеризации эфиров ВФК ( $E$ ) (рис. 3), значения которой приведены в табл. 4.

Таблица 7

Значения  $(E_p - E_o/2)$  при полимеризации эфиров ВФК

Эфир ВФК	$(E_p - E_o/2), \text{ ккал/моль}$	
	вычислено из энергии активации реакции полимеризации	найдено графическим решением уравнения (4)
Диметиловый	6,35	6,6
Диэтиловый	6,95	5,8
Ди- <i>n</i> -пропильтовый	7,75	7,6
Дизопропильтовый	9,35	9,5
Ди- <i>n</i> -бутиловый	8,65	7,7
Ди- <i>n</i> -амиловый	8,55	8,8

Как видно из табл. 4, величины энергии активации реакции полимеризации различных эфиров ВФК отличаются незначительно. Наблюдающаяся разница может быть следствием уменьшения суммарной энергии активации реакций обрыва цепи.

Энергия активации реакции роста цепи при полимеризации рассматриваемых эфиров ВФК может изменяться в результате возникновения пространственных затруднений, которыми в нашем случае можно пренебречь.

Из найденных энергий активации реакции полимеризации эфиров ВФК и известной энергии распада ДАК, равной 31,3 ккал/моль [6], были найдены значения  $(E_p - E_o/2)$ , приведенные в табл. 7.

Графическим решением уравнения

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

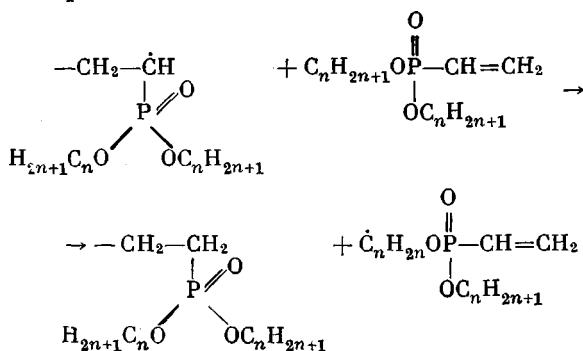
были найдены значения  $(E_p - E_o/2)$ , величины которых приведены в табл. 7. Из табл. 7 видно, что величины  $(E_p - E_o/2)$ , найденные двумя способами, удовлетворительно согласуются друг с другом. Данные, приведенные в табл. 7, показывают, что для ряда эфиров ВФК с увеличением числа атомов водорода в эфирном алкильном радикале разность  $(E_p - E_o/2)$  возрастает. Энергия активации реакции роста цепи является постоянной при полимеризации всех изученных эфиров ВФК, так как эта стадия процесса полимеризации во всех случаях заключается во взаимодействии однотипных растущих радикалов с двойной связью винильной группы. Незначительные отклонения могут быть связаны с пространственными препятствиями, которые могут проявляться при достаточно большой длине алкильных радикалов. Определяющей величиной в разности

$(E_p - E_o / 2)$  является в данном случае энергия активации обрыва цепи.

Обрыв цепи может происходить различными путями — рекомбинацией и диспропорционированием растущих радикалов, передачей цепи через мономер, передачей цепи через полимер и т. п.

Энергии активации реакций, приводящих к обрыву цепи, различны, и при возрастании роли одной из них в общем процессе обрыва цепи суммарная энергия активации будет изменяться.

Из сопоставления величин, приведенных в табл. 7, напрашивается вывод, что с увеличением числа атомов водорода в эфирном радикале кажущаяся энергия активации реакции обрыва цепи уменьшается и что, по-видимому, доля обрыва цепи за счет передачи цепи через мономер возрастает. Если это так, то кажущаяся энергия активации реакции передачи цепи через мономер по схеме:



меньше энергии активации взаимодействия двух растущих радикалов. Такое предположение вполне возможно, поскольку с увеличением длины радикалов в эфирных группах будут возрастать пространственные препятствия взаимодействию растущих радикалов, и при их сближении более вероятным будет взаимодействие одного из растущих радикалов с C—H-связью эфирной группы.

В случае дизопропилового эфира ВФК величина  $(E_p - E_o / 2)$  максимальна, что, по нашему мнению, объясняется легко идущей передачей цепи с участием атома водорода у третичного атома углерода, приводящей к понижению кажущейся энергии активации обрыва цепи.

Используя известное уравнение:

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

(где  $v$  — длина кинетической цепи,  $k_{\text{расп}}$  — константа скорости реакции распада инициатора,  $f$  — эффективность инициирования, принятая, как и раньше [1], равной 0,6,  $k_p$  и  $k_o$  — константы скоростей реакций роста и обрыва цепи соответственно,  $[M]$  — концентрация мономера, моль/л,  $[I]$  — концентрация инициатора, моль/л), мы вычислили длину кинетических цепей при полимеризации эфиров ВФК. Полученные результаты приведены в табл. 8, где даны также значения молекулярных весов и коэффициентов полимеризации.

Из табл. 8 видно, что коэффициенты полимеризации полимеров эфиров ВФК на порядок и более меньше длины кинетических цепей.

Причиной столь большого несоответствия коэффициентов полимеризации и длин кинетических цепей является, по нашему мнению, передача цепи через мономер.

В нашем случае интересно было определить значение  $(A_p / A_o)^{1/2}$ , что мы и сделали, пользуясь уравнением (4).

Увеличение отношения  $A_p / A_o^{1/2}$  можно объяснить следующим образом.  $A_p$ , характеризующее взаимодействие растущего радикала с мономе-

ром, в этом случае возрастает в большей степени, чем скорость взаимодействия двух растущих радикалов. Однако взаимодействие растущего радикала с мономером приводит не только к увеличению длины макромолекулы, но и к передаче цепи с участием эфирного алкильного радикала. Как видно из табл. 9, с увеличением длины нормального алкильного радикала отношение  $A_p / A_o^{1/2}$  возрастает, что связано с увеличением числа

Таблица 8

Длины кинетических цепей и молекулярные веса полимеров эфиров ВФК

T, °C	v	Мол. вес (эбулиоско- пический метод)	Коэффици- ент полими- резации $\bar{P}$	T, °C	v	Мол. вес (эбулиоско- пический метод)	Коэффици- ент полими- резации $\bar{P}$
Диметиловый эфир ВФК							
40	1170	6600	49	40	420	800	4,2
50	590	6000	44	50	280	1030	5,4
60	410	8970	62	60	210	930	4,8
70	270	6780	50	70	180	1020	5,3
Дизтиловый эфир ВФК							
40	800	1270	7,7	40	790	2990	13,6
50	500	2370	14,4	50	470	4020	18,2
60	360	—	—	60	380	—	—
70	185	2410	14,7	70	250	—	—
Ди-n-пропиловый эфир ВФК							
40	620	—	—	40	610	7600	30,6
50	380	4100	21,3	50	350	6300	25,4
60	270	6390	33,2	60	270	5070	20,4
70	180	4200	21,8	70	200	4600	18,6
Ди-n-амиловый эфир ВФК							

атомов водорода в радикале, способных принимать участие в реакции передачи цепи. В случае дизопропилового эфира это отношение является максимальным, что объясняется наличием атома водорода у третичного углеродного атома, легко принимающего участие в реакции передачи цепи. Это хорошо согласуется с данными табл. 8, из которой видно, что в случае дизопропилового эфира прекращение роста цепи происходит главным образом путем передачи цепи через мономер (в этом случае коэффициент полимеризации почти на два порядка меньше длины кинетической цепи).

Таблица 9

Значения ( $A_p / A_o^{1/2}$ ) при полимеризации эфиров ВФК

Эфир ВФК	$(A_p / A_o^{1/2}) \cdot 10^3$	Эфир ВФК	$(A_p / A_o^{1/2}) \cdot 10^3$
Диметиловый	1,0	Дизопропиловый	54,9
Дизтиловый	0,3	Ди-n-бутиловый	6,2
Ди-n-пропиловый	3,7	Ди-n-амиловый	27,3

С целью выяснения роли передачи цепи через мономер в обрыве цепи нами была проведена полимеризация диметилового и дизопропилового эфиров ВФК при различных концентрациях инициатора. Эти эфиры были выбраны потому, что можно было предполагать, что передача цепи через мономер легче всего будет происходить при полимеризации дизопропилового эфира ВФК, благодаря наличию в его молекуле атома водорода у двух третичных атомов углерода, а труднее всего передача цепи должна

происходить через диметиловый эфир ВФК, так как в нем содержатся атомы водорода только у первичных атомов углерода. Остальные эфиры ВФК, содержащие как группы  $\text{CH}_3$ , так и группы  $\text{CH}_2$ , должны занимать, по нашему мнению, промежуточное положение между диметиловым и дизо-

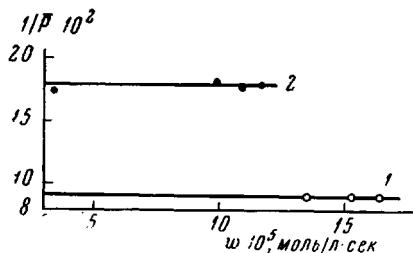


Рис. 4. Зависимость  $1/\bar{P}$  от  $w$  при полимеризации диметилового (1),  $C_m = 0,09$  и дизопропилового (2),  $C_m = 0,18$  эфиров ВФК

пропиловым эфирами ВФК вследствие наличия в них групп  $\text{CH}_2$ , по реакционной способности (при взаимодействии со свободными радикалами) занимающих промежуточное положение между группами  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}$ .

Передачей цепи через полимер в этих случаях можно было, по-видимому, пренебречь, так как конверсия мономеров в полимеры во всех случаях была невелика и не превышала 15 %.

Поскольку передача цепи через инициатор (ДАК) практически не имеет места, то справедливо уравнение

$$1/\bar{P} = C_m + Aw$$

Для синтезированных полимеров эфиров ВФК были определены молекулярные веса и были найдены скорости полимеризации (табл. 10); на основании этих данных графически были найдены значения передачи цепи через мономеры (рис. 4).

Таблица 10

Полимеризация эфиров ВФК в присутствии различных концентраций инициатора

Концентрация ДАК, мол. %	Скорость полимеризации $w \cdot 10^5$ , моль/л·сек	Мол. вес	$1/\bar{P} \cdot 10^2$	Концентрация ДАК, мол. %	Скорость полимеризации $w \cdot 10^5$ , моль/л·сек	Мол. вес	$1/\bar{P} \cdot 10^2$
<b>Диметиловый эфир ВФК</b>				<b>Дизопропиловый эфир ВФК</b>			
1,5	13,5	1470	9,3	1,0	3,4	1100	17,5
2,0	15,3	1500	9,1	1,5	9,9	1060	18,2
2,5	16,4	1500	9,1	2,0	10,8	1080	17,8
				2,5	11,7	1070	18,0

Из табл. 10 и рис. 4 видно, что на ранней стадии полимеризации передача цепи через мономер (точнее — через алкильную группу эфира ВФК) является основным процессом, приводящим к прекращению роста макромолекул; это хорошо согласуется с наблюдаемым различием в длинах кинетических цепей и коэффициентах полимеризации полимеров эфиров ВФК (см. табл. 8).

Не исключена возможность передачи цепи на более поздней стадии полимеризации через алкильные группы образовавшихся полимеров. Это должно приводить к образованию разветвленных полимеров. В таких разветвленных полимерах боковые ветви будут соединены с основной цепью сложноэфирной связью, и при действии спирта будет происходить замена боковой цепи на эфирную группу. Такая замена скажется прежде всего на молекулярном весе и на свойствах полимера, что связано с переходом от разветвленных структур к линейным.

Для подтверждения высказанного предположения проводили алкоголиз полимеров эфиров ВФК большим избытком соответствующего спирта в присутствии 1 вес. % *n*-толуолсульфокислоты или при пропускании через реакционную смесь сухого хлористого водорода, или в отсутствие катализатора. Характеристическую вязкость определяли по результатам измерения вязкости растворов полимеров в этаноле и дихлорэтане. Полученные результаты приведены в табл. 11.

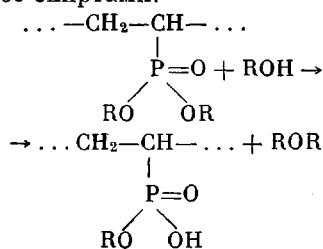
Таблица 11

Алкоголиз полимеров эфиров ВФК

Полимер эфира ВФК (катализатор)	[η] в спирте, д.л./г		Содержание омыленных эфирных групп, %
	до алкоголиза	после алкоголиза	
Диэтилового (HCl)	0,046	0,031	—
Ди- <i>n</i> -пропилового (HCl)	0,058	0,023	—
Дизопропилового (HCl)	0,048	0,033	—
Дизопропилового ( <i>n</i> -толуолсульфокислота)	0,048	0,034	—
Дизопропилового (без катализатора)	0,048	0,037	—
Ди- <i>n</i> -бутилового (HCl)	0,056	0,039	37,3
Ди- <i>n</i> -амилового (HCl)	0,056	—	75,5

Из табл. 11 видно, что характеристическая вязкость полимеров после алкоголиза значительно понижается, что свидетельствует о деструктивных процессах, протекающих при действии спирта на полимеры эфиров винилфосфоновой кислоты. Эти деструктивные процессы связаны, по нашему мнению, с отщеплением боковых ветвей, соединенных с основной цепью эфирными связями.

Одновременно с понижением молекулярного веса полимеров наблюдается появление кислотности продуктов алкоголиза. Это может быть объяснено, по-видимому, образованием простых эфиров при взаимодействии полимеров эфиров ВФК со спиртами:



Однако это предположение требует дополнительной экспериментальной проверки.

#### Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации эфиров винилфосфоновой кислоты в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты и определены кинетические параметры полимеризации.

2. Показано, что основным процессом, приводящим к прекращению роста макромолекул при полимеризации эфиров винилфосфоновой кислоты, является передача цепи через алкильные группы мономера.

3. Установлено, что на более поздних стадиях полимеризации имеет место передача цепи через алкильные группы полимеров.

4. Синтезированы эфиры винилфосфоновой кислоты и определены их свойства; определены удельные веса мономеров и полимеров эфиров винилфосфоновой кислоты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колосников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., 6, 615, 1964.
  2. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1947, 233.
  3. Г. С. Колосников, Е. Ф. Родионова. Высокомолек. соед., 1, 641, 1959.
  4. А. Н. Пудовик, М. Г. Имаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 916.
  5. L. M. Argett, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2027, 1952.
  6. F. M. Lewis, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 747, 1949.
- 

## KINETICS OF POLYMERIZATION OF VINYLPHOSPHONIC ESTERS

**H. S. Kolesnikov, I. G. Safaralieva, E. F. Rodionova,  
G. M. Luk'yanova**

### Summary

Kinetics of polymerization of five vinylphosphonic esters in presence of 1—2,5 mol.% of azo-*bis*-isobutyronitrile have been studied. The main process of chain termination is transfer through alkyl groups in monomer and polymer.

---