

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1970

Том (A) XII

№ 9

УДК 541.64+547.241

КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРИЛДИХЛОРФОСФИНОВ  
С ДИВИНИЛОМ

*C. P. Рафикова, Н. Д. Казакова, Г. А. Дьячков*

Ранее [1—3] нами были описаны некоторые закономерности сополимеризации арилдихлорфосфинов (АДФ), а именно, фенилдихлорфосфина (ФДФ), толидихлорфосфина (ТДФ) и хлорфенилдихлорфосфина (ХФДФ) с дивинилом (Д) при низких степенях превращения (до 10%) и было найдено, что состав образующихся сополимеров не зависит от состава смеси мономеров. Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , рассчитанные по уравнению Майо и Льюиса [4], намного меньше единицы и стремятся к нулю. Далее представлялось интересным изучить скорость сополимеризации АДФ с Д при более глубоких степенях превращения в зависимости от различных факторов. В литературе отсутствуют какие-либо данные о скорости сополимеризации АДФ с Д.

Целью настоящего исследования явилось изучение скорости сополимеризации АДФ с Д в зависимости от начального состава смеси мономеров, концентрации динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) и присутствия *n*-бензохинона (БХ).

Экспериментальная часть

АДФ, полученные по известным методикам, имели следующие физико-химические константы:  $C_6H_5PCl_2$  — т. кип. 90—91°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,6000;  $CH_3C_6H_4PCl_2$  — т. кип. 107—108°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5809;  $ClC_6H_4PCl_2$  — т. кип. 114—115°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,6106.

Дивинил очищали путем последовательного пропускания через колонки, наполненные гранулированной плавленой щелочью ( $NaOH$ ) и прокаленным  $CaCl_2$ . Затем проводили частичную предварительную сополимеризацию: в ампулу со сжиженным дивинилом (−20°) в блок-манипуляторе добавляли ДАК, *n*-бензохинон (БХ) и АДФ в рассчитанных количествах. Содержимое ампулы замораживали жидким азотом и откачивали до остаточного давления  $1 \cdot 10^{-3}$  мм, после чего ампулу запаивали и выдерживали в термостате при 60° в течение 3 час. Дивинил, не вошедший в предварительную сополимеризацию, переконденсировали через колонку с безводным  $Al_2O_3$ , в чистую сухую, откаченную от воздуха ампулу и использовали для кинетических исследований.

ДАК трижды перекристаллизовывали из этилового спирта (т. пл. 102°). БХ очищали двукратной возгонкой (т. пл. 115°). *m*-Ксиол освобождали от примесей и влаги известными методами (т. кип. 133°, 702 мм,  $n_D^{20}$  1,4972).

Исследование скорости сополимеризации в зависимости от начального состава смеси мономеров проводили дилатометрически [5] при 60° ( $\pm 0,1^\circ$ ) в присутствии 0,5 вес. % ДАК к сумме веса мономеров при разбавлении мономеров *m*-ксиолом на 50%.

Условия исследования скорости сополимеризации в зависимости от концентрации инициатора и присутствия *n*-бензохинона те же (дилатометрия, 60°, разбавление *m*-ксиолом). Необходимое количество очищенного дивинила отбирали в дилатометры переконденсацией на вакуумной установке. АДФ, инициатор и *m*-ксиол добавляли в дилатометры к дивинилу через капиллярную воронку в атмосфере сухого аргона (осушка  $P_2O_5$ ) в блок-манипуляторе. Освобождение реакционной смеси от остаточного кислорода воздуха осуществляли путем попаременного замораживания жидким азотом, откачивания до высокого вакуума и оттаивания. Затем дилатометры запаивали и до начала проведения сополимеризации хранили в жидким азоте. Вы-

ход сополимера определяли весовым методом после отмыки его петролейным эфиром от непрореагировавших мономеров в сухой среде бокса и доведения до постоянного веса в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре.

### Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные по скорости сополимеризации АДФ с Д в зависимости от начального состава смеси представлены в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из таблицы, состав сополимеров до 10% превращения, рассчитанный на основании данных элементарного анализа, мало зависит от состава смеси мономеров. Вместе с этим скорость сополимеризации существенно зависит от состава смеси мономеров. С наибольшей

Таблица 1

Данные о сополимеризации арилдихлорфосфинов ( $M_1$ ) с дивинилом ( $M_2$ )  
(60°, 0,5 вес. % ДАК)

Соотношение мономеров в исходной смеси, мол. доли		Выход со- полимера, вес. %	Содержание		Состав сополимера, мол. доли	
$M_1$	$M_2$		F	Cl	$m_1$	$m_2$
<b>Фенилдихлорфосфин</b>						
0,0484	0,9516	28,80	11,49 12,21 13,69 13,98 15,70 16,19	13,78 11,19 9,91 10,22 7,14 6,84	0,35	0,65
0,0972	0,9028	37,80	12,74 12,82	22,63 22,61	0,45	0,55
0,1981	0,8019	8,45	14,38 14,13	10,08 9,84	0,54	0,46
0,2985	0,7015	12,50	15,16 15,05	8,39 8,51	0,43	0,57
0,4000	0,6000	11,70			0,50	0,50
0,5000	0,5000	19,40			0,54	0,46
<b>Толидихлорфосфин</b>						
0,0506	0,9494	25,30	13,97 12,84 12,42 12,41	6,59 6,50 9,16 8,35	0,51	0,49
0,1005	0,8995	35,30	13,10	7,98 7,63	0,48	0,52
0,2000	0,8000		14,37 14,08	0,50	0,50	
0,3010	0,6990	13,40	14,27 14,34	7,17 7,14	0,49	0,51
0,4007	0,5993	13,80	13,81 13,58	8,77 8,99	0,48	0,52
0,5000	0,5000	13,40	12,91 13,16	9,52 9,81	0,52	0,48
<b>Хлорфенилдихлорфосфин</b>						
0,0490	0,9510	28,30	12,11 12,18	27,54 27,03	0,46	0,54
0,1005	0,8995	27,20	13,02 12,42	21,64 23,01	0,52	0,48
0,2000	0,8000	7,05	13,01 13,25	24,63 24,88	0,55	0,45
0,2994	0,7006	6,14	13,38 12,58	23,40 22,99	0,50	0,50
0,3905	0,6095	6,20	13,49 13,06	21,33 21,55	0,56	0,44
0,5000	0,5000	5,05	13,11 12,51	27,11 26,88	0,53	0,47
0,6018	0,3982	4,68	12,95 13,20	23,69 24,41	0,55	0,45

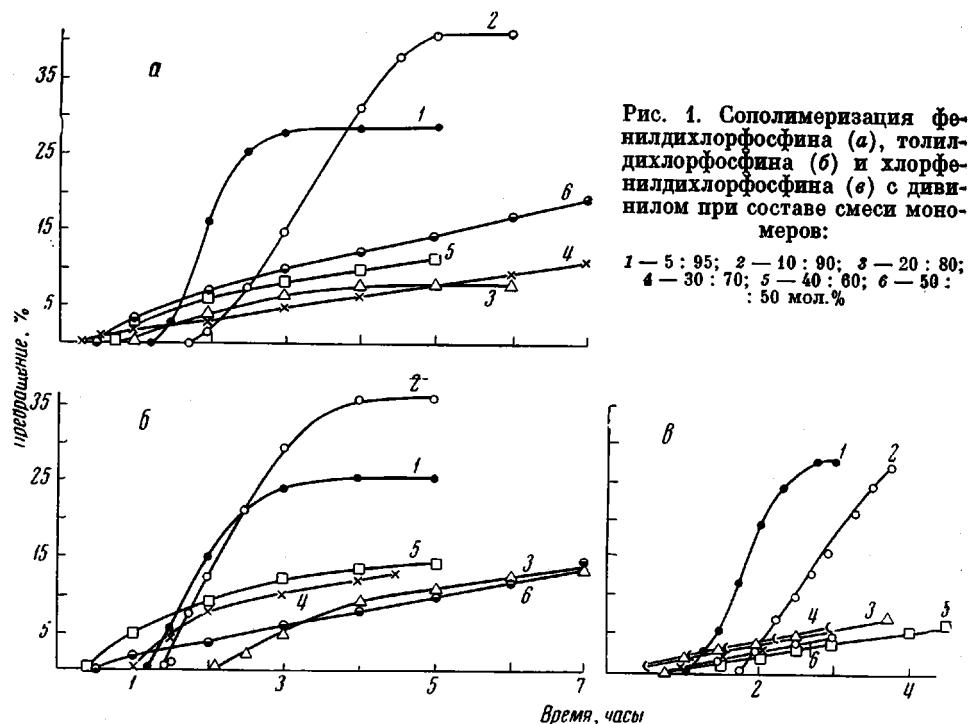


Рис. 1. Сополимеризация фенилдихлорфосфина (а), толилдихлорфосфина (б) и хлорфенилдихлорфосфина (в) с дивинилом при составе смеси мономеров:  
 1 — 5 : 95; 2 — 10 : 90; 3 — 20 : 80;  
 4 — 30 : 70; 5 — 40 : 60; 6 — 50 : 50 мол. %

скоростью (15—18% в час) сополимеризация протекает при концентрации 5—10 мол. % АДФ в смеси (кривые 1 и 2), в то время как скорость гомополимеризации дивинила в принятых условиях (в присутствии 0,5 вес. % ДАК, 60°) составляет около 0,2% в час. Сополимеризация при низкой концентрации АДФ сопровождается образованием сополимера белого цвета,

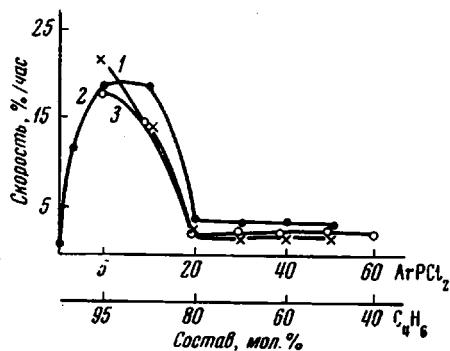


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость средней скорости сополимеризации арилдихлорфосфинов с дивинилом от состава смеси мономеров:

1 — фенилдихлорфосфин; 2 — толилдихлорфосфин; 3 — хлорфенилдихлорфосфин

Рис. 3. Сополимеризация фенилдихлорфосфина с дивинилом (состава 10 : 90) в присутствии: 1 — 0,5; 2 — 0,15 вес. % ДАК

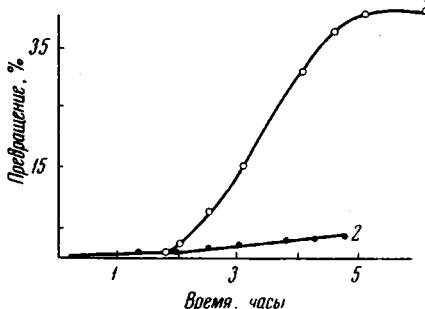


Рис. 3

нерасторимого в смеси мономеров. При достижении определенной степени превращения сополимеризация практически прекращается, что связано с исчерпанием АДФ из смеси.

Изучение растворимости сополимеров, полученных при низкой концентрации АДФ в смеси мономеров, показало, что они нерастворимы, но огра-

ниченно набухают в бензоле, в мстиловом и этиловом спиртах, уксусном ангидриде. Можно предположить, что благодаря быстрому возрастанию вязкости системы может иметь место передача цепи на макромолекулы сополимера по месту двойной связи. При увеличении концентрации АДФ до 20—50 мол. % в смеси сополимеризация протекает с более низкой скоростью (кривые 3—6), составляющей около 2,5 %/час. Образующиеся сополимеры нерастворимы в смеси мономеров, но растворимы в полярных растворителях.

Из кинетических данных по скорости сополимеризации АДФ с Д наблюдается общая закономерность: резкое возрастание скорости при введении небольших количеств АДФ в раствор дивинила (рис. 2).

Найденное увеличение скорости сополимеризации следует объяснить, исходя из теории идеальной радикальной реакционности, согласно которой ряд мономеров, расположенный по возрастанию константы роста при гомополимеризации, антибатом ряду реакционности мономеров при сополимеризации [6]. Действительно, Д как более реакционноспособный мономер, чем какой-либо из АДФ, в результате присоединения радикала ДАК образует радикал аллильного типа, обладающий низкой реакционной способностью [7]. Наоборот, малоактивные при гомополимеризации АДФ при взаимодействии с радикалами ДАК образуют радикалы, обладающие высокой реакционной способностью. Взаимодействие радикалов АДФ с мономерами АДФ затруднено в силу стерических затруднений, в то же время скорость взаимодействия радикалов АДФ с Д высока.

Было рассмотрено также влияние концентрации ДАК на сополимеризацию. С этой целью был проведен опыт с низкой концентрацией ДАК для соотношения мономеров (ФДФ : Д) 10 : 90. Как видно из рис. 3, с уменьшением концентрации ДАК с 0,5 до 0,15 вес. % скорость сополимеризации снизилась с 18 % в час до 2 % в час, что подтверждает более высокую активность радикалов АДФ и зависимость скорости сополимеризации от количества радикалов АДФ. Таким образом, начальный акт иницирования сополимеризации происходит за счет взаимодействия диметилцианметильного радикала с мономером АДФ, возможно с частичным переносом заряда [8, 9]

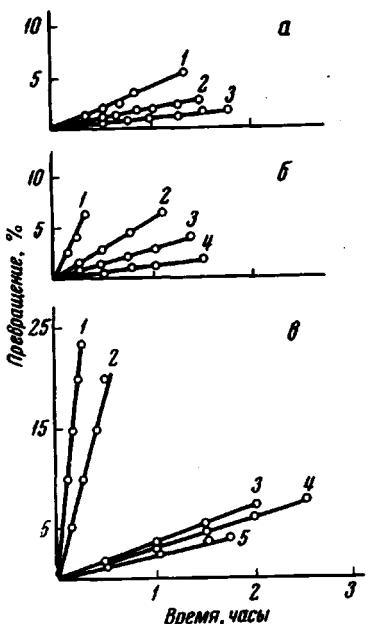
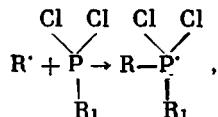


Рис. 4. Сополимеризация арилдихлорфосфинов с дивинилом при различных концентрациях динитрила азо-бис-изомасляной кислоты:

а — фенилдихлорфосфин с дивинилом: 1 — 0,75; 2 — 0,5 и 3 — 0,25 вес. % ДАК; б — толилдихлорфосфин с дивинилом: 1 — 1,0; 2 — 0,75; 3 — 0,4; 4 — 0,25 вес. % ДАК; в — хлорфенилдихлорфосфин с дивинилом: 1 — 1,5; 2 — 1,0; 3 — 0,75; 4 — 0,5 и 5 — 0,15 вес. % ДАК

где  $R_1 = C_6H_5, CH_3C_6H_4, ClC_6H_4$ .

Исследование зависимости скорости сополимеризации от концентрации инициатора проводили в интервале концентраций ДАК 0,15—1,5 вес. % к сумме веса мономеров для смеси 40:60 мол. %. Результаты представлены на рис. 4.

Полученные кинетические данные позволили рассчитать скорость сополимеризации АДФ с Д при различной концентрации инициатора (табл. 2).

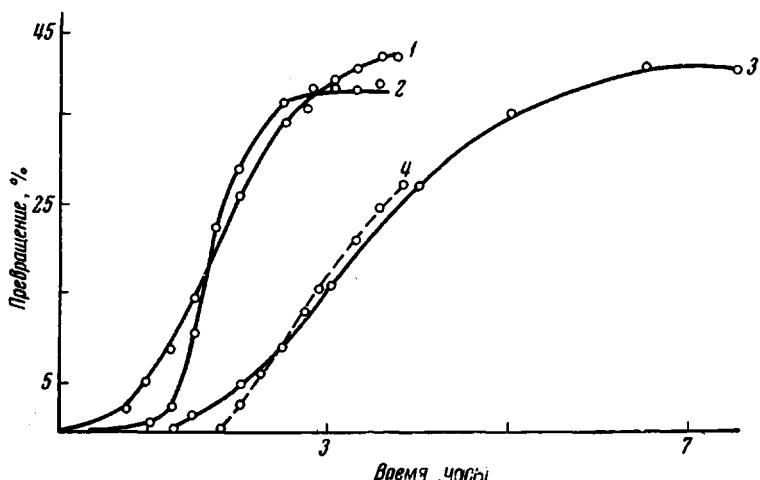


Рис. 5. Влияние *n*-бензохинона на сополимеризацию хлорфенилди-хлорфосфина с дивинилом (10 : 90 мол. %) в присутствии 0,5 вес. % ДАК и 0,15 (1); 0,25 (2); 0,35 (3) и 0 вес. % БХ (4)

Эти результаты показывают, что наличие заместителей, характеризующихся различной полярностью у атома фосфора, является важным фактором, влияющим на реакционную способность фосфорорганического соединения. Так ХФДФ более реакционноспособен, чем ТДФ, а ТДФ более реакционноспособен, чем ФДФ.

Для проверки действия ингибитора радикальных реакций в систему вводили *n*-бензохинон в количествах 0,15; 0,25; 0,35 вес. %. Из полученных данных (рис. 5) видно, что при добавлении 0,15 вес. % *n*-бензохинона значительно уменьшается индукционный период (кривая 1) по сравнению с реакцией, проведенной без добавки *n*-бензохинона (кривая 4). При добавлении больших количеств *n*-бензохинона индукционный период опять начинает увеличиваться. Объяснить это можно, вероятно, тем, что при 0,15% *n*-бензохинона он в основном реагирует с арилфосфонистой кислотой [10], которая может образоваться при взаимодействии арилдихлорфосфинов со следами влаги. При добавлении свыше 0,25% *n*-бензохинона он начинает работать как ингибитор.

Таблица 2  
Зависимость скорости сополимеризации от концентрации инициатора

Концентрация инициатора, вес. %	Скорость сополимеризации, %/час		
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> с C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> с CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> с ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PCl <sub>2</sub>
0,15	—	—	2,47
0,25	0,93	1,94	—
0,50	1,87	2,86	3,14
0,75	3,95	6,04	3,65
1,00	2,06	21,20	40,16
1,50	—	—	94,40

## Выводы

1. Изучена скорость сополимеризации фенилдихлорфосфина, толидихлорфосфина и хлорфенилдихлорфосфина с дивинилом в зависимости от начального состава смеси мономеров, концентрации динитрила азо-бис-изомасляной кислоты.

2. Установлено, что при сополимеризации арилдихлорфосфинов с дивинилом скорость сополимеризации зависит от начального состава смеси мономеров и протекает с максимальной скоростью при концентрации 5–10 мол. % арилдихлорфосфинов в смеси мономеров.

3. Небольшое количество *n*-бензохинона ускоряет сополимеризацию хлорфенилдихлорфосфина с дивинилом в присутствии ДАК, а в больших количествах он является эффективным ингибитором.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
25 VI 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. А. Дьячков, Докл. АН СССР, 176, 346, 1967.
2. С. Р. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. А. Дьячков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, 71.
3. Н. Д. Казакова, С. Р. Рафиков, Г. А. Дьячков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, 54.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
5. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
7. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 31, 242, 1957.
8. L. P. Ellinger, Advances in macromolecular Chemistry, v. 1, London, 1968, p. 169.
9. N. G. Gaylord, Akio Takahashi, J. Polymer Sci., B6, 737, 743, 1968.
10. F. Ramirez, D. Ruhm, C. P. Smith, Tetrahedron, 21, 1941, 1965.

---

#### KINETICS OF COPOLYMERIZATION OF ARYLDICHLOROPHOSPHINES WITH DIVINYL

S. R. Rafikov, N. D. Kazakova, G. A. D'yachkov

#### Summary

Radical copolymerization of phenyldichlorophosphine, tolyldichlorophosphine and chlorphenyldichlorophosphine with divinyl initiated with azo-*bis*-isobutyronitrile have been studied dilatometrically in *m*-xylene solution at 60°C. The rate depends on the monomers charge and has maximum at low concentration of the organophosphorous compounds in the mixture. The rate depends on the initiator concentration in the complex way.

---