

показывают экспериментальные данные, при небольшой продолжительности процесса типичным для катализитической поликонденсации является образование линейных олигомеров. Поэтому при катализитической поликонденсации дальнейший рост полимерных цепей должен быть связан не только с реакцией мономера с растущей цепью, но и с взаимодействием олигомеров.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
1 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1959, № 5, 13.
2. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, М. В. Раева, М. Н. Богданов, В. Д. Калмыкова, Ф. М. Мандросова, Н. П. Окромчелидзе, Химич. волокна, 1964, № 6, 30.
3. Р. D. Frayer, J. B. Lando, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1969, 465.
4. Е. Г. Хрипков, С. А. Баранова, В. М. Харитонов, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б14, 172, 1972.
5. Е. Г. Хрипков, В. М. Харитонов, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1970, № 6, 63.
6. Е. Г. Хрипков, В. Н. Киль-Оглу, В. М. Харитонов, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б14, 189, 1972.
7. Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин, Рентгеновская дифрактометрия, Физматгиз, 1963, стр. 228.
8. C. W. Bunn, E. V. Garner, Proc. Roy. Soc., A189, 39, 1947.
9. H. Zahn, W. Layer, Makromolek. Chem., 23, 85, 1957.
10. А. Д. Абкин, Г. Н. Герасимов, Высокомолек. соед., А13, 240, 1971.

УДК 541.64 : 547.341

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ И ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ 2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина

Исследованию зависимости реакционной способности от строения эфиров фосфоновых кислот с винильной и аллильной группами при полимеризации посвящен ряд работ [1—4]. Гомополимеризация 1,3-алкадиен-фосфонатов до сих пор не изучена. Ранее нами было показано, что при сополимеризации дихлорангидрида [5], дифторангидрида [6], а также эфиров [7] 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты (МБФК) со стиролом или метилметакрилатом (ММА) фосфороганический мономер, в отличие от винилфосфонатов, более активен, чем стирол и MMA.

В настоящей работе изучена кинетика полимеризации эфиров и галогенангидридов МБФК $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{R}_2$, где R = F, Cl, OCN_3 , OC_2H_5 , изо- OC_3H_7 , OC_4H_9 в блоке в присутствии ДАК.

Исходные мономеры получали методами [8—10]. В табл. 1 приведены их константы после многократной перегонки в вакууме в токе аргона, которые совпадают с опубликованными ранее константами этих веществ. Полимеризацию проводили в дилатометрах с калиброванными капиллярами диаметром 3—4 мм. Заполненные дилатометры охлаждали жидким азотом и многократно вакуумировали, проводя поочередно замораживание и оттаивание реакционной смеси с продувкой аргоном, после чего запаивали и помещали в проточный термостат, в котором поддерживали температуру с точностью $\pm 0,1^\circ$. Измерения изменений объема в дилатометре вели при помощи микроскопа МПБ-2 с окуляр-микрометром. При принятых условиях было проведено не менее двух опытов, воспроизводимость была удовлетворительной. Конверсию определяли согласно [11]. По окончании реакции дилатометр охлаждали при -70° , вскрывали и определяли выход полимера гравиметрически после переосаждения из раствора в хлороформе диэтиловым эфиром или гексаном. Полученные значения выходов совпадали с вычисленными на основе дилатометрических измерений.

Таблица 1
Эфиры и галогенангидриды 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты

R	Обозначение	T _{кип.} °C/mor	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
F	МБФК-1	34/3	1,4445	1,1631
Cl	МБФК-2	74—76/2	1,5401	1,2975
CH ₃ O	МБФК-3	77/2	1,4887	1,1015
C ₂ H ₅ O	МБФК-4	90—91/1,5	1,4756	1,0400
изо-C ₃ H ₇ O	МБФК-5	82—83/1,5	1,4680	0,9911
C ₄ H ₉ O	МБФК-6	122—124/1	1,4712	0,9828

В результате полимеризации эфиров МБФК были выделены полимеры, растворимые в хлороформе, дихлорэтане, спиртах, ацетоне, ДМФ, этилацетате, нерастворимые в диэтиловом эфире, гексане. ПМБФК-3 представлял собой жесткий твердый продукт; ПМБФК-5, ПМБФК-4 и ПМБФК-6 — твердые упругие или вязкотекущие массы. Средние значения скорости реакции полимеризации на начальной стадии стационарного процесса, найденные из графической зависимости выхода полимера от продолжительности реакции, приведены в табл. 2.

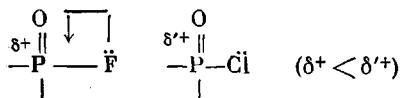
Таблица 2
Полимеризация эфиров МБФК в массе
(0,5 вес.% ДАК от мономера)

Мономер	[M]	[I] · 10 ²	T, °C	w · 10 ⁴ , моль/л·сек	k · 10 ⁴ , (моль/л) ^{-1/2} /сек	E, ккал/моль
	молль/л					
МБФК-3	6,16	8,31	40	1,23	1,10	19,3
	6,10	3,28	50	3,23	2,93	
	6,05	3,25	60	6,90	6,32	
	5,99	3,19	70	18,6	17,3	
МБФК-4	4,97	3,10	50	1,29	1,48	26,5
	4,93	3,07	60	4,42	5,14	
	4,88	3,04	70	14,0	16,5	
	4,86	3,03	75	23,5	27,7	
МБФК-5	4,12	2,92	60	2,31	3,39	27,5
	4,08	2,89	70	8,69	12,8	
	4,06	2,88	75	15,9	23,1	
	4,04	2,86	80	22,7	33,1	
МБФК-6	3,70	2,93	50	1,74	2,75	19,4
	3,68	2,91	60	4,12	6,56	
	3,66	2,88	70	10,4	16,7	
	3,63	2,86	80	20,6	33,4	

Константы скорости реакции вычисляли по обычному уравнению, применимому для полимеризации фосфорорганических мономеров [1—4]: $w = k [I]^{0,5} [M]$, где w — скорость полимеризации, моль/л·сек, $[I]$ — концентрация инициатора, $[M]$ — концентрация мономера, моль/л. При полимеризации МБФК-1 и МБФК-2 наблюдалось образование нерастворимых полимеров. Поэтому их способность к полимеризации оценивали в относительных единицах по сокращению объема в дилатометре. Для сравнения на рисунке приведены также данные для эфиров МБФК.

Из рисунка и табл. 3 следует, что реакционная способность производных МБФК уменьшается в ряду: Cl > F > CH₃O ≥ C₂H₅O > C₄H₉O > изо-C₃H₇O в основном симметрично уменьшению электроноакцепторных свойств заместителей у фосфора. Однако способность к полимеризации

МБФК-1 существенно ниже, чем МБФК-2, несмотря на более высокую электроотрицательность фтора. Это, по-видимому, объясняется тем, что эффективный положительный заряд на атоме фосфора дифторангидрида меньше, чем дихлорангидрида, так как неподеленная пара электронов фтора в большей степени способна к сопряжению с вакантными 3d-орбиталами фосфора, чем неподеленная пара электронов хлора



Подобное аномальное влияние атома фтора по сравнению с хлором было установлено и при изучении реакционной способности галогенангидридов алканфосфоновых кислот в реакциях нуклеофильного замещения у атома фосфора [12].

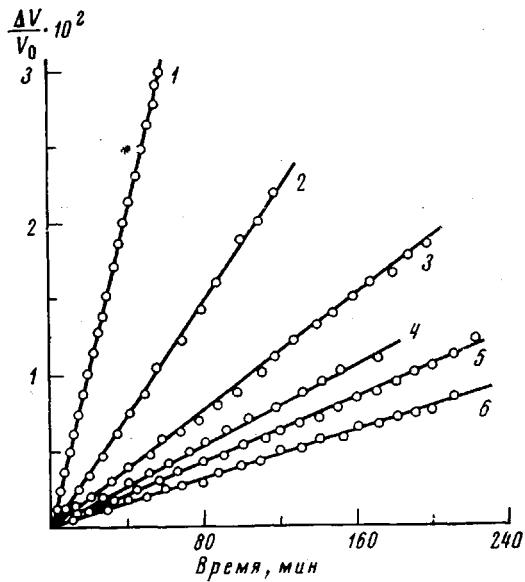
Дибутиловый эфир превышает по реакционной способности диэтиловый аналогично винилфосфонатам [1].

Используя экспериментально найденные значения скоростей полимеризации и вычисленные аналогично данным работы [1] скорости иницирования, рассчитали значения длин кинетических цепей ν и отношения констант скоростей роста и обрыва $k_p/k_o^{1/2}$, характеризующие реакционную способность эфиров МБФК (табл. 3). Сравнение полученных данных показывает, что длина кинетической цепи и ожидаемая молекулярная масса полимеров падают в направлении от метилового к изопропиловому эфирам. Соответственно, характеристическая вязкость полимеров (конверсия 40–60%, 75°, 0,5 вес.% ДАК) в хлороформе при 20° также уменьшается в этом направлении.

Мономер	МБФК-3	МБФК-4	МБФК-5	МБФК-6
$[\eta]$, дл/г	0,82	0,56	0,41	0,40

Из сравнения величин $k_p/k_o^{1/2}$ (табл. 3) следует, что введение 1,3-диеноевой группировки к атому фосфора уменьшает реакционную способность мономеров по сравнению с винилфосфонатами. Это обусловлено меньшей активностью образующихся при полимеризации 1,3-алкадиенфосфонатов промежуточных аллильных радикалов, которые определяют скорость гомополимеризации. Однако в отличие от эфиров винилфосфоновой кислоты, коэффициенты полимеризации которых на порядок и более меньше длины кинетических цепей [1], молекулярные массы поли-1,3-алкадиенфосфонатов соответствуют вычисленным. Так, молекулярные массы полимеров МБФК-3 и МБФК-4, полученных при 70° с 0,5 вес.% ДАК, равны 52 000 (светорассеяние) и соответственно 25 000 (обратная эбулиоскопия); для случая рекомбинационного обрыва цепей вычисленные молекулярные массы равны 46 100 и 42 400.

Таким образом, при полимеризации эфиров МБФК реакция передачи цепи на мономер за счет переноса водорода с алcoxильных групп либо не имеет определяющего значения, в отличие от винилфосфонатов, либо,



Зависимость относительного изменения объема при полимеризации МБФК в массе при 60° в присутствии 0,5 вес.% ДАК от продолжительности реакции: МБФК-2 (1), МБФК-1 (2), МБФК-3 (3), МБФК-6 (4), МБФК-4 (5) и МБФК-5 (6)

Таблица 3

Данные по кинетике полимеризации эфиров МБФК

<i>T</i> , °C	<i>w_p</i> ·10 ³ , моль л·сек	(<i>k_p/k₀</i>) ^{1/2} ·10 ³ , (<i>л</i> <i>моль·сек</i>) ^{1/2}	v	<i>T</i> , °C	<i>w_p</i> ·10 ³ , моль л·сек	(<i>k_p/k₀</i>) ^{1/2} ·10 ³ , (<i>л</i> <i>моль·сек</i>) ^{1/2}	v
МБФК-3							
40	0,16	1,58 (2,81)	772	60	3,13	1,00 (3,04)	73
50	0,78	1,90 (3,17)	415	70	12,7	1,88 (5,35)	68
60	3,48	1,93 (4,70)	198	75	25,0	2,48	64
70	14,2	2,61 (6,26)	131	80	47,9	2,57	47
МБФК-4							
50	0,74	0,95 (3,05)	174	50	0,70	1,77 (3,42)	247
60	3,30	1,56 (4,71)	134	60	3,12	2,01 (5,96)	133
70	13,4	2,47 (4,93)	104	70	12,7	2,51 (7,77)	81
75	26,3	2,98	89	80	47,9	2,59	43
МБФК-5							
МБФК-6							

* В скобках приведены значения $(k_p/k_0)^{1/2} \cdot 10^3$ производных винилфосфоновой кислоты, взятые из работы [1].

что более вероятно, присутствие 1,3-диеновой группировки обусловливает различие в механизмах процесса при небольших и особенно глубоких конверсиях. Учитывая предложенную недавно схему полимеризации винилфосфонатов, объясняющую образование весьма низкомолекулярных продуктов внутримолекулярной передачей цепи с участием фосфорильной группы [13], и принимая во внимание иное строение растущих цепей полидиенфосфонатов, последнее предположение представляется оправданным. Выяснение механизма полимеризации 1,3-алкадиенфосфонатов требует дополнительного изучения микроструктуры полимеров.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
12 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьянова, Высокомолек. соед., А12, 1051, 1970.
- Г. С. Колесников, И. Г. Сафаралиева, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., 6, 615, 1964.
- И. А. Кривошеева, А. И. Разумов, Высокомолек. соед., А12, 1410, 1970.
- И. А. Кривошеева, Т. Б. Борисова, А. И. Разумов, Высокомолек. соед., А11, 259, 1969.
- Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, Т. К. Соловьева, Высокомолек. соед., Б11, 712, 1969.
- К. А. Макаров, Л. Н. Машляковский, С. Д. Шенков, И. С. Охрименко, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б11, 913, 1969.
- К. А. Макаров, Л. Н. Машляковский, И. С. Охрименко, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б12, 451, 1970.
- Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 35, 1577, 1965.
- Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, И. С. Охрименко, Сб. Химия органических соединений фосфора, «Наука», 1967, стр. 238.
- К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 927.
- В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 349.
- Н. А. Лощадкин, В. кн. Р. О'Брайна, Токсичные эфиры кислот фосфора, «Мир», 1964, стр. 457.
- Б. Е. Иванов, Я. А. Левин, С. В. Шулымдин, Проблемы органической и физической химии, материалы научной сессии, посвященной 25-летию Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань, 1971, стр. 182.