

3. В. В. Кудрявцев, Диссертация, 1970.
4. Smith, G. H. Shaler, Пат. США 3649596, 1972.
5. О. А. Алмабеков, Диссертация, 1970.
6. Б. А. Жубанов, П. Е. Мессерле, В. А. Соломин, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 220, № 2, 1975.
7. E. Grovenstein, Jr., Durvasula V. Rao, J. W. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1705, 1961.
8. O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem., 460, 98, 1928.
9. К. К. Калниньш, Е. Ф. Федорова, И. В. Новожилова, Б. Г. Беленский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 195, 364, 1970.
10. В. Д. Мусеев, Н. Г. Аветисян, А. Г. Чернова, А. А. Атрушикевич. Пласт. массы, 1971, № 3, 12.

УДК 541.64 : 547.341

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ 2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, Л. В. Богданова,
И. С. Охриженко**

Фосфорорганические соединения с сопряженной 1,3-диеновой группировкой представляют интерес вследствие возможности получения высокомолекулярных огнестойких полимеров с большим разнообразием свойств в зависимости от структуры исходного мономера [1]. Как известно, моновинильные производные фосфора при радикальной полимеризации обычно образуют низкомолекулярные продукты с неудовлетворительными физико-механическими свойствами [2]. В то же время полимеризация 1-замещенных фосфорсодержащих алкадиенов-1,3 практически не изучена.

В данной работе приведены результаты, полученные при исследовании свободно-радикальной полимеризации эфиров 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты до глубоких степеней превращения.

Диметиловый (ММБФ) и дибутиловый (БМБФ) эфиры 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты, полученные согласно [3], имели константы: n_D^{20} 1,4887, d_4^{20} 1,1015; т. кип. 95°/3 тор и n_D^{20} 1,4712, d_4^{20} 0,9828; т. кип. 118–119°/1 тор соответственно. ДАК очищали перекристаллизацией из метанола; перекись бензоила трижды переосаждали из хлороформа в метанол. Диметилилини перегоняли непосредственно перед употреблением; т. кип. 193°.

Полимеризацию проводили в блоке в ампулах в атмосфере воздуха или азота. Конверсию определяли методом ИК-спектроскопии (см. ниже) и гравиметрически. В последнем случае после охлаждения и растворения содержимого ампул в хлороформе полимер осаждали серным эфиром. Полимеры сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Бромирование и бромидирование полимеров проводили в среде хлороформа и CCl_4 согласно [4, 5]. Галоидированный полимер отфильтровывали и промывали ацетоном. Молекулярный вес определяли методом светорассеяния в метаноле. ИК-спектры снимали в виде растворов в хлороформе или тонких пленок на спектрофотометре ИКС-14А в области 600–3600 см^{-1} . Термомеханическую кривую получали на консистометре Хепплера при нагрузке 0,25 kГ/см^2 и скорости нагревания 1 град/мин. Кривые термомеханики снимали на дerrиватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин. Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем.

В качестве аналитической полосы при изучении полимеризации методом ИК-спектроскопии использовали полосу при 929 см^{-1} внешнеплоскостных деформационных колебаний группы $=\text{CH}_2$ [6], изменяющуюся в процессе полимеризации. Благодаря предварительно установленной выполнимости закона Бугера — Ламберта — Бера для данного случая концентрацию мономера на каждой стадии процесса полимеризации определяли по изменению оптической плотности полосы при 929 см^{-1} . Пробы полимер-мономерной смеси отбирали через определенные промежутки времени. ИК-спектры их снимали в виде точно приготовленных 2,5%-ных растворов в хлороформе. Для каждого случая определяли оптическую плотность полосы при 929 см^{-1} и по калибровочной кривой (рис. 1) проводили пересчет на содержание мономера. Для построения калибровочной кривой готовили серию эталонных образцов, представляющих собой искусственно

приготовленную смесь переосажденного полимера ММБФ с определенным весовым количеством мономера в виде 2,5%-ных растворов в CHCl_3 .

Для уменьшения возможных погрешностей метода использовали «внутренний стандарт», в качестве которого служила полоса поглощения групировки $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$ (1043 cm^{-1}), не изменяющаяся в процессе полимеризации (рис. 1). Оптическую плотность находили из соотношения

$$D^{929} = D_i^{929} \frac{D_0^{1043}}{D_i^{1043}},$$

где D^{929} — оптическая плотность полосы при 929 cm^{-1} , пересчитанная на внутренний стандарт; D_i^{929} — оптическая плотность полосы при 929 cm^{-1} для каждого измерения;

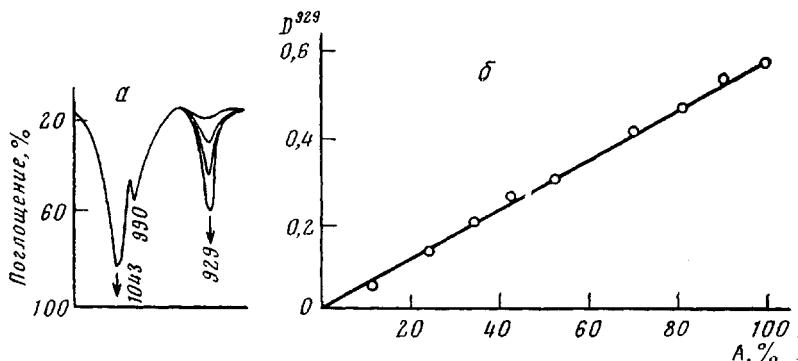


Рис. 1. Изменение интенсивности полосы поглощения при 929 cm^{-1} в процессе полимеризации ММБФ (а) и калибровочный график, характеризующий зависимость ее оптической плотности от содержания мономера А (б)

D_0^{1043} — средняя оптическая плотность полосы при 1043 cm^{-1} (получена из 18 измерений); D_i^{1043} — оптическая плотность полосы при 1043 cm^{-1} для каждого измерения.

Толщина исследуемого образца составляла 258 мкм , что обеспечивало пропускание полосы при 929 cm^{-1} в пределах 20—80%.

На рис. 2 представлены результаты полимеризации исследованных эфиров при 75° с 0,5 вес.-% ДАК в атмосфере воздуха и азота. Оба метода определения скорости полимеризации показывают удовлетворительное совпадение. Однако в то время как метод ИК-спектроскопии указывает

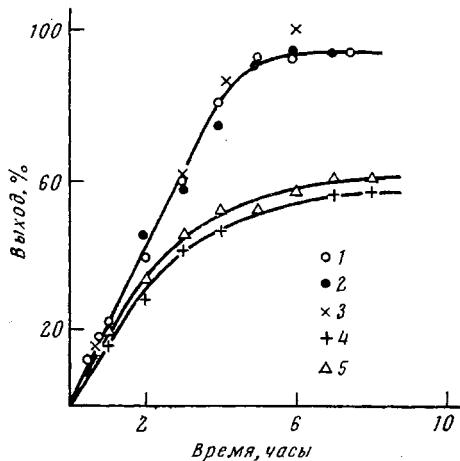


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММБФ (1—3) и БМБФ (4, 5) при 75° в присутствии 0,5 вес.-% ДАК в атмосфере воздуха (1, 2, 4) и азота (3, 5); 1 — определено гравиметрическим методом

на практически полное исчезновение концевой винильной группы на глубоких стадиях превращения, что соответствует конверсии, близкой к 100%, выход полимеров, определенный гравиметрически, обычно составляет 90—94%. Это расхождение, по-видимому, обусловлено образованием некоторого количества олигомеров, растворимых в системе хлороформ — серный эфир и теряемых в процессе переосаждения полимера.

Выход ПММБФ линейно зависит от продолжительности процесса, причем эффект ускорения полимеризации не наблюдается вплоть до глубоких степеней превращения. Кислород воздуха не оказывает заметного влияния на полимеризацию ММБФ, однако в случае БМБФ отчетливо проявляется слабое замедляющее действие (рис. 2).

Полимеризация ММБФ до высоких конверсий медленно протекает и при 24° с окислительно-восстановительной инициирующей системой перекись бензоила (1,0%) — диметиланилин (0,1%), что было установлено методом ИК-спектроскопии (рис. 3, а).

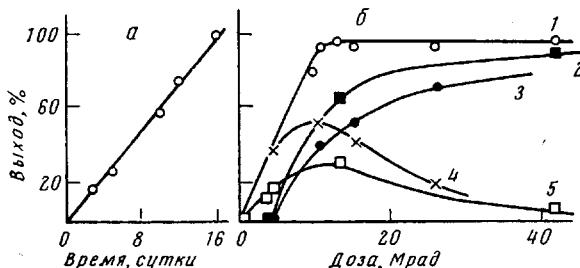


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ММБФ при 24° :

а — перекись бензоила (1,0%) + диметиланилин (0,1%) в атмосфере воздуха; б — радиационная полимеризация под азотом (2, 5) и в атмосфере воздуха (3, 4); 1 — суммарный выход ПММБФ; 2, 3 — выход гель-фракции; 4, 5 — выход растворимого ПММБФ

Рис. 4. Термогравиметрические кривые ПММБФ (1) и ПБМБФ (2)

При инициировании полимеризации ММБФ в блоке γ -лучами при 24° (Co^{60} , мощность дозы 50 рад/сек) наряду с растворимым образуется спицкий полимер (рис. 3, б). В этом случае до конверсий $\sim 15\text{--}36\%$ происходит накопление растворимого полимера, после чего развиваются реакции поперечного сшивания макромолекулярных цепей, резко повышающие содержание гель-фракции. В инертной атмосфере образование пространственного полимера протекает более интенсивно. Кислород воздуха на первой стадии способствует накоплению растворимого полимера, не оказывая существенного влияния на суммарную скорость полимеризации на более глубоких стадиях.

Полученные полимеры представляют собой до переосаждения прозрачные жесткие блоки, обладающие самозатухающими свойствами (ПММБФ), или вязкотекущие массы (ПБМБФ). ПММБФ растворим в хлороформе, ацетоне, спиртах, этилацетате, дихлорэтане, циклогексаноне, диоксане, ДМФА, этиленгликоле и в воде и не изменяет растворимости при хранении. Он не растворяется в углеводородах, бензоле, толуоле, серном эфире, CCl_4 . ПБМБФ нерастворим в воде, но растворяется в бензоле, толуоле, бензине.

Молекулярный вес ПММБФ с $[\eta] = 0,51 \text{ дL/g}$ (вода, 20°) составляет 50 000. Температуры стеклования и текучести, определенные по термо-механической кривой, равны 45 и 134° соответственно. Полимеры стабильны при нагревании до $250\text{--}300^\circ$ (рис. 4), причем выше 100° они теряют $\sim 3\%$ первоначального веса, что, по-видимому, обусловлено удалением сорбированной влаги. В области $325\text{--}450^\circ$ происходит глубокое разложение, и при 450° потеря веса составляет $\sim 60\%$.

В ИК-спектрах ПММБФ и ПБМБФ отсутствуют полосы поглощения при 929 , 990 и 3098 cm^{-1} , характеризующие концевую винильную группу исходных мономеров, а также полоса при 1576 cm^{-1} сопряженной 1,3-диеновой группировкой. Наличие полосы при 1622 cm^{-1} (двойная связь, сопряженная с $\text{P} = \text{O}$) и отсутствие поглощения «внутренних» связей $\text{C} = \text{C}$ в области $1650\text{--}1680 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствуют в пользу 3,4-конфигураций

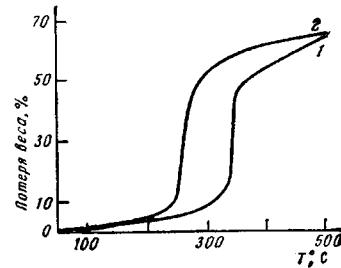


Рис. 4

звеньев полимера. Как оказалось, ПММБФ не присоединяет галоген при бромировании и бромиодировании в течение 0,5—18 час. В ИК-спектре полимера после бромирования сохраняется неизменной полоса при 1622 см^{-1} связи C=C, сопряженной с P=O. Это указывает на пониженную реакционную способность двойной связи в α,β -положении к группе P=O вследствие электроноакцепторных свойств последней и стерических факторов, а также на вероятное отсутствие 1,4-конфигураций звеньев.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют в пользу преимущественного протекания радикальной полимеризации по наиболее удаленной от фосфора двойной связи.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
14 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Машляковский, И. С. Охрименко, Т. А. Загудаева, Н. Г. Кузина, Авт. свид. 393285; Бюлл. изобретений, 1973, № 33.
2. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
3. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 35, 1577, 1965.
4. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1962.
5. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 1947.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.