

Гидроперекисные группы термически разлагаются с заметной скоростью при температурах выше 350° К [9], энергия активации этого процесса ~25 ккал/моль. Фотодиссоциация гидроперекисей, по-видимому, протекает, как и фотодиссоциация перекисных радикалов в ПТФЭ [10], с небольшой энергией активации 1–2 ккал/моль.

Таким образом, константа скорости инициирования реакции привитой полимеризации MMA перекисными радикалами ПП увеличивается в 10²–10³ раз по сравнению с константой скорости темновой реакции. Она достигает величины 10⁻²–10⁻³ л/моль·сек, т. е. по порядку величины совпадает с константой скорости инициирования реакции присоединения аллильного радикала к MMA в темновых условиях.

Авторы благодарят С. М. Дмитриева за помощь в проведении экспериментов.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. М. Дмитриев, А. И. Куриленко, Высокомолек. соед., А14, 15, 96, 1972.
2. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН ССР, 152, 665, 1963.
3. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., Б12, 88, 1970.
4. D. Balaban, L. Lubos, Chem. Prümysl, 17, 549, 1967.
5. H. Fischer, J. Polymer Sci., B2, 529, 1964.
6. Г. М. Зимина, А. Л. Каравеев, Н. А. Бах, Химия высоких энергий, 5, 176, 1971.
7. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радиг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
8. I. C. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
9. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Р. П. Брагинский, Радиационная химия и кабельная техника, Атомиздат, 1968.
10. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., А12, 1505, 1970.

УДК 541.64:547.241

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БУТОКСИХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗОТРИЕНОВ

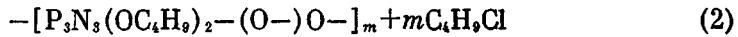
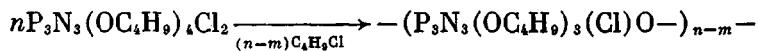
В. Г. Сартания, В. В. Киреев, В. В. Коршак

В [1] поликонденсацией $(C_6H_5)_3P_4N_4Cl_2$ и $(C_6H_5)_6P_4N_4(OC_2H_5)_2$, сопровождаемой выделением C_2H_5Cl , получены термостойкие полимеры, макромолекулы которых построены из соединенных связями P—O—P тетрамерных фосфазеновых циклов.

Представлялось интересным для получения аналогичного типа полимеров использовать бутоксихлорциклотрифосфазотриены; они являются более доступными соединениями и одновременно содержат в молекулах способные к взаимодействию связи P—Cl и P—OC₂H₅.

Цель настоящей работы – изучение поликонденсации пентабутоксихлорциклотрифосфазотриена (ПБФ) и тетрабутоксидихлорциклотрифосфазотриена (ТБФ) и свойств образующихся полимеров.

При поликонденсации ПБФ и ТБФ можно ожидать образования полимеров, построенных из соединенных связями Р—О—Р фосфазотриеновых циклов, при этом из ПБФ должны образоваться линейные, а из ТБФ — разветвленные или трехмерные полимеры:



Поликонденсацию проводили в расплаве при 150–190° и контролировали по количеству выделяющегося бутилхлорида, который был идентифицирован по температуре кипения, показателю преломления и ГЖХ; при этом других соединений в летучих продуктах реакции обнаружено не было.

Рис. 1. Степень завершенности поликонденсации ТБФ (1–3) и ПБФ (4–6): 1 – 155, 2 – 165, 3 – 175, 4 – 170, 5 – 175, 6 – 195°

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров на основе ТБФ (1–3) и ПБФ (4–6) после синтеза при 160 (1) и 180° (4) и термообработки при 250° в течение 3 (2, 5) и 10 час. (3, 6)

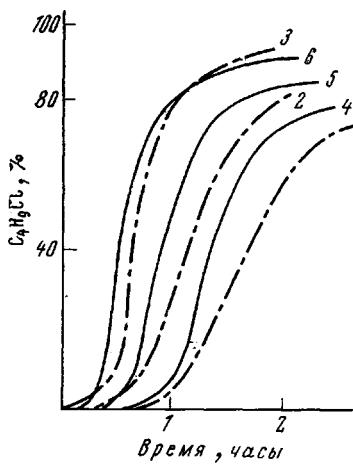


Рис. 1

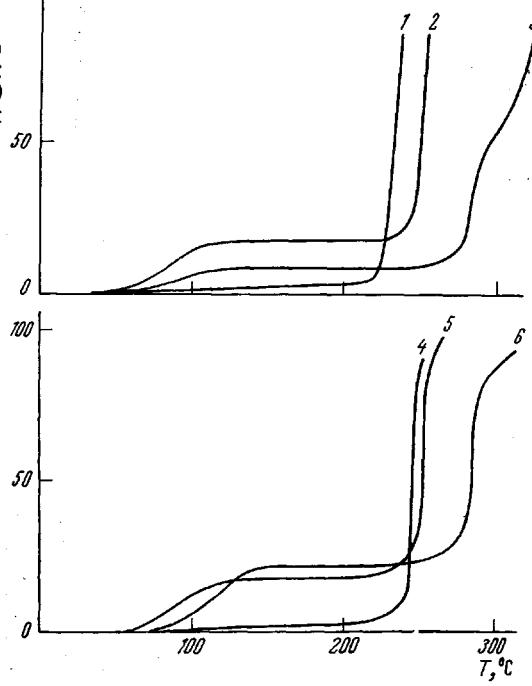


Рис. 2

Из исходных мономеров более активным оказался ТБФ, который со сравнительно высокой скоростью подвергается поликонденсации уже при 150–160°, в то время как выделение бутилхлорида в случае ПБФ происходит лишь при температуре выше 170° (рис. 1).

Синтезированные с количественным выходом полимеры представляют собой порошкообразные вещества серого или светло-коричневого цвета, растворимые в диметилформамиде, диметилсульфоксида и частично в спирте. Они содержат 6–9% остаточного хлора; его количество, как и следовало ожидать, выше в продуктах поликонденсации ТБФ, при этом содержание Р и N близко к вычисленному для структур, образующихся по предполагаемым схемам (1) и (2).

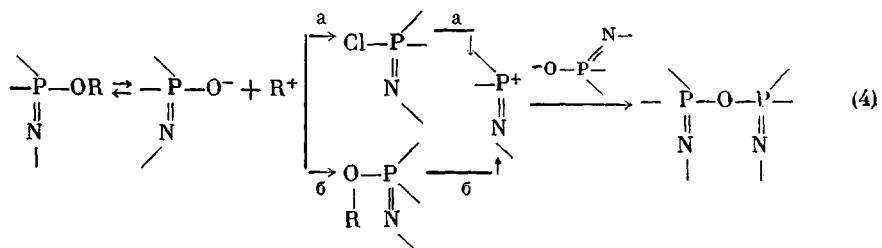
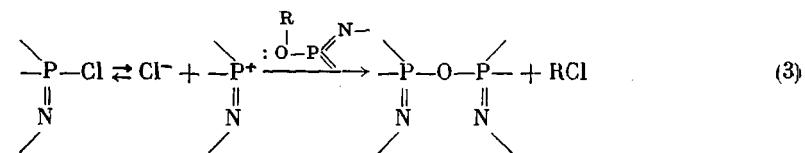
Кинетические параметры поликонденсации ПБФ и ТБФ

Цикло-фосфазен	T, °C	Индукционный период, мин.	$k \cdot 10^2$, мин ⁻¹	E, ккал./моль
ТБФ	155	50	1,16	25
	175	10	4,55	
ПБФ	175	40	2,16	17
	195	15	4,72	

ИК-спектры полимеров на основе ПБФ и ТБФ содержат максимумы поглощения, характерные для валентных колебаний связей P=N тримерных фосфазеновых циклов ($1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$), P—O—C ($950\text{--}990$ и $1060\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$), а также связей P—Cl ($560\text{--}590\text{ cm}^{-1}$).

Кинетические кривые поликонденсации ПБФ и ТБФ имеют S-образный характер с индукционным периодом, величина которого увеличивается с понижением температуры процесса (таблица); при этом поликонденсация подчиняется закономерностям реакции первого порядка (определенна на активных участках кинетических кривых до 30–40%-ной завершенности реакции, рис. 1); энергия активации оказалась несколько выше для ТБФ (таблица).

Первый порядок реакции, вероятно, обусловлен каким-то медленным мономолекулярным превращением молекул исходных мономеров. В изучаемом нами случае такими превращениями могут быть гетеролитические процессы: расщепление связи P—O—C, предполагаемое в случае реакции бутоксициклофосфазенов с хлорметилсиланами (силоксанами) [2] или гетеролиз связи P—Cl, имеющий место при термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазотриена [3]. С учетом этого реакции, приводящие к образованию полимеров, построенные из соединенных связями P—O—P фосфазеновых циклов, могут быть представлены следующим образом:



В связи с тем, что дибутиловый эфир в продуктах реакции не обнаружен, следует исключить из числа возможных реакцию (4б). Следовательно, образование полимеров из ПБФ или ТБФ должно происходить по схемам (3) или (4а), из которых более предпочтительной является реакция (3), так как известно, что чистый гексабутоксициклотрифосфазотриен химически устойчив до 200° и до указанной температуры в нем не происходит никаких гетеролитических процессов [4].

При рассмотрении схем (3) и (4а) следует отметить также возможность атаки образующихся катионов на атом азота циклофосфазенов — эта атака должна была бы приводить к раскрытию циклов и образованию линейных бутоксициклофосфазенов или их фрагментов в составе получаемых полимеров, при этом не должно происходить выделения бутилхлорида. Но так как бутилхлорид выделяется в количествах, близких к расчетным, а ИК-спектры полимеров не содержат полос валентных колебаний связей P=N в линейных фрагментах ($1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$), можно считать атаку катионов на

атом азота циклофосфазенов маловероятной. Это обусловлено, видимо, малой основностью азота вследствие делокализации свободных электронных пар по фосфазеновому циклу.

Следует отметить, что по данным [5], перфторалкоцихлорциклофосфазены при 150–200° подвергаются термической полимеризации с раскрытием фосфазеновых циклов. Если это действительно так, то полимеризация перфторалкоцихлорциклофосфазенов становится возможной вследствие резкого понижения нуклеофильности

атомов кислорода в связях Р—О—С из-за сильного электроноакцепторного влияния перфторалкоцигрупп, что делает предпочтительнее атаку катионов на атом N фосфазеновых циклов.

На основании изложенного выше можно заключить, что наиболее вероятным путем образования полимеров на основе ПБФ и ТБФ является реакция (3).

Несмотря на плохую растворимость полимеров (особенно из ТБФ), они полностью протекают при 220–250° (рис. 2, кривые 1–3). Последующее нагревание продукта поликонденсации ТБФ при более высоких температурах приводит к структурированию и полной потере растворимости (рис. 3), однако при этом он сохраняет текучесть, хотя и происходит значительное повышение температуры течения. Нагревание полимера из ПБФ при 250° приводит лишь к незначительному гелеобразованию. Необходимо отметить, что при 200–250° деструктивные процессы еще не начинаются или протекают в незначительной степени (рис. 3). Возрастание температур течения обусловлено завершением реакций функциональных групп (связи

$\text{P}-\text{Cl}$ и $\text{P}-\text{OC}_4\text{H}_9$), а также реакцией $\text{P}-\text{OC}_4\text{H}_9 + \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} +$

$+ \text{P}-\text{O}-\text{P}-$, сопровождаемой образованием дибутилового эфира, который был обнаружен в небольших количествах и летучих продуктах термообработки полимеров при 220–250°.

Способность к течению термообработанных полимеров, особенно на основе 4-функционального ТБФ, является несколько неожиданной и ее можно объяснить протеканием внутримолекулярных процессов конденсации, приводящих к образованию в составе макромолекул фрагментов циклоцепной структуры. Косвенным подтверждением этого может служить плохая растворимость продуктов поликонденсации ПБФ и ТБФ, что вообще характерно для спироциклических низкомолекулярных и полимерных циклофосфазеновых соединений [6].

Экспериментальная часть

Синтез исходных ПБФ и ТБФ и их характеристики описаны в [7]; ПБФ, по данным ЯМР Р³¹, содержал около 6% ТБФ и 4% гексабутиксилотрифосфатриена в виде примеси; ТБФ содержал по 4–5% ПБФ и трибутиксилотрифосфатриена.

Поликонденсацию бутиксилотрифосфазенов проводили в расплаве в четырехгорной колбе при перемешивании в токе сухого азота до прекращения выделения

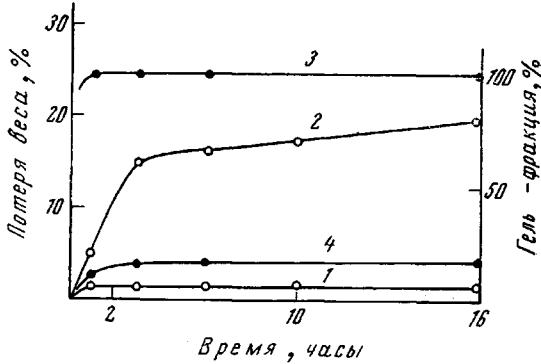


Рис. 3. Потеря веса (1, 2) и выход нерастворимой в диметилформамиде фракции (3, 4) в процессе нагревания при 250° полимеров на основе ТБФ (1, 3) и ПБФ (2, 4)

бутилхлорида, который улавливали в низкотемпературной ловушке. Экстракцию образцов с целью определения количества гель-фракции производили в аппарате Сокс-хлета диметилформамидом.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 для образцов, запрессованных с КВг. Термомеханические кривые снимали при постоянно приложенной нагрузке $0,8 \text{ кг}/\text{см}^2$ и скорости нагревания $100 \text{ град}/\text{час}$.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
28 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Herring, C. H. Douglas, Inorg. Chem., 4, 1012, 1965.
2. И. М. Райгородский, Диссертация, 1970.
3. H. R. Allcock, R. J. Best, Canad. J. Chem., 42, 447, 1964.
4. B. W. Fitzsimmons, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1964, 1735.
5. В. Н. Пронс, М. П. Гринблат, А. Л. Клебанский, В. В. Королько, Г. А. Николаев, Л. Н. Соловьева, Авт. свид. 271021, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 17.
6. H. R. Allcock, R. Z. Kugel, Inorg. Chem., 5, 1016, 1964.
7. В. Г. Сартания, В. В. Киреев, В. В. Коршак, Ж. общ. химии, 43, 681, 1973.

УДК 541.64:547(313.2+35)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛТРИЭТИЛОЛОВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*С. М. Самойлов, Н. А. Платэ, В. В. Мальцев,
В. Н. Монастырский*

Сополимеризация винилстанинов с другими винильными мономерами представляет интерес, в частности, для выяснения влияния оловоорганической группировки на реакционную способность винильной группы, а также для целей модификации полимеров. В литературе описана радикальная сополимеризация винилтриэтилолова (ВТЭО) с винилхлоридом (ВХ) [1], винилтриметил- (или -трибутил-) олова со стиролом или MMA [2], причем в этих реакциях активность винилстанинов оказалась очень низкой.

В этой связи представлялось целесообразным изучить особенности радикальной сополимеризации винилстанинов с этиленом — мономером, в котором минимальны полярные и стерические эффекты. Именно в реакции с этиленом удобно также оценить абсолютную реакционную способность оловоорганического мономера [3]. В данной работе изучали сополимеризацию этилена с ВТЭО (в масле, при 1400 atm , 160° , в присутствии ди-трет.бутилперекиси [4]).

ВТЭО, т. кип. $174-5^\circ/750 \text{ torr}$, $n_{D}^{20} 1,4783$, $d_4^{20} 1,195 \text{ g}/\text{cm}^3$, получали из $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ через $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ в соответствии с методикой [5, 6]. Характеристика этилена, методика сополимеризации (в качающемся автоклаве объемом 100 см^3 , куда загружали от 2,5 до 80 мл ВТЭО), очистки сополимеров, расчета состава смеси мономеров, определения элементного состава сополимеров (Sn по минеральному остатку) описаны в [7, 8]. В условиях реакции смесь мономеров была, по-видимому, гомогенной, на что указывают однородность сополимеров по составу и полная растворимость ВТЭО в *n*-гептане, моделирующем сжатый этилен. Конверсия ВТЭО не превышала 10 мол. %, а этилен периодически вводили в автоклав для поддержания давления на постоянном уровне, и поэтому в большинстве опытов состав смеси мономеров мало менялся в процессе реакции. Концентрацию инициатора меняли от $5,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{л}$, причем в контрольных опытах без ВТЭО инициатор вводили в 4 мл *n*-гептана. Продолжительность реакции составляла 30 мин., выход сополимеров в большинстве опытов 0,5—10 г, в отдельных случаях до 28 г, содержание в них ВТЭО — до 50 вес. %.