

УДК 541.64:678.744

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ*A. A. Берлин, Л. П. Раскина, Л. А. Жильцова,
Б. С. Эльцефон*

Основные закономерности трехмерной полимеризации олигомеров исследованы, в основном, на примере олигоэфиракрилатов (ОЭА) [1]. В последнее время объектом исследования кинетики стали серу- и кремнийсодержащие полимеризационноспособные олигоэфиракрилаты [2, 3]. Одними из наиболее интересных представителей класса полимеризационноспособных олигомеров являются непредельные олигоалкилфосфинаты, которые при сополимеризации с обычными олигоэфиракрилатами или другими ненасыщенными соединениями придают полимерам огнестойкость. Однако относительно полимеризационной способности фосфорсодержащих олигомеров в литературе сведений не имеется.

В настоящей работе при изучении полимеризационной способности олигоалкилфосфинатов мы ставили своей целью прежде всего выяснить влияние на характер полимеризационного процесса фосфорной группировки,

длины олигомерного блока, функциональности и величины алкильного заместителя при атоме фосфора в исходных соединениях. Кроме того, представляло интерес получить данные о полимеризационной способности фосфорсодержащих ОЭА в реакциях сополимеризации с другими олигоэфиракрилатами.

Объекты и методы исследования

Ранее мы сообщали [4] о синтезе ряда непредельных алкилфосфинатов с аллильными и акриловыми реакционноспособными группами методом конденсационной теломеризации.

Предварительные опыты по полимеризации мономерных соединений показали более высокую полимеризационную способность фосфорсодержащих акрилатов по сравнению с аллиловыми алкилфосфинатами. В связи с этим при выборе объектов исследования мы остановились на обладающих высокой полимеризационной способностью метакрилатах: МЭМФ-1, МЭГФ-1 и МЭДФ-1, отличающихся размером углеводородного радикала при атоме фосфора; МЭГФ-1, МДГФ-3 и МДГФ-5, отличающихся величиной олигомерного блока; МЭГФ-1 и МЭФ-1, отличающихся функциональностью.

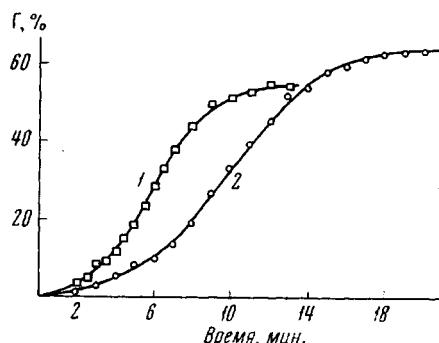


Рис. 1. Кинетика полимеризации МЭДФ-1 при 50° и концентрации инициатора ЦПК 0,25%: 1 — очищенный, 2 — неочищенный продукт. Г — глубина полимеризации

показали более высокую полимеризационную способность фосфорсодержащих акрилатов по сравнению с аллиловыми алкилфосфинатами. В связи с этим при выборе объектов исследования мы остановились на обладающих высокой полимеризационной способностью метакрилатах: МЭМФ-1, МЭГФ-1 и МЭДФ-1, отличающихся размером углеводородного радикала при атоме фосфора; МЭГФ-1, МДГФ-3 и МДГФ-5, отличающихся величиной олигомерного блока; МЭГФ-1 и МЭФ-1, отличающихся функциональностью.

Основные физико-химические константы и результаты анализа эфиров алкилфосфиновых кислот

Обозначение эфира	Структурная формула	n_{D}^{20}	d_{20}^{20}	Содержание Фосфора, %		Бромное число		Молекулярная рефракция		Молекулярный вес	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
МЭМФ-1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{P}}}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	1,4650	1,148	9,67	9,31	99,79	97,15	75,47	77,16	320,28	—
МЭГФ-1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_7\text{H}_{15}}{\text{P}}}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	1,4652	1,086	7,66	7,65	79,04	78,0	103,18	103,5	404,45	405
МЭДФ-1	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_{12}\text{H}_{25}}{\text{P}}}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	1,4648	1,039	6,53	6,91	60,90	59,3	126,27	126,3	474,58	480
МДГФ-2	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_7\text{H}_{15}}{\text{COCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{P}}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}}}=\text{CH}_2$	1,4694	1,091	9,47	9,38	48,83	48,6	166,49	166,9	654,73	550
МДГФ-3	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_7\text{H}_{15}}{\text{COCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{P}}-\left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{P}}-\right]_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{CH}_2$	1,4710	1,099	10,27	10,16	35,32	33,0	229,79	230,1	905,00	755
МДГФ-5	$\text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_7\text{H}_{15}}{\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{P}}-\left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{P}}-\right]_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{CH}_2$	1,4760	1,110	11,04	10,15	22,72	20,6	356,39	357,5	1400,5	1150
МЭФ-1	$\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}_7\text{H}_{15}}{\text{P}}}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_3$	1,4670	1,180	7,31	—	110,38	108,5	101,39	102,2	434,39	400
АГФ-1	$\text{C}_7\text{H}_{15}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	1,4536	0,9675	11,9	11,73	132,9	134,4	72,16	72,7	260,38	255

В таблице приведены характеристики изучаемых алкилфосфинатов. Кроме указанных в таблице данных, был определен элементарный состав, который удовлетворительно совпал с вычисленным, а также ИК-спектры, подтвердившие предполагаемые структуры соединения [5].

Мономеры и олигомеры перед изучением кинетики полимеризации подвергали дополнительной очистке пропусканием их через колонку с активированной окисью алюминия. В необходимости такой операции

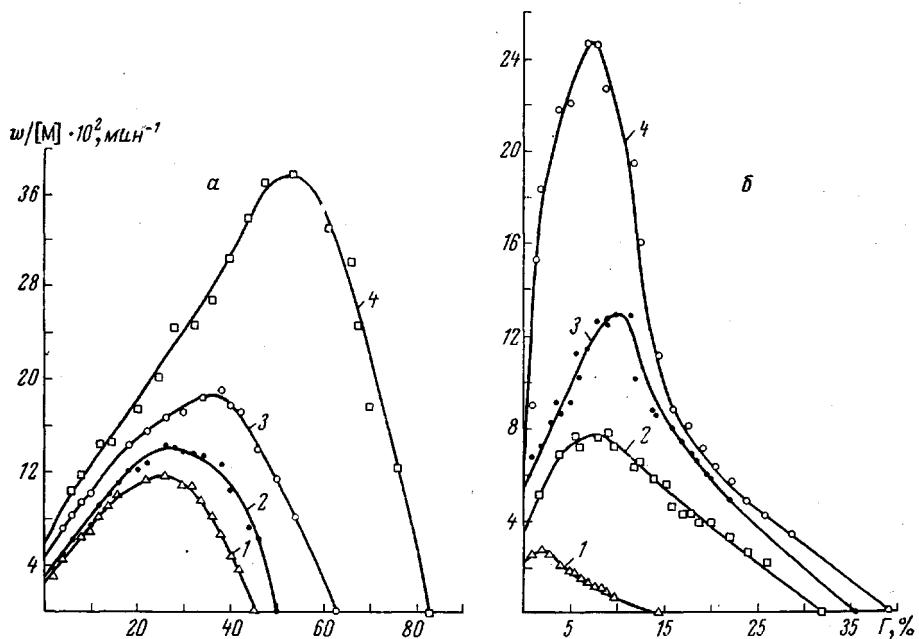


Рис. 2. Кинетика полимеризации МЭГФ-1 (а) и МЭФ-1 (б) в различных условиях
1 — 35; 2, 3 — 50; 4 — 70°. Инициаторы: а: 1 — ЦПК 4%; 2, 3 — ЦПК 0,25 и 0,5%; 4 — ПБ 0,5%;
б: 1 — ЦПК 1%; 2, 3 — ЦПК 0,25 и 0,5%; 4 — ПБ 0,5%

убеждают представленные на рис. 1 кривые изотермической полимеризации эфира МЭДФ-1. Из рис. 1 следует, что кинетические кривые для очищенного и неочищенного продуктов существенно расходятся. Приведенная скорость полимеризации последнего заметно ниже, а предельная глубина отверждения — выше. Такой характер процесса свидетельствует о наличии в неочищенном продукте примесей, которые, по-видимому, являются ингибиторами радикальной полимеризации. Кинетические кривые полимеризации олигоэфира, дважды пропущенного через хроматографическую колонку, надежно воспроизводятся.

При полимеризации в качестве инициаторов использовали дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК) и перекись бензоила (ПБ).

Для проведения кинетического исследования процесса отверждения фосфорсодержащих олигоэфирацакрилатов мы воспользовались термометрической методикой измерения скоростей экзотермических реакций [6].

Результаты и их обсуждение

Изучение термокинетических кривых, полученных в условиях изотермической полимеризации фосфорсодержащих мономеров и олигомеров в блоке, показало, что все они имеют выраженный автокатализический характер, типичный для кинетических кривых обычных ОЭА [7]. На ранних стадиях процесса наблюдается автоускорение, зависимость приведенной скорости полимеризации от глубины полимеризации в интервале $0 < \Gamma < \Gamma_{\text{кр}}$ удовлетворительно описывается уравнением $w = w_0 + a\Gamma$,

где Γ и w — соответственно глубина и скорость процесса, w_0 — начальная скорость полимеризации, а $\Gamma_{\text{кр}}$ — глубина полимеризации, соответствующая максимальной скорости полимеризации ($w_{\text{макс}}$). На глубоких стадиях процесса наблюдается автоторможение, хотя в системе еще содержится достаточно непрореагировавшего олигомера; поэтому на всех кривых можно отметить предельную глубину превращения $\Gamma_{\text{пред}}$ в интервале 14—86 %. На ранних стадиях полимеризации справедлива линейная зависимость приведенной скорости от концентрации инициатора [1].

Набор кинетических кривых полимеризации эфиров МЭГФ-1 и МЭФ-1 (рис. 2) в различных условиях позволил оценить величину эффективной энергии активации полимеризации E этих соединений. Расчеты показали, что значения E для фосфорсодержащих олигоэфир-

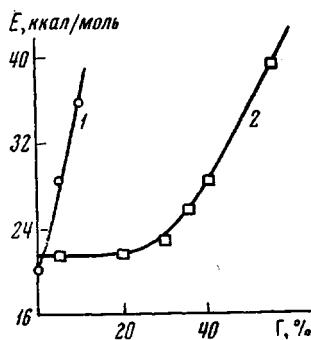


Рис. 3

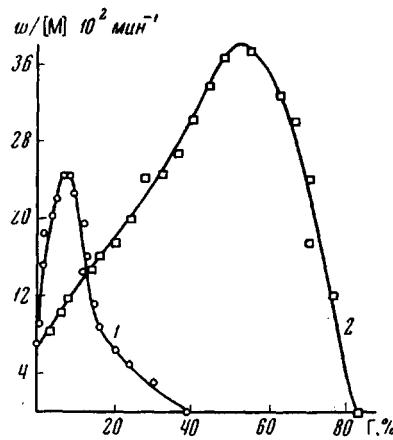


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации полимеризации МЭФ-1 (1) и МЭГФ-1 (2) от степени превращения

Рис. 4. Кинетика полимеризации МЭФ-1 (1) и МЭГФ-1 (2) при 70° и концентрации ЦПК 0,5%

акрилатов МЭГФ-1 и МЭФ-1 практически одинаковы и оцениваются соответственно в 22,4 и 20 ккал/моль. С другой стороны, эти значения близки по величине к значениям E , полученным для обычных ОЭА и акриловых мономеров [8, 9]. Из рис. 3 следует, что с увеличением степени отверждения значение E растут. Наблюданное возрастание эффективной энергии активации в процессе превращения имеет место и в случае обычных ОЭА [8].

Таким образом, полученный экспериментальный материал прежде всего свидетельствует об общности основных закономерностей трехмерной полимеризации для случая фосфорсодержащих олигоэфиракрилатов.

Влияние функциональности отверждаемого соединения на кинетику изотермической полимеризации изучали на примере тетрафункционального мономера МЭГФ-1 и гексафункционального мономера МЭФ-1. Как следует из рис. 4, начальная скорость полимеризации для обоих соединений практически одинакова; на стадии автоускорения приведенная скорость полимеризации гексафункционального алкилфосфината МЭФ-1 значительно превышает соответствующие значения скорости полимеризации для тетрафункционального эфира МЭГФ-1, однако $w_{\text{макс}}$ и $\Gamma_{\text{пред}}$ для тетрафункционального соединения значительно превосходят аналогичные показатели для гексафункционального эфира МЭФ-1. Расчет эффективной энергии активации процесса полимеризации мономеров МЭГФ-1 и МЭФ-1 для различных стадий процесса показал (рис. 3), что в обоих случаях по мере увеличения степени превращения происходит возрастание значений E . Однако для гексафункционального соединения это возрастание значений E при увеличении глубины полимеризации происходит гораздо резче:

если при $\Gamma \rightarrow 0\%$ значения E для обоих эфиров практически равны (22,4 и 20,0 ккал/моль), то уже при $\Gamma = 10\%$ E для МЭФ-1 составляет 36 ккал/моль, в то время как E для МЭГФ-1 равна 21 ккал/моль.

Все это свидетельствует о том, что при увеличении функциональности фосфорсодержащего соединения вслед за повышением кажущейся реакционной способности (КРС) мономера на начальной стадии процесса уже при достижении сравнительно низких глубин полимеризации наступает резкое уменьшение КРС, что приводит к достижению предельных глубин полимеризации уже на сравнительно ранних стадиях.

Подобное явление отмечено ранее [7] для ряда обычных ОЭА с функциональностью, большей четырех, и объяснено изменением типа узла

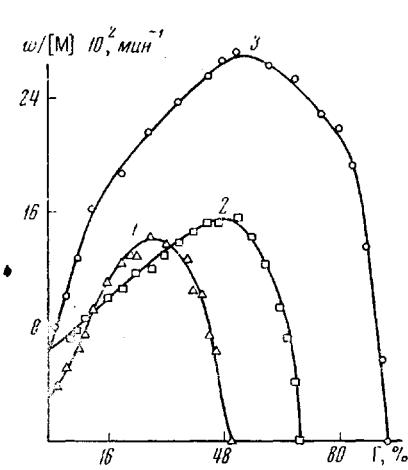


Рис. 5

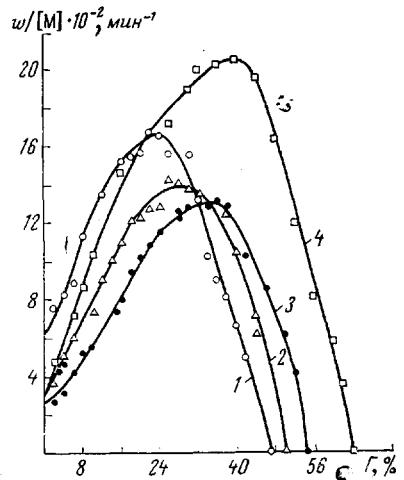


Рис. 6

Рис. 5. Кинетика полимеризации олигомеров при 50° и концентрации ЦПК 0,25%:
1 — МЭФ-1, 2 — МДГФ-5, 3 — МДГФ-3

Рис. 6. Кинетика полимеризации алкилфосфинатов с различным размером алкильных групп при атоме фосфора при 50° и концентрации ЦПК 0,25: 1 — МЭМФ-4, 2 — МЭГФ-1, 3 — МЭДФ-4, 4 — ТГМ-3

трехмерной сетки. Очевидно, что введение фосфора в состав ОЭА, не меняя общего для них механизма отверждения (механизма трехмерной полимеризации) оставляет в силе и то обстоятельство, что определяющим фактором КРС на больших глубинах полимеризации являются упруго-эластические свойства трехмерной сетки, и в частности плотность сшивки.

Вместе с тем установлено, что наличие фосфорной группировки в молекулах ОЭА приводит к некоторым особенностям в кинетике полимеризации, связанным с влиянием величины олигомерного блока и размером заместителя при атоме фосфора.

Влияние величины олигомерного блока на кинетику изотермической полимеризации иенасыщенных алкилфосфинатов изучали на примере гептилфосфинатов со степенью поликонденсации n , равной 1, 3 и 5 (МЭГФ-1, МДГФ-3 и МДГФ-5).

В случае фосфорсодержащих олигоэфирокрилатов зависимость кинетики изотермической полимеризации, как следует из рис. 5, носит своеобразный характер. Так, при увеличении длины цепи в ряду олигомер-аналогов с возрастающей степенью поликонденсации наблюдается экстремальный характер зависимости приведенной скорости, критической и предельной глубины полимеризации от величины олигомерного блока. Действительно, вначале, при переходе от МЭГФ-1 к МДГФ-3 наблюдается резкое возрастание КРС на всех стадиях полимеризационного процесса. Такая закономерность известна для обычных ОЭА [7, 10] и связана с увеличе-

нием гибкости поперечных олигомерных блоков и уменьшением концентрации спивок в системе пространственно-сшитого продукта, что, в свою очередь, вызывает увеличение упруго-эластических свойств полимеризационной системы. Однако дальнейшее возрастание степени поликонденсации олигомера до 5 (МДГФ-5) приводит к неожиданному падению скорости и предельной глубины полимеризации. Известное объяснение [11–13] факта понижения скорости процесса и молекулярного веса образующихся полимеров для случая линейной полимеризации алкилзамещенных фосфорсодержащих мономеров, связанное с реакцией обрыва (или передачи) цепи на α -водородном атоме алкильного заместителя при атоме фосфора, вряд ли подходит для трехмерной полимеризации. Действительно, в случае трехмерной полимеризации подобные реакции обрыва и передачи цепи приводили бы к увеличению структурной неоднородности, уменьшению жесткости полимерной матрицы и соответственно к увеличению предельной глубины полимеризации (рис. 1).

Таким образом, наблюдаемое уменьшение скорости и предельной глубины полимеризации при переходе к теломеромологам с достаточно большой величиной олигомерного блока требует другого объяснения. В предварительном порядке можно лишь отметить, что молекулы олигомерных алкилфосфинатов содержат группы, резко различающиеся по полярности ($P = O$ и углеводородный радикал C_7H_{15}), так что можно ожидать различных осложняющих эффектов, связанных со специфической конфигурацией этих молекул.

Влияние размеров алкильного заместителя при атоме фосфора на кинетику полимеризации фосфорсодержащих ОЭА изучали на примере ди-(β -метакрилато κ -ситиловых)эфиров алкилфосфиновых кислот, содержащих метильный (МЭМФ-1), гентильный (МЭГФ-1) или додецильный (МЭДФ-1) углеводородные радикалы. Как следует из рис. 6, ход кинетических кривых, отражающих течение полимеризационного процесса алкилфосфинатов, существенно зависит от величины алкильного радикала при атоме фосфора. При переходе от метилфосфината к гентил- и додецилфосфинату наблюдается последовательное понижение КРС на начальных стадиях полимеризации и увеличение КРС на больших глубинах (рис. 6).

Выявленная зависимость приведенной скорости полимеризации от величины углеводородного заместителя при атоме фосфора так же, как и особенности полимеризации фосфорсодержащих олигомеров, отличающихся размером олигомерного блока, обусловлены, на наш взгляд, наличием в изученных алкилфосфинатах и продуктах их отверждения высокополярных фосфорильных групп $P = O$, вызывающих сильное межмолекулярное взаимодействие. Результатом такого межмолекулярного взаимодействия может явиться образование ассоциатов в системе исходного олигомера. Имеющиеся в литературе сведения и, в частности, данные о теплоте смешения [14], показывают, что многие типы фосфорорганических соединений ассоциированы. Если расположение молекул в ассоциате соответствует полимерной «заготовке», то скорость полимеризации, по крайней мере на начальной стадии процесса, увеличивается [15]. В нашем случае можно предположить образование такого рода заготовок в метилфосфинате, о чем свидетельствует и аномально высокое значение начальной скорости полимеризации и большая скорость полимеризации на стадии автускорения. С увеличением размера алкильного заместителя возможность образования кинетически выгодных заготовок понижается вследствие пространственной блокировки $P = O$ -групп углеводородным радикалам [16–18]. Очевидно, что такое изменение надмолекулярной структуры олигомера должно понижать скорость полимеризации на начальной стадии процесса, т. е. приводить к зависимости, действительно найденной нами экспериментально. При дальнейшем развитии полимеризации, на глубоких стадиях отверждения, когда определяющее значение для кажущейся ре-

акционной способности имеют упруго-эластические свойства трехмерной сетки, а не степень ассоциации мономера, межмолекулярное взаимодействие в системе пространственно-сплитого полимера неизбежно должно оказывать прямо противоположное действие — уменьшать гибкость попечерных олигомерных блоков и, следовательно, подвижность трехмерной сетки и всех реакционных групп (двойных связей, радикалов), связанных с этой сеткой, что и приведет к понижению КРС. Вероятно, что на этой стадии полимеризации увеличение размеров алкильного заместителя и возрастание степени блокировки фосфорильной группы приводят к уменьшению сил межмолекулярного взаимодействия и ослаблению того

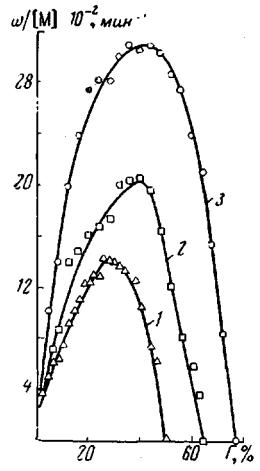


Рис. 7

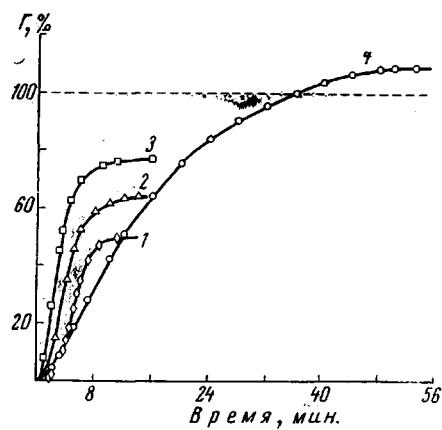


Рис. 8

Рис. 7. Кинетика совместной полимеризации МЭГФ-1 и ТГМ-3 при 50° и концентрации ЦПК 0,25: 1 — МЭГФ-1, 2 — ТГМ-3, 3 — 50% МЭГФ-1 + 50% ТГМ-3

Рис. 8. Кинетика совместной полимеризации метакрилового и аллилового гептилфосфинатов с диметакрилатом этиленгликоля (ТГМ-3) при 50° и концентрации ЦПК 0,25:

1 — МЭГФ-1, 2 — ТГМ-3, 3 — 50% ТГМ-3 + 50% МЭГФ-1; 4 — 50% ТГМ-3 + 50% АГФ-1

тормозящего действия, которое оказывает межмолекулярное взаимодействие на процесс полимеризации. Следовательно, углеводородный радикал большего размера должен оказывать и большее пластифицирующее действие — именно такую зависимость мы наблюдали на глубоких стадиях полимеризации при переходе от метилфосфината к гептил- и додецилфосфинатам.

Термометрическая методика может быть использована и для изучения совместной полимеризации ненасыщенных соединений. Это обстоятельство представляет особый интерес в связи с тем, что фосфорсодержащие полимеризационноспособные соединения найдут применение как компоненты, включаемые в композицию с другими ненасыщенными мономерами для придания полимеру свойства огнестойкости.

На рис. 7 представлены кинетические кривые полимеризации двух диметакрилатов, один из которых содержит фосфорную группировку, олигоэфиракрилата ТГМ-3 и алкилфосфината МЭГФ-1, и кинетическая кривая их совместной полимеризации при соотношении компонентов в исходной смеси 1 : 1. Обработка экспериментальных данных производилась при условии близкой реакционной способности обоих мономеров в расчете на некоторое условное ненасыщенное соединение, непредельность которого выражается средним арифметическим из значений бромного числа для обоих мономеров.

Рассмотрение результатов показывает, что начальная скорость процесса в случае совместной полимеризации практически равна начальной скорости раздельной полимеризации обоих компонентов, однако затем процесс сополимеризации протекает значительно активнее, чем отверждение МЭГФ-1 и ТГМ-3, взятых в отдельности: максимальная скорость в 1,5—2 раза, а предельная степень отверждения продукта — на 13—27% выше при двухкомпонентной системе. Очевидно, реакционная способность обоих исходных диметакрилатов практически равна, но различия в строении олигомерного блока компонентов — большая длина молекулы в случае ТГМ-3, наличие фосфорной группировки в случае МЭГФ-1 — приводит к тому, что уже на сравнительно ранних стадиях образования пространственно-сшитого сополимера его структура отличается меньшей плотностью упаковки, большей дефектностью сетки. Таким образом, различие в строении сомономеров вызывает неоднородность структуры трехмерного полимера, разрывает его, и это, в свою очередь, обеспечивает лучшие условия для реакции роста цепи, увеличивает кажущуюся реакционную способность реагентов.

Интересные результаты дали опыты по совместной полимеризации олигоэфиракрилата ТГМ-3 с алкилфосфинатом, содержащим другой тип функциональных групп — аллиловый (АГФ-1). Как уже сообщалось ранее [19], заполимеризовать аллиловые эфиры в условиях блочной полимеризации не удалось даже при высокой температуре. Нами изучалась кинетика изотермического отверждения системы, состоящей из 50% ТГМ-3 и 50% АГФ-1. Расчет кривой производился в предположении, что аллиловый компонент не вступает в реакцию, а ведет себя лишь как инертный разбавитель. Однако при таком методе расчета кинетическая кривая, как видно из рис. 8, выходит за пределы 100% по оси ординат (глубина полимеризации). Это значит, что температура полимеризующейся системы повышается не только за счет теплоты полимеризации метакрилата. Очевидно, при совместном отверждении создаются условия, благоприятные для вступления в реакцию менее активного сомономера.

Таким образом, изучение экспериментального материала по кинетике изотермической полимеризации свидетельствует о том, что наличие фосфорной группировки вносит свои особенности в процесс полимеризации реакционноспособных олигомеров, при этом важное значение имеет как тип функциональной группы, так и строение самой фосфорной группировки и, в частности, величина алкильного заместителя при атоме фосфора.

В заключение авторы выражают благодарность Г. В. Королеву за интерес к работе.

Выводы

1. Изучена кинетика трехмерной полимеризации ряда олигоалкилфосфинатов, отличающихся величиной олигомерного блока, размерами заместителей у атома фосфора и функциональностью.

2. Для случая фосфорсодержащих олигоэфиракрилатов показана общность основных закономерностей трехмерной полимеризации.

3. Установлено, что при увеличении длины цепи в ряду олигомераналогов с возрастающей степенью поликонденсации наблюдается экстремальный характер зависимости приведенной скорости, критической и предельной глубины полимеризации от величины олигомерного блока.

4. Показано, что увеличение размеров алкильного заместителя у атома фосфора при переходе от метилфосфината к гептил- и додецилфосфинату ведет к последовательному снижению кажущейся реакционной способности на начальных стадиях полимеризации и ее увеличению на больших глубинах.

5. Найдено, что фосфорсодержащие диметакрилаты хорошо совмещаются с обычными олигоэфиракрилатами, причем скорость сополимеризации превышает скорость гомополимеризации каждого из компонентов.

6. Особенности кинетики полимеризации олигоалкилфосфинатов обсуждены с точки зрения образования ассоциатов на начальных стадиях полимеризации и влияния упруго-эластических свойств полимеризационной системы на скорость процесса на глубоких стадиях.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
медицинских полимеров

Поступила в редакцию
14 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
2. А. А. Берлин, Н. В. Варламова, О. Г. Сельская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 8, 1733, 1966.
3. Э. Г. Новицкий, Диссертация, 1967.
4. Л. П. Раскина, Р. В. Гусева, Б. С. Эльцефон, А. А. Берлин, Ж. прикл. химии, 41, 1544, 1968.
5. Л. П. Раскина, Б. С. Эльцефон, Г. С. Радовский, А. А. Берлин, Ж. прикл. спектроскопии, 9, 691, 1968.
6. Г. В. Королев, З. А. Карапетян, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
7. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Л. А. Жильцова, Л. И. Махонина, Н. Н. Творогов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 9, 1967.
8. Г. В. Королев, Ю. М. Альтер, Л. А. Жильцова, Пласт. массы, 1965, № 3, 9.
9. В. И. Бухгалтер, Л. Н. Пирожная, Б. И. Сажин, Н. И. Сергеева, Высокомолек. соед., 6, 118, 1964.
10. Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Ал. Ал. Берлин, Н. Н. Творогов, Ж. теорет. и экспер. химии, 3, 88, 1967.
11. C. L. Arcus, R. I. S. Mattes, J. Chem. Soc., 1956, 4607.
12. K. D. Berlin, G. B. Butler, J. Organ. Chem., 25, 2006, 1960.
13. R. M. Pike, R. V. Cohen, J. Polymer Sci., 44, 531, 1960.
14. G. M. Kosolapoff, McCullough, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5392, 1951.
15. Н. Н. Творогов, Диссертация, 1967.
16. L. Larson, Acta chem. scand., 11, 1131, 1957.
17. T. R. Fukuto, R. L. Metcalf, J. Amer. Chem. Soc., 81, 372, 1959.
18. R. F. Hudson, L. Keay, J. Chem. Soc., 1956, 2463.
19. Л. П. Раскина, Л. Н. Туровская, А. А. Берлин, Пласт. массы, 1966, № 12, 7.

INVESTIGATION OF THE ABILITY OF PHOSPHOROUS-CONTAINING OLIGOACRYLATE ESTERS TO POLYMERIZE

A. A. Berlin, L. P. Raskina, L. A. Zhiltsova, B. S. Eltsefon

Summary

The kinetic studies of polymerization of oligoalkylphosphinates with terminal acrylic groups proved the general conformity of three dimensional polymerization in the case of different phosphorous-containing oligoacrylate esters. It was established that the presence of phosphorous functional groups in the oligoacrylate ester molecules leads to some peculiarities observed during polymerization. On increasing the length of the chain the strong dependence of the corrected rates on the critical and corrected degree of polymerization on the size of the oligomer block was observed. The size of the alkyl substitute attached to the phosphorous atom strongly influences the kinetics of the polymerization of oligoalkylphosphinates. If, instead of using methylphosphinate, we use heptyl or dodecylphosphinate we observe a subsequent lowering of the apparent reactivity during the initial stages of polymerization and an increase in the degree of polymerization. The kinetic results are discussed from the point of view of coordinate compound formation during the initial stages of polymerization. The influence of the elastic properties of the polymerization system on the rate of polymerization and the extent of polymerization in different stages is discussed. A study of the copolymerization of oligoalkylphosphinates with the dimethacrylates of triethyleneglycol showed that phosphorus-containing dimethacrylatees combine very well with the usual oligoacrylate esters and that the rate of copolymerization exceeds the rate of homopolymerization of each of the components taken separately.