

УДК 541(64+127):547.341

## КИНЕТИКА ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛФОСФИНАТОВ

**Я. А. Левин, Р. И. Пыркин, В. И. Коваленко,  
Б. Р. Смирнов**

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array}$   
 Показано, что радикальная полимеризация  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{P}-\text{X}$  приводит к трехмерным полимерам. Подробно исследована кинетика процесса. Рассмотрена конкуренция факторов, общих для трехмерной полимеризации любых мономеров с разобщенными двойными связями, бициклообразования и сильно развитой передачи цепи.

Продуктами радикальной полимеризации производных дивинилфосфиновой кислоты являются трехмерные полимеры, обладающие в противоположность продуктам линейной радикальной полимеризации моновинилфосфонатов (МВФ), комплексом свойств высокомолекулярных соединений [1–3]. Причиной этого является то обстоятельство, что сильно развитая передача цепи, характерная для радикально-цепной полимеризации фосфороорганических мономеров [2–6], компенсируется реакцией сшивания.

Настоящее сообщение посвящено кинетическому изучению образования трехмерных полимеров из алкиловых эфиров дивинилфосфиновой кислоты  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\cdot\text{POOR}$  (ДВФ).

Для исследования кинетики применяли термометрию [7] и ИК-спектроскопию. Преимуществом обоих методов является проведение полимеризации в тонком слое, так как весьма высокая теплота реакции [2] затрудняет поддержание изотермичности процесса.

### Экспериментальная часть

ДВФ получены и очищены согласно работе [8], их константы соответствовали указанным в работе [8]. Чистоту метильного, этильного и изопропильного производных дополнительно контролировали методом ГЖХ; она составляла не менее 99,8%. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), рекристаллизованный из циклогексана, т. пл. 102°.

Кинетические кривые, приведенные на рис. 1, б и 2, получены ИК-спектроскопическим методом. Растворы инициатора в мономере, освобожденном от кислорода продуванием чистого аргона, готовили в аргоновой камере и там же переносили в кювету с окошками из фтористого кальция. Толщина слоя, задаваемая свинцовой прокладкой, составляла  $\sim 0,06$  мм. Кювету термостатировали с точностью не ниже  $\pm 0,5^\circ$ . Неизотермический период перехода от комнатной температуры к температуре полимеризации составлял не более 1,5 мин. Ход полимеризации контролировали по изменению пиковой интенсивности полосы валентного колебаний двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  ( $1615 \text{ cm}^{-1}$ ) на спектрофотометре UR-10. В начале процесса после достижения изотермичности регистрацию полосы вели каждые  $\sim 2$ –3 мин.; после уменьшения скорости полимеризации – через каждые 5–15 мин. до постоянства оптической плотности в течение 1 часа. Оптические плотности определяли методом базовой линии. Конверсию двойных связей рассчитывали по формуле  $q=100(1-D_t/D_0)$ , где  $D_t$  и  $D_0$  – оптические плотности аналитической полосы при температуре опыта к моменту времени  $t$  и до начала полимеризации;  $D_0=\lg I_0/I$ , где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего и пропущенного света для образца при комнатной температуре (еще не подвергнутого полимеризации);  $K$  – температурный коэффициент этих интенсивностей – определяется как  $(I_0/I)$  при температуре полимеризации/ $(I_0/I)$  при комнатной температуре. Величина  $K$  менялась от 0,95 для  $60^\circ$  до 0,84 для  $75^\circ$ . Отсутствие полимеризации в условиях определения  $K$  контролировали по восстановлению первоначальных интенсивностей после охлаждения образца до комнатной температуры.

Кинетические кривые получали термометрическим методом на автоматической установке УП-2 [9] в алюминиевых ячейках с величиной зазора 1–1,5 мм. Предварительно ячейку и раствор инициатора в ДВФ продували чистым аргоном. Время неизотермичности не более 1 мин.;  $q$  определяли согласно [9]. Температуру полимеризации ДВФ принимали равной удвоенной величине для МВФ [5], т. е. 39,0 ккал/мол.

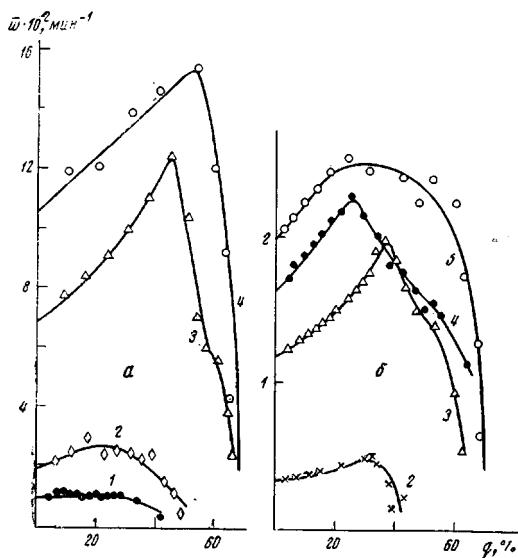


Рис. 1

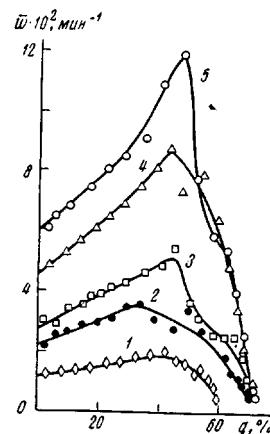


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации ЭДВФ при 75 (а) и 60° (б); [ДАК]=0,025 (1); 0,10 (2); 0,50 (3); 1,0 (4) и 1,5 мол.% (5)

Рис. 2. Кинетика полимеризации ЭДВФ при 58,5 (1); 65 (2); 68 (3); 73 (4) и 75° (5); [ДАК]=0,5 мол.%

Оба использованных метода давали сопоставимые результаты. Приведенные скорости полимеризации  $\bar{w} = w/[M]$  рассчитывали из соответствующих кинетических кривых по формуле:  $\bar{w} = \Delta q/(100-q)\Delta t$ .  $[M]_0$  имеет смысл начальной концентрации винильных групп;  $[M] = [M]_0 \cdot \frac{100}{100-q/100}$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации этилдинивинилфосфината (ЭДВФ). Полимеризация не доходит до конца. Количество неизрасходованных винильных групп зависит от температуры и количества инициатора. Приведенная скорость  $\bar{w}$ , имеющая смысл эффективной константы расходования двойных связей, вначале растет с конверсией; при некотором критическом значении конверсии  $q_{kp}$  наблюдается максимальная скорость ( $\bar{w}_{max}$ ), далее следует автоторможение и процесс заканчивается на предельной глубине конверсии  $q_{pr}$ . С увеличением концентрации инициатора  $\bar{w}_0$ ,  $\bar{w}_{max}$ ,  $q_{kp}$  и  $q_{pr}$  растут. Эти закономерности чрезвычайно типичны для полимеризации двух непредельных олигоэфиракрилатов (ОЭА), приводящей к образованию трехмерных продуктов [7, 10], в кинетическом отношении трехмерная полимеризация ЭДВФ весьма напоминает полимеризацию хорошо изученных ОЭА.

Из рис. 3 видно, что зависимость  $\bar{w}_0$  от  $\sqrt{[ДАК]}$  носит линейный характер. Это свидетельствует о преимущественно квадратичном механизме гибели макрорадикалов при полимеризации ЭДВФ.

С повышением температуры происходит увеличение  $\bar{w}_0$ ,  $\bar{w}_{max}$ ,  $q_{kp}$  и  $q_{pr}$ . При ступенчатом повышении температуры достигается та же предельная конверсия, что и в изотермическом режиме, т. е.  $q_{pr}$  определяется только температурой и количеством инициатора. Эффективная энергия актива-

ции ( $E$ ) полимеризации ЭДВФ для  $q=0$  составляет 22,0 ккал/моль, что соответствует  $E_p - \frac{1}{2}E_0 = 6,3$  ккал/моль, если  $E$  реакции инициирования принять равной  $E$  распада ДАК (31,3 ккал/моль [4]). Таким образом,  $E$  трехмерной полимеризации ЭДВФ при  $q=0$  не отличается от  $E$  линейной

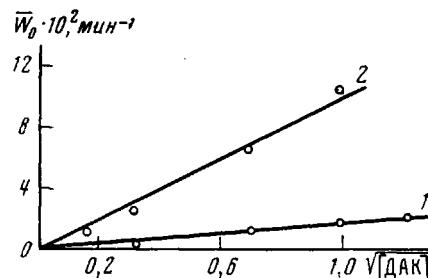


Рис. 3

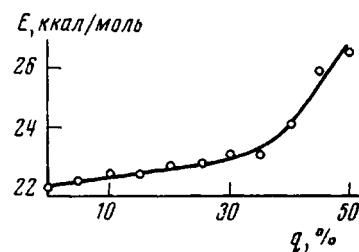


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации ЭДВФ от  $\gamma [\text{ДАК}]$  при 60° (1) и 75° (2)

Рис. 4. Зависимость энергии активации при полимеризации ЭДВФ от глубины конверсии

полимеризации моновинильного аналога ЭДВФ из серии МВФ — диэтилвинилфосфоната [4]. Так же, как в случае ОЭА [7, 11],  $E$  полимеризации ЭДВФ повышается с ростом  $q$  (рис. 4) и, начиная с  $q = q_{\text{кр}}$ , этот рост становится очень резким. Следует, однако отметить, что для глубоких конверсий  $E$  может и не иметь строгого физического смысла, а оставаться лишь эффективным температурным коэффициентом скорости полимеризации.

Совокупность приведенных выше данных свидетельствует о том, что кинетика полимеризации ЭДВФ сходна с хорошо изученной кинетикой трехмерной полимеризации ОЭА [7, 10] и, очевидно, может быть понята в рамках моделей, предложенных для описания полимеризации ОЭА. Тем не менее количественное сопоставление кинетических параметров полимеризации ОЭА и ЭДВФ позволяют выявить специфику последнего, несомненно связанную со специфической реакцией передачи цепи, свойственной, очевидно, радикальной полимеризации любого соединения с группировкой  $C=C-P=O$  [2, 3, 5, 6], и бициклообразованием, характерным для полимеризации ЭДВФ [2]. Например, диметакриловые мономеры с малой длиной межметакрилатного мостика (диметакрилаты этиленгликоля, 1,4-бутандиола) полимеризуются лишь до  $q_{\text{кр}} = 30-50\%$  вследствие «жесткости» образующихся трехмерных структур [7, 10]. ЭДВФ должен был бы образовывать еще более «жесткие» структуры, так как межвинильным блоком у него служит лишь одна группа  $P=O$ . Тем не менее при его полимеризации достигаются  $q_{\text{кр}}=60-90\%$  (такие величины  $q_{\text{кр}}$  в случае ОЭА достигаются лишь при значительной длине и гибкости олигомерного блока). Несомненно, что при полимеризации ЭДВФ циклообразование и передача цепи сильно изреживают пространственную сетку, что и обеспечивает высокие наблюдаемые  $q_{\text{кр}}$  и  $q_{\text{п.р.}}$ .

При полимеризации в «хорошем» растворителе [2] те же факторы приводят к столь сильному изреживанию сетки, что продуктом реакции оказывается лишь олигомер. В блоке же, когда скорости роста цепи велики, бициклообразование и передача цепи не могут не только предотвратить образования трехмера [1-3], но и сколько-нибудь серьезно модифицировать кинетические закономерности трехмерной полимеризации, например, вызвать появление в начале кривых  $\bar{w}=f(q)$  (рис. 1, 2) заметного участка относительной независимости  $\bar{w}$  от  $q$ . Это показывает, что уменьшение посредством бициклообразования количества подвешенных винильных групп, служащих для спивки первичных агрегатов, и

уменьшение длины молекулярных цепей посредством реакций передачи цепи не предотвращают быстрой иммобилизации всей системы и автускорения. Возможно, что заметную компенсирующую роль играют физические узлы, например ассоциация, взаимодействие полярных групп Р = О. И все же сетка остается довольно рыхлой. Подтверждением этого служит отрицательный результат при попытке обнаружить методом ЭПР пространственно-обособленные радикалы при глубоких степенях превращения в условиях и по методу, предложенному в работе [12] для ОЭА

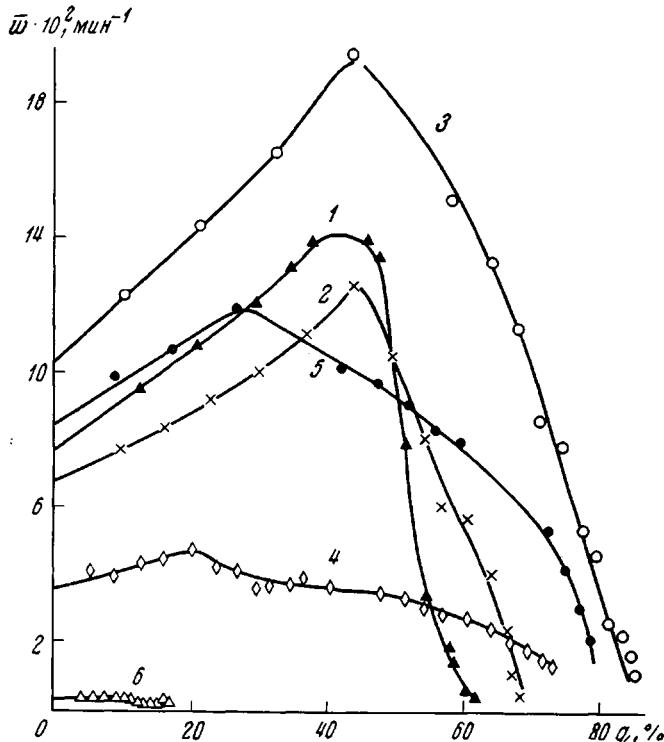


Рис. 5. Приведенные скорости полимеризации МДВФ (1); ЭДВФ (2); ОДВФ (3); ИДВФ (4); ХДВФ (5) и БДВФ (6) при 75° и [ДАК] = 0,5 мол. %

типа  $\alpha$ ,  $\omega$ -метакрил-(бис-триэтиленгликольфталата), сравнимых по «жесткости» образуемых полимеров с ЭДВФ. Наконец, отметим, что при передаче цепи и циклообразовании не происходит образования малореакционноспособных радикалов. Об этом свидетельствует квадратичный обрыв цепей при полимеризации ЭДВФ, отмеченный выше, что позволяет и в случае трехмерной полимеризации отвергнуть представление о якобы свойственной фосфорсодержащим радикалам способности переходить в неактивную форму [5].

На рис. 5 приведены зависимости  $\bar{w}$  от  $q$  для шести алифатических эфиров дивинилфосфиновой кислоты: метилового (МДВФ), изопропилового (ИДВФ), октилового (ОДВФ),  $\beta$ -хлорэтилового (ХДВФ),  $\beta$ -бромуэтапного (БДВФ) и для сравнения — ЭДВФ. Видно, что за исключением БДВФ, кривые всех других ДВФ отражают кинетические особенности трехмерной полимеризации. В таблице представлены параметры этого процесса, который, как было показано [1, 2], приводит к полимерным материалам с термомеханическими свойствами, аналогичными полимерам ЭДВФ (в этой таблице приведены также параметры для метилового (ММВФ), этилового (ЭМВФ) и изопропилового (ИМВФ) эфиров винилфосфоновой кислоты).

В ряду МДВФ – ЭДВФ – ОДВФ  $q_{\text{пр}}$  меняется симбатно с увеличением размеров заместителя, что можно связать с возрастающим внутренним пластифицирующим действием заместителя, особенно сильного у длинного октильного остатка. Это действие уменьшает жесткость полимерной матрицы (эффект, аналогичный действию растворителя [7, 10]), что должно быть особенно заметным на стадии автоторможения. Отметим, что несмотря на эту пластификацию, ПОДВФ, по данным термомеханических испытаний, отличается повышенной жесткостью [2]. Такой резуль-

**Параметры трехмерной полимеризации ДВФ (75°; [ДАК]=0,5 мол.%) и линейной полимеризации МВФ (75°)**

Мономер	[M], моль/л	$\bar{w} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$q_{\text{пр}}$ , %	$\bar{w}_{\text{макс}} \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	$q_{\text{пр}}$ , %	$k_p/k_0^{1/2} \cdot 10^2$
МДВФ	16,3	12,7	42	23,6	66	35,8
ЭДВФ	14,1	11,3	45	20,8	72	33,5
ОДВФ	8,2	17,3	45	32,4	89	133,6
ИДВФ	12,5	6,0	20	7,7	75	9,3
ХДВФ	13,2	14,2	34	20,3	85	35,2
БДВФ	13,1	0,5	--	--	--	--
ММВД	--	--	--	--	--	7,5
ЭМВД	--	--	--	--	--	6,5
ИМВФ	--	--	--	--	--	5,9

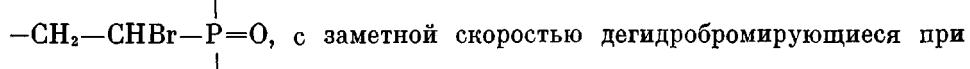
тат может быть объяснен большей однородностью структуры ПОДВФ, формирующейся, в отличие от других ПДВФ, в присутствии внутреннего пластификатора. Эти факторы, очевидно, компенсируют и большую роль циклообразования (в связи с относительно малым значением для ОДВФ величины [M]), приводящего к разрыхлению структуры, и само пластифицирующее действие в процессе деформации [2].

ОДВФ характеризуется также очень большим значением  $\bar{w}_0$ , что, несомненно, связано с высокой вязкостью этого мономера [7].

В таблице приведены также величины  $k_p/k_0^{1/2}$  для линейной полимеризации МВФ с теми же заместителями, что и у ДВФ (результаты, полученные в [4] для интервала 40–70°, экстраполировали на 75°). Видно, что эти величины у всех ДВФ, где возможно сравнение, в несколько раз выше, чем у МВФ. По-видимому, это увеличение определяется тем, что  $\bar{w}_0$  ДВФ получено экстраполяцией  $\bar{w}$  на  $q > 3\%$  к  $q=0$ , т. е. оно характеризует, судя по рис. 5, уже трехмерный процесс, когда  $k_0$  понижена сильнее, чем  $k_p$  [8]. В этом отношении ДВФ не отличается от ОЭА. По той же причине предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при полимеризации ЭДВФ в несколько раз выше этой величины для диэтиловинилфосфоната [4].

Полимеризация ИДВФ отличается от полимеризации других ДВФ существенно меньшими значениями  $\bar{w}_0$ ,  $k_p/k_0^{1/2}$ ,  $\bar{w}_{\text{макс}}$  и автоускорение, и автоторможение выражены слабо (рис. 5). Одним из возможных объяснений этого является предположение о повышенной скорости передачи цепи в случае трехмерной полимеризации ИДВФ, что согласуется с данными о линейной полимеризации соответствующего МВФ [4]. Сильно развитая передача приводит к такому изреживанию сетки, при котором в значительной мере снимаются диффузионные ограничения скорости рекомбинации «подвешенных» радикалов; резкого уменьшения  $k_0$  (увеличения  $\bar{w}$ ) с ростом  $q$  при  $q < q_{\text{пр}}$  и уменьшения  $k_p$  (уменьшения  $\bar{w}$ ) при  $q > q_{\text{пр}}$  не происходит, и по кинетическим характеристикам полимеризация ИДВФ приближается к полимеризации МВФ. Возможно, при достаточно больших  $q$  происходит допшивание ПИДВФ. Поэтому по термомеханическим свойствам ПИДВФ, заполимеризованный до  $q_{\text{пр}}$ , мало отличается от ПЭДВФ.

БДВФ отличается очень малыми скоростями полимеризации и практическим отсутствием увеличения  $\bar{w}$  (рис. 5). Это может быть связано с автоингибированием полимеризации. Радикалы-носители цепи отрывают бром от  $\beta$ -брометоксигруппы, вследствие чего в системе появляются группировки



температуре полимеризации, бромистый же водород является ингибитором, так как связь H—Br слаба, а образующийся при быстром радикальном отрыве от него водорода электрофильный атом брома должен медленно и обратимо присоединяться к электронодефицитной двойной связи ДВФ [13], в то же время эффективно обрывая кинетические цепи. Тем не менее, полимеризация БДВФ приводит к трехмерному продукту [1, 2]: экстракция хлороформом образца, полученного при кинетических измерениях, показывает наличие гель-фракции.

Институт органической  
и физической химии им. А. Е. Арбузова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 XI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. А. Левин, Р. И. Пыркин, А. А. Усольцева, Авт. свид. 279943, 1969, Бюлл. изобретений, 1970, № 27.
2. Я. А. Левин, Р. И. Пыркин, А. А. Усольцева, Т. А. Ягфарова, Высокомолек. соед., A15, 2070, 1973.
3. Р. И. Пыркин, Я. А. Левин, Т. А. Ягфарова, В. И. Коваленко, А. А. Усольцева, Материалы научной конференции ИОФХ, Казань, 1970, стр. 200.
4. Г. С. Колесников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьянова, Высокомолек. соед., A12, 1051, 1970.
5. Б. Е. Иванов, Я. А. Левин, С. В. Шулындина, Проблемы органической и физической химии, Казань, 1971, стр. 182.
6. В. К. Трутнева, Я. А. Левин, А. Г. Абульханов, Б. Е. Иванов, Материалы научной конференции ИОФХ, Казань, 1970, стр. 193.
7. А. А. Берлин, Т. А. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиры акрилаты, «Наука», 1967.
8. Я. А. Левин, Р. И. Пыркин, Авт. свид. 295767, 1969; Бюлл. изобретений, 1971, № 8.
9. Г. В. Королев, З. А. Карапетян, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
10. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Н. И. Творогов, Доклады на юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, ИХФ, Москва, 1970, стр. 333.
11. А. А. Берлин, Л. П. Раскина, Л. А. Жильцова, Б. С. Эльцефон, Высокомолек. соед., 13А, 174, 1971.
12. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. П. Болховитинов, Высокомолек. соед., A11, 1660, 1971.
13. Р. J. Abell, Trans. Faraday Soc., 60, 130, 1964; М. И. Кабачник, Г. А. Балуева, Т. Я. Медведь, Е. Н. Цветков, Чжан Жун-юй, Кинетика и катализ, 6, 2214, 1965.