

УДК 541.64:547.341

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

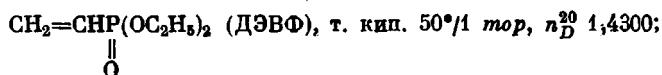
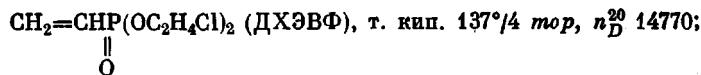
***B. Ф. Сопин, Е. В. Кузнецов, Ю. В. Киссин,
В. Е. Невзоров; Н. П. Шестак, В. Я. Иволгин***

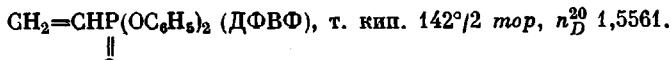
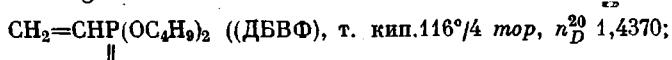
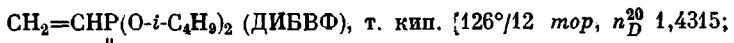
Методом ИК-спектроскопии исследованы полимеры эфиров винилфосфоновой кислоты, полученные на катализаторах типа Циглера — Натта. Показано, что на скорость полимеризации большое влияние оказывает состав комплекса, образующегося при взаимодействии эфиров винилфосфоновой кислоты с алюминийорганическим соединением. По смещению полос валентных колебаний группы Р=О предположено, что после разложения катализатора спиртом в полимере остается значительное количество связей Al—O—Р. Присутствие слабых пиков С=С-связи (1615 и 1406 см^{-1}) в полимере дихлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и отсутствие их в других полимерах указывает на протекание реакции дегидрохлорирования в присутствии комплексного катализатора.

Ряд полярных мономеров, особенно содержащих такие электронодонорные атомы, как азот, кислород, фосфор, не полимеризуется в присутствии катализатора Циглера — Натта. Известно лишь несколько примеров успешной стереорегулярной полимеризации полярных мономеров на комплексных катализаторах. Это относится прежде всего к простым виниловым эфирам [1]. Причиной дезактивации, по мнению многих авторов [2, 3], является образование прочного комплекса с каким-то из компонентов катализаторов, который не способен присоединять следующую молекулу мономера. Полимеризация этих мономеров оказалась возможной только при понижении донорной активности гетероатома или экранирования полярной группы путем предварительного комплексообразования с электроноакцепторными соединениями. Суть этих методов, позволяющих проводить ионно-координационную полимеризацию полярных мономеров, излагается в работе [4]. В литературе существует всего одна работа, посвященная исследованию строения продукта полимеризации дихлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты в присутствии катализатора $\delta\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [5]. Методом ИК-спектроскопии был показан факт образования полимера, в спектре продукта полимеризации отсутствует полоса валентных колебаний связи С=С. Согласно данным рентгенографического анализа, этот продукт является частично кристаллическим, однако никаких данных о стерической структуре продукта не приводилось.

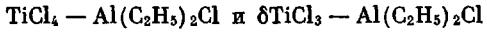
Нами исследован процесс полимеризации ряда эфиров винилфосфоновой кислоты в присутствии гетерогенных комплексных катализаторов.

В качестве мономеров были использованы следующие эфиры:





В качестве катализаторов использовали системы



Полимеризацию эфиров винилфосфоновой кислоты проводили в стеклянном реакторе с рубашкой, снабженном термометром и мешалкой с экранированным двигателем, а также системой вакуумирования, подачи инертного газа и загрузки. В прогретый вакуумированный и продутый аргоном реактор при температуре реакции загружали последовательно катализитический комплекс и продукт взаимодействия эфиров винилфосфоновой кислоты с алкилом алюминия в бензоле. Реакцию проводили в атмосфере аргона. Температуру реакции поддерживали постоянной с помощью термостата. По окончании реакции катализитический комплекс разлагали этиловым спиртом и 10%-ным водным раствором HCl. Полимер промывали бензolem, ацетоном и сушили в вакууме при 50°. Эфиры винилфосфоновой кислоты получали по методике [6].

ИК-спектры продуктов полимеризации, а также модельных низкомолекулярных продуктов были записаны на спектрофотометре UR-10 Карл Цейсс, ГДР. Твердые продукты полимеризации были исследованы в виде суспензий в вазелиновом масле, а низкомолекулярные соединения — в чистом виде и в бензольных растворах.

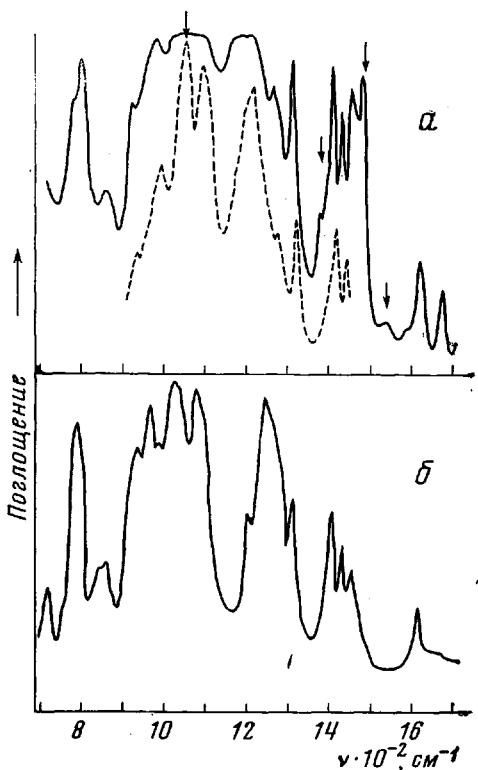


Рис. 1. *a* — ИК-спектры комплекса $\text{DХЭВФ} : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} = 1:1$, смесь с бензolem, пунктир — спектр исходной смеси, разбавленной бензolem в 5 раз, стрелками указаны полосы поглощения бензола; *б* — ДХЭВФ

через 30–60 мин. Этот процесс может быть прослежен и по спектрам ЯМР-Р³¹ (например, сигнал ДХЭВФ расположен при $\tau^{31} = -18$ м.д., а сигнал комплекса — при 32 м.д., 25°).

На рис. 1 приведены ИК-спектры комплекса 1:1 между ДХЭВФ и AlEt_2Cl , а также спектр исходного ДХЭВФ. Сопоставление спектров комплексов и ДХЭВФ показывает, что характер колебаний связей Р—О—С практически не изменяется (система интенсивных полос в области 1100–970 cm^{-1}). В то же время полоса валентного колебания Р—О, которая в спектре ДХЭВФ расположена при 1248 cm^{-1} , в спектрах комплексов смещается до 1205 cm^{-1} . Полоса валентных колебаний С=С в спектрах ком-

плексов эфиров винилфосфоновой кислоты и AlEt_2Cl . Как указывалось выше, в полимеризации использовали не сами эфиры винилфосфоновой кислоты, а комплексы этих соединений с AlEt_2Cl . Строение этих комплексов и условия их образования были исследованы различными физическими методами.

Взаимодействие эфиров винилфосфоновой кислоты и AlEt_2Cl проводили при 0–20°. Измерения электропроводности системы показали, что реакция комплексообразования завершается

плексов также сохраняется (1615 см^{-1}). Таким образом, на основании ИК-спектров комплексов можно сделать заключение, что в комплексообразовании принимает участие связь $\text{P}=\text{O}$ эфира винилфосфоновой кислоты: $\text{R}_2\text{ClAl...O}=\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{OR})_2$. В спектрах комплексов также присутствуют полосы 1460 , 805 и 680 см^{-1} , отсутствующие в спектрах ДХЭВФ и AlEt_2Cl и, по-видимому, относящиеся к различным колебаниям AlEt_2Cl в комплексе.

Комpleксы эфиров винилфосфоновой кислоты и AlEt_2Cl $1:1$ устойчивы как в чистом состоянии, так и в растворах только при сравнительно низких температурах. Ниже приведены полученные методом ДТА данные по тер-

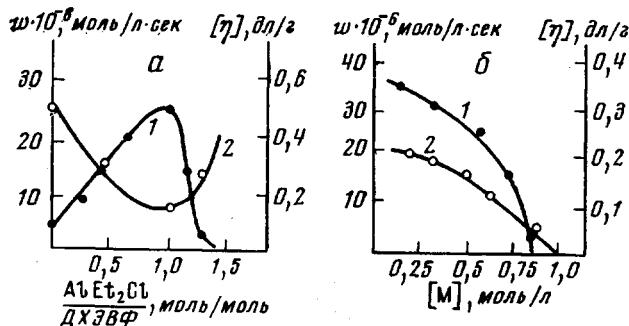


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ДХЭВФ (1) и характеристической вязкости (2) полимера от мольного соотношения $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{ДХЭВФ}$ при концентрации ДХЭВФ = $0,567 \text{ моль/л}$ (а) и концентрация мономера при мольном соотношении $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{ДХЭВФ} = 1/1, \text{ моль/моль}$ (б)

Условия реакции: катализатор — $\text{TiCl}_3-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3 = 3/1 \text{ моль/моль}$; концентрация $\text{TiCl}_3 = 19,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; растворитель — бензол, объем — 100 мл ; температура реакции — 56° ; время полимеризации — 2 часа

нической устойчивости комплексов AlEt_2Cl с эфирами винилфосфоновой кислоты (в скобках указана температура начала разложения, $^\circ\text{C}$): ДФВФ (91), ДЭВФ (85), ДБВФ (81), ДИБВФ (79), ДХЭВФ (76).

Полимеризация комплексов эфиров винилфосфоновой кислоты. Предварительные эксперименты показали, что комплексы эфиров винилфосфоновой кислоты и AlEt_2Cl не образуют полимеров в присутствии отдельно взятых компонентов каталитических систем: хлоридов титана и AlEt_2Cl . При использовании радикальных инициаторов удается получить лишь низкомолекулярные жидкие продукты полимеризации. Эти данные говорят в пользу того, что образующиеся в присутствии катализаторов Циглера — Натта твердые полимерные продукты получены по координационному механизму.

Исследование зависимости скорости полимеризации ДХЭВФ от мольного соотношения $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{ДХЭВФ}$ (рис. 2, а) показало, что в полимеризации принимает участие лишь комплекс состава $1:1$. При использовании в качестве мономера чистого ДХЭВФ наблюдается полимеризация со скоростью, примерно в 5 раз меньшей, чем при использовании комплекса $1:1$. Можно предположить, что в этом случае в полимеризации также принимает участие комплекс $1:1$, в небольших количествах образующийся за счет свободного AlEt_2Cl , вводимого в реактор в качестве сокатализатора. Аналогичные зависимости характерны и для полимеризации остальных эфиров винилфосфоновой кислоты.

Несмотря на существенное снижение электронодонорных характеристик исследованных производных винилфосфоновой кислоты при их комплексовании с AlEt_2Cl , все они остаются сильными модификаторами каталитических систем Циглера — Натта, и их добавление оказывает сильное влияние на активность катализатора. Это отражается на кинетике полимеризации: на начальных стадиях скорость процесса непрерывно возрастает и становится постоянной лишь через 60 мин. Образованием комплексов между ак-

тивными центрами и мономером можно объяснить и наблюдающуюся зависимость скорости полимеризации комплекса ДХЭВФ – AlEt_2Cl (состав 1 : 1) от его концентрации в зоне реакции (рис. 2, б). Как скорость полимеризации, так и ММ полимера существенно снижаются по мере увеличения концентрации мономера, в то время как при использовании в качестве мономеров олефинов всегда наблюдается прямая пропорциональность между скоростью полимеризации и концентрацией мономера. Снижение ММ полимерного продукта при повышении концентрации мономера (рис. 2, б), по-видимому, объясняет и приведенную на рис. 2, а зависимость ММ полимера от соотношения эфир : AlEt_2Cl – любое снижение концентрации активного комплекса в системе как при соотношении эфир : $\text{AlEt}_2\text{Cl} > 1$, так и < 1 сопровождается повышением ММ.

Исследование зависимости активности катализитической системы $\delta\text{-TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ от концентрации ее компонентов показало, что между скоростью полимеризации и концентрацией TiCl_3 существует линейная зависимость, что характерно и для полимеризации других мономеров на этой катализитической системе. В то же время зависимость скорости полимеризации от соотношения $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{TiCl}_3$ при постоянной концентрации TiCl_3 носит экстремальный характер: максимальная скорость полимеризации наблюдается при соотношении $\text{AlEt}_2\text{Cl} : \text{TiCl}_3 = 3$. Одной из возможных причин этой зависимости является, по-видимому, то обстоятельство, что комплексы между эфирами винилфосфоновой кислоты и AlEt_2Cl с соотношением эфир : $\text{AlEt}_2\text{Cl} > 1$ неактивны в реакции полимеризации, и повышение концентрации AlEt_2Cl в системе приводит к росту доли неактивных комплексов.

Энергия активации полимеризации комплексов эфиров винилфосфоновой кислоты, оцененная из констант скоростей полимеризации в температурном интервале $-20 - +50^\circ$, составляет (для катализитической системы $\delta\text{-TiCl}_3 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$) для ДХЭВФ – 4,36, ДЭВФ – 5,49, ДБВФ – 6,25, ДИБВФ – 6,63 и ДФВФ – 6,95 ккал/моль. Эти величины существенно ниже энергии активации процессов полимеризации олефинов на этой же катализитической системе (10–13 ккал/моль), что подтверждает сложный характер взаимодействия между активными центрами полимеризации и полимеризующимися производными винилфосфонатов.

Как видно из приведенных выше данных, скорость полимеризации комплексов эфиров винилфосфоновых кислот и ММ образующихся продуктов являются сложной функцией концентрации и соотношения компонентов катализитической системы и мономера. Это позволяет для каждого мономера подобрать оптимальные условия полимеризации, обеспечивающие максимальный выход полимерного продукта. Так, при полимеризации ДХЭВФ оптимальными условиями являются: $[\text{TiCl}_3]/[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 3$, $[\text{TiCl}_3] = 19,5 \text{ ммоль/л}$; $[\text{ДХЭВФ}]/[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 1$, время взаимодействия ДХЭВФ и $\text{AlEt}_2\text{Cl} = 1$ час; концентрация ДХЭВФ 0,5 моль/л; температура реакции 65° , растворитель – бензол. При этих условиях за 6 час. полимеризации конверсия мономера составила 81%.

Строение продуктов полимеризации эфиров винилфосфоновой кислоты. В таблице приведены данные по элементному составу продуктов полимеризации различных эфиров винилфосфоновой кислоты и рассчитанные значения составов, полученные в предположении, что полимеризация протекает по двойной связи с сохранением фосфорорганической группировки. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных в целом подтверждает это предположение, хотя в продуктах полимеризации ДХЭВФ наблюдается значительный дефицит хлора.

Структура продуктов полимеризации винилфосфинатов была исследована методом ИК-спектроскопии путем сопоставления спектров полимеров, исходных мономеров и модельных соединений, содержащих группировки $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$ и $\text{O}=\text{PR}(\text{OR})_2$. Отнесение полос в спектрах частично основано на данных, опубликованных в обзорах [7, 8].

В качестве примера на рис. 3 приведены спектры полимера ДБВФ, ис-

ходного мономера и модельного соединения, имитирующего предполагаемое строение звеньев в полимере ДБВФ — $O=P(C_4H_9)(OC_4H_9)_2$. В спектре продукта полимеризации ДБВФ отсутствуют полосы колебаний связи $CH_2=CH-$, связанной с атомом Р (полоса валентных колебаний при 1610 см^{-1} , полоса плоскостных деформационных колебаний $CH_2=$ при 1400 см^{-1}), из чего следует, что полимеризация ДБВФ протекает по связи С=С. Аналогичный вывод справедлив и для других продуктов полимеризации эфиров винилфосфоновых кислот. Ранее он был установлен для полимера ДХЭВФ [1].

В спектре полимера ДБВФ, как и остальных полимеров, сохраняются интенсивные полосы валентных колебаний группировки Р—О—С в области $1100-900 \text{ см}^{-1}$ ($1065, 1026, 985 \text{ см}^{-1}$), характерные для спектра исходного мономера и модельного соединения, что указывает на сохранение группировки $P(OC)_2$ в полимере. В спектрах полимеров также сохраняются полосы колебаний алифатических группировок.

Отличительной особенностью спектров полимеров эфиров винилфосфоновой кислоты является смещение полосы валентных колебаний Р=О от $1260-1250 \text{ см}^{-1}$ (область, характерная для спектров мономеров и модельных соединений) до области $1210-1200 \text{ см}^{-1}$ и понижение относительной интенсивности этой полосы.

Подобное смещение полосы валентного колебания Р=О описано ранее в литературе для комплексов производных фосфоновых кислот с различными производными металлов [7]. Например, подобное смещение характерно для спектров комплексов эфиров винилфосфоновой кислоты с $AlEt_2Cl$ (рис. 1). По-видимому, смещение полосы валентных колебаний Р=О в спектрах полимеров связано с образованием комплексов между группировкой Р=О и продуктами разложения $AlEt_2Cl$ спиртом. В пользу этого предположения говорит тот факт, что после обработки комплекса мономерного ДБВФ с $AlEt_3$ (состав комплекса 1 : 1, время образования — 24 часа) избытком спирта образуется продукт, в спектре которого полоса валентного колебания Р=О также смещена от 1254 до 1205 см^{-1} . Данные весового анализа полимеров эфиров винилфосфоновой кислоты подтверждают вывод о присутствии в полимере значительных количеств примесей, содержащих алюминий.

В спектрах полимеров ДХЭВФ присутствуют слабые полосы колебаний связи С=С (1615 и 1406 см^{-1}). Поскольку в спектрах других полимеров, рассмотренных в этой работе, эти полосы отсутствуют, можно предположить, что сохранение части двойных связей в полимере ДХЭВФ связано не с особым характером полимеризации этого мономера, а является следствием побочных процессов в полимере, например реакций дегидрохлорирования.

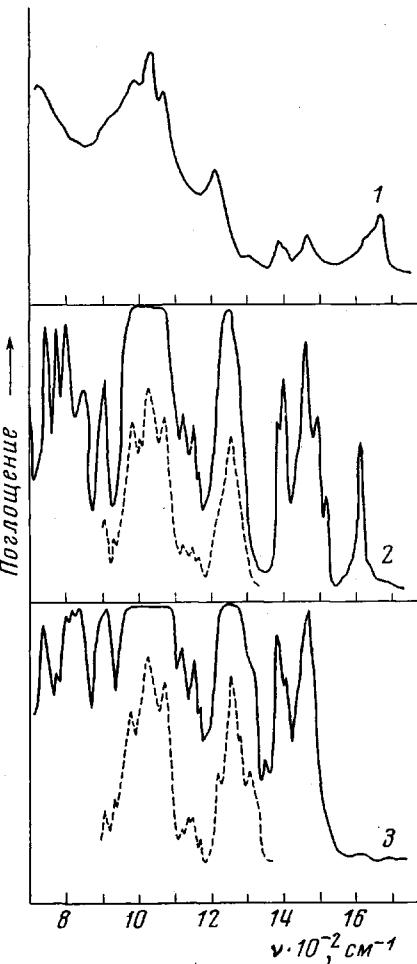


Рис. 3. ИК-спектры полимера ДБВФ (1), мономерного ДБВФ (2) и $C_4H_9-P(OC_4H_9)_2$ (3)

Полимеризация эфиров винилфосфоновой кислоты на комплексных координационных катализаторах

Мономер	Катализатор	Найдено (вычислено), %			
		C	H	P	Cl
ДХЭВФ	TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	29,31(30,9)	4,33(4,72)	18,98(16,31)	19,93(30,47)
	TiCl ₄ —Cl(C ₂ H ₅) ₂ Cl	30,1	4,43	17,99	20,08
ДЭВФ	TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	48,9(50,60)	7,89(7,93)	19,92(18,88)	—
ДБВФ	TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	50,9(54,54)	9,01(9,54)	15,9(14,08)	—
ДИБВФ	TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	54,04(54,54)	9,12(9,54)	16,04(14,08)	—
ДБФ	TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	57,3(64,6)	6,04(5,0)	14,21(11,9)	—

ния типа P—O—CH₂—CH₂Cl → P—O—CH=CH₂+HCl, протекающих в присутствии комплексного катализатора. В пользу возможности таких реакций свидетельствует и дефицит хлора в продукте полимеризации ДХЭВФ (таблица).

Термическая устойчивость (температура начала разложения, °С) продуктов полимеризации эфиров винилфосфоновой кислоты по данным ДТА: ДФВФ (261), ДБВФ (258), ДИБВФ (255), ДЭВФ (251), ДХЭВФ (243).

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta *et al.*, Angew. Chem., 71, 205, 1959.
2. U. Giannini, C. Brückner, D. Pellino, J. Polymer Sci., B5, 527, 1967.
3. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970.
4. П. Е. Матковский и др., Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 930.
5. F. Marktsheffel, A. F. Fürbak, Z. Wilchimsky, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2423, 1966.
6. Е. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
7. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. С. Маянц, Успехи химии, 30, 846, 1961.
8. L. W. Daasch, D. Smith, Analyt. Chem., 23, 853, 1951.