

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1980

УДК 541.64 : 547.341

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Кузина Н.Г., Машляковский Л.Н., Подольский А.Ф.,
Охрименко И.С.*

Изучена анионная полимеризация диметилового эфира 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты в присутствии *n*-бутиллития, динатрийтетрамера α -метилстиrolа и трибутилдимагнийиодида в массе, бензоле, ТГФ при 20—110°. Установлено, что в отличие от углеродных аналогов эффективность использования инициатора приближается к 100%. Выход полимера увеличивается с ростом концентрации инициатора и достигает 100%. Во всех случаях образуется низкомолекулярный твердый полимер с увеличенным по сравнению с радикальным содержанием 1,4-звеньев, превышающим 90%. Молекулярная масса анионного полимера почти на порядок меньше, чем радикального и незначительно зависит от начальной концентрации инициатора. Результаты исследования свидетельствуют о специфическом влиянии фосфонатной группировки на анионную полимеризацию диметилового эфира 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты, резко уменьшая побочные реакции гибели инициатора в начале процесса и, напротив, способствуя быстрой дезактивации растущих полимерных цепей после достижения значений молекулярных масс 5000—10 000.

Производные фосфоновых кислот с 1,3-алкадиеновой группировкой характеризуются высокой реакционной способностью в условиях радикальной полимеризации. В отличие от соединений фосфора с винильной группой они образуют при гомополимеризации довольно высокомолекулярные растворимые полимеры [1, 2]. В одной из последних работ [3], посвященной изучению микроструктуры этих полимеров, установлено, что их звенья имеют преимущественно 3,4-строение. В частности, в полимерах диметиловых эфиров 1,3- и 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислот содержится 60—69% 3,4-звеньев и 40—31% 1,4-звеньев.

Полимеризация 1,3-алкадиенфосфонатов под влиянием металлоорганических инициаторов в настоящее время еще не изучена. Между тем ряд работ по анионной полимеризации соединений фосфора с винильной группой [4—6] свидетельствует о возможности получения в этих условиях дополнительной информации об особенностях полимеризации фосфорорганических мономеров и синтезе полимеров высокой молекулярной массы. Мы исследовали полимеризацию диметилового эфира 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты (ММБФ) в присутствии *n*-бутиллития (*n*-BuLi) трибутилдимагнийиодида (Bu₃Mg₂I) и динатрийтетрамера α -метилстиrolа (ДНТС) в массе, бензоле и ТГФ.

ММБФ получали согласно [7], n_D^{20} 1,4887, d_4^{20} 1,1015, т. кип. 95°/3 тор. Мономер очищали фракционированием в вакууме и хранили в атмосфере аргона. Дополнительную очистку мономера перед полимеризацией проводили на распределительной гребенке путем выдерживания его над гидридом кальция с последующей отгонкой в реакционную ампулу.

n-Бутиллитий получали взаимодействием хлористого бутила с металлическим литием в гексане при 40° в атмосфере аргона. *n*-Бутиллитий, меченный по ¹⁴C, синтезировали с использованием меченного по ¹⁴C хлористого бутила [8]. Динатрийтетрамер α -метилстиrolа получали взаимодействием 0,7 M раствора α -метилстиrolа в

ТГФ с зеркалом натрия в вакууме при 25° [9]. Использовали обычный и меченный по ^{14}C α -метилстирол. Трибутилдимагнийиодид синтезировали взаимодействием металлического магния в виде стружки с иодистым бутилом в растворе гептана при 100°. Синтез осуществляли в колбе с обратным холодильником в атмосфере аргона при энергичном перемешивании. Иодистый бутил вводили постепенно с помощью капельной воронки. После окончания синтеза реакционная смесь отстаивалась в течение 1 суток, и раствор $\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I}$ в гептане передавливали из колбы в специальный сосуд для хранения. Концентрацию инициаторов определяли методом двойного титрования путем установления общей и остаточной щелочности непосредственно перед проведением полимеризации.

Бензол отмывали от примесей водным раствором серной кислоты, сушили над хлористым кальцием, переконденсировали на вакуумной установке в колбу со сплавом натрия с калием и выдерживали над ним при перемешивании 20–24 час. ТГФ очищали от перекисей и влаги кипячением в течение 12 час над гранулированным KOH , затем 6 час — над металлическим натрием, после чего перегоняли над проволокой натрия и хранили в атмосфере аргона. Перед заполнением реакционных ампул растворители подвергали дополнительной осушке — бензол переконденсировали в мерники с n -бутyllитием, ТГФ — с нафтилиннатрием.

Аргон очищали от следов влаги и кислорода пропусканием его через четыре последовательно спаянные пирексовые колонны емкостью 2 л каждая, заполненные хромоникелевым катализатором и молекулярными ситами.

Полимеризация. Реакцию полимеризации осуществляли в ампулах с двумя уширениями, разделенными стеклянной перегородкой и снабженными специальным бойком. Заполнение реакционных ампул проводили с помощью распределительной гребенки, состоящей из емкостей для хранения и очистки мономера, растворителей, а также из мерников для точной дозировки последних следующим образом: все мерники, емкости и реакционные ампулы предварительно прогревали при 250–300° в течение 2–3 час в вакууме (10^{-2} torr) с промывкой сухим аргоном (5–6 раз) с целью удаления с поверхности стекла сорбированной влаги и кислорода. Рассчитанное количество мономера и растворителя из мерников переконденсировали в одно из уширений реакционной ампулы. В другое уширение вводили раствор инициатора с помощью шприца специальной конструкции, позволяющей работать с раствором инициатора в атмосфере инертного газа (аргона).

Смешение инициатора с раствором мономера проводили при определенной температуре путем разбивания стеклянной перегородки бойком. Полимеризацию обрывали метиловым спиртом, полимер высаживали серным эфиrom, сушили до постоянной массы в вакууме и определяли выход и вязкость.

Исследование полимеров. Микроструктуру полимеров исследовали с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, используя методику гетероядерного обратного двойного резонанса («Индор»), описанную ранее [3, 10]. ИК-спектры полимеров снимали в виде растворов в хлороформе или тонких пленок на спектрофотометре ИКС-14А в области 600–3600 cm^{-1} . Термомеханическую кривую получали на консистометре Хенцлера при нагрузке $75 \cdot 10^3$ Па и скорости нагревания 2 град/мин. Изменение радиоактивности инициаторов и образующихся полимеров* проводили на жидкостном сцинтилляционном спектрометре LS-250 фирмы «Вессман» (США). Навеску измеряемого вещества помещали в ампулу, содержащую 10 мл стандартного толуольного сцинтиллятора. При измерении активности инициаторов сцинтиллятор продували аргоном. Точность измерения 0,5%.

Среднечисленные молекулярные массы полимеров, полученные с использованием меченых по ^{14}C инициаторов, определяли по их радиоактивности с использованием зависимости

$$\bar{M}_{\text{пр}} = M_{\text{и}} \cdot \frac{A_{\text{уд}}^{\text{и}}}{A_{\text{уд}}^{\text{п}}},$$

где M_{i} — молекулярная масса инициатора; $A_{\text{уд}}^{\text{i}}$ и $A_{\text{уд}}^{\text{п}}$ — удельные радиоактивности исходного инициатора и полимера соответственно ($\text{амп}/\text{мин} \cdot \text{г}$). При определении молекулярных масс допускали, что каждая полимерная цепь имеет одну метку ^{14}C . Для подтверждения полученных величин молекулярных масс были проведены параллельные определения независимым методом, основанным на измерении коэффициента поступательной диффузии D и характеристической вязкости полимеров в метаноле. Молекулярные массы \bar{M}_D рассчитывали по уравнению [11]

$$A_0 = \frac{\eta_0 D (\bar{M}[\eta])^{\frac{1}{2}}}{T},$$

где η_0 — вязкость метанола; T — температура; A_0 — константа прибора, равная $3,4 \cdot 10^{-10}$. Величину D определяли на поляризационном диффузометре [11] в метаноле **. Вязкость растворов полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при 20°.

* Авторы выражают благодарность В. Н. Соколову и Г. М. Хвостику за проведенные измерения радиоактивности полимеров.

** Определение \bar{M}_D выполнено Л. Н. Андреевой.

Анионную полимеризацию ММБФ проводили в интервале температур 20—110° при различных концентрациях мономера и инициатора. Установлено, что независимо от природы инициатора, температуры и растворителя полимеризация протекает практически мгновенно. При использо-

Таблица 1

Анионная полимеризация диметилового эфира 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты

Опыт, №	Условия полимеризации			Начальная концентрация, моль/л		q *, %	в CHCl_3 , $\delta\text{d}/2$	Содержание структур, %	
	инициатор	растворитель	T°	инициатора	мономера			3,4-	1,4-
1	n-BuLi	—	20	0,141	5,56 **	20	0,05	—	—
2	n-BuLi	Бензол	20	0,185	1,02	60	0,06 ***	22	78
3	n-BuLi	ТГФ	20	0,022	1,62	9	0,08	42	58
4			-78	0,1	1,56	100	0,10	34	66
5			-78	0,022	1,62	5	—	32	68
6			-78	0,038	1,72	36	0,06	—	—
7	ДНТС	ТГФ	20	0,022	1,56	16	0,05	18	82
8			-78	0,021	1,56	21	0,08	8	92
9			-78	0,080	1,56	98	0,05	—	—
10			-78	0,090	1,56	100	0,05	10	90
11			-110	0,022	1,56	18	0,06	—	—
12	Bu ₃ Mg ₂ I	ТГФ	-78	0,024	1,87	43	0,14	—	—
13			-78	0,050	1,87	59	0,11	37,5	62,5
14			-78	0,060	1,82	84,5	0,12	—	—

* Выход полимера. ** Полимеризация в массе. *** Вязкость определена при 25°.

Таблица 2

Эффективность использования инициатора при анионной полимеризации ММБФ меченными по ¹⁴C динатрийтетрамером α -метилстирола и n-бутиллитием в ТГФ ($m_0=1,56$ моль/л)

Опыт, №	Инициатор	T°	m_0 , моль/л	q, %	$\bar{M}_n^* = \alpha \cdot M_0 \frac{m_0 \cdot q}{m_0 \cdot 100}$	$\bar{M}_{\text{пр}}^{**}$	$F = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{\text{пр}}}$
1	ДНТС	20	0,022	16	4000	4250	0,9
2		-78	0,021	21	5500	6100	0,9
3		-78	0,050	65	7130	6800	1,0
4		-78	0,10	100	5490	4850	1,0
5	n-BuLi	-78	0,02	3	410	5570	0,07
6		-78	0,05	14	780	5710	0,1
7		-78	0,08	98	3360	9760	0,3
8		-78	0,10	100	2740	9890	0,3

* $\alpha=1$ при использовании n-BuLi и 2 при использовании ДНТС; M_0 — молекулярная масса мономера.

** Значения молекулярных масс полимеров \bar{M}_{Dv} равны 10 000 (опыт 2, $[\eta]$ в метаноле при 21° 0,046 $\delta\text{d}/2$, $D=23,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) и 15 000 (опыт 8, $[\eta]=0,065 \delta\text{d}/2$, $D=18,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$).

вания в качестве инициаторов ДНТС и трибутилдимагнийиодида полимеризация в ТГФ протекает гомогенно, в то время как в случае n-бутиллития образующиеся полимеры выпадают из раствора в виде окрашенной массы. Однако хорошая растворимость этих полимеров в метаноле, ДМСО, ГМФТА и воде указывает на отсутствие сшивок или сильной разветвленности полимерных цепей.

Выход полимера зависит от концентрации инициатора, его природы, растворителя и колеблется в пределах от 2 до 100% (табл. 1, рис. 1). Он сильно возрастает с увеличением начальной концентрации инициатора (рис. 1) и почти не изменяется при варьировании температуры реакции (табл. 1, опыты 3, 5, 7, 8, 11). Влияние природы инициатора особенно отчетливо проявляется в области высоких соотношений m_0/n_0 , т. е. при малых значениях n_0 . При прочих равных условиях выход полимера падает в ряду $\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I} > \text{ДНТС} > n\text{-BuLi}$ (рис. 1), что может быть обусловлено

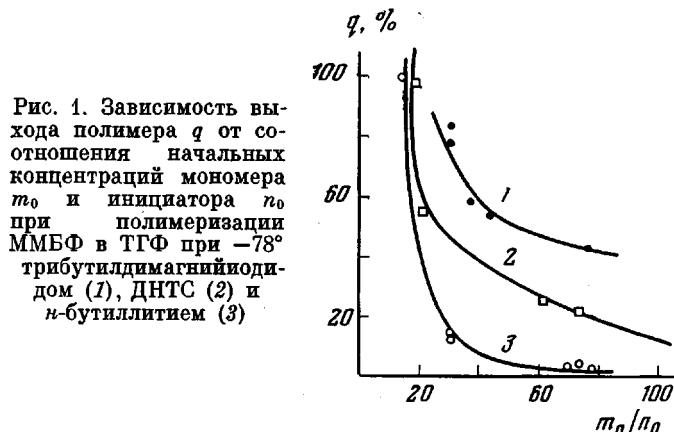


Рис. 1. Зависимость выхода полимера q от соотношения начальных концентраций мономера m_0 и инициатора n_0 при полимеризации ММБФ в ТГФ при -78° трибутилдимагнийиодидом (1), ДНТС (2) и n -бутиллитием (3)

различиями как в размерах противоионов инициаторов, так и в природе активных центров.

Существенной особенностью анионной полимеризации фосфорсодержащего бутадиена ММБФ является высокая эффективность использования инициатора F . В отличие от полярных углеродных аналогов — ММА [12] и метилового эфира изопренкарбоновой кислоты [13], для которых F колеблется в пределах 0,1–6% для $n\text{-BuLi}$ и до 50% для ДНТС, в случае ММБФ при инициировании $n\text{-BuLi}$ она достигает 30%, а при применении ДНТС — 100% (табл. 2). Это дает основание считать, что при полимеризации ММБФ реакция гибели исходного инициатора за счет замещения у атома фосфора или присоединения по группе $P=O$, возможность которого известна в литературе [14], протекает значительно медленнее, чем при взаимодействии инициатора с карбалькоильной группой в вышеуказанных нефосфорных мономерах [12, 13].

Другая особенность заключается в значительном возрастании роли реакции гибели растущих активных центров, что приводит к низким выходам полимеров с невысокими молекулярными массами (табл. 2) в отличие от практически безобрывного роста полимерных цепей при полимеризации ММА и эфиров изопренкарбоновых кислот. Молекулярные массы полимеров, определенные по их радиоактивности, увеличиваются с ростом n_0 при применении $n\text{-BuLi}$ (табл. 2, опыты 5–8) и почти не изменяются при применении ДНТС (табл. 2, опыты 2–4) и $\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I}$ (табл. 1 опыты 12–14). Молекулярные массы полимеров $\bar{M}_{\text{в}}$ в 1,5–1,6 раза больше их среднечисленных молекулярных масс, определенных по радиоактивности при допущении наличия одной метки на полимерную цепь. Так как $\bar{M}_{\text{в}} \approx \bar{M}_{\text{вв}}$, а $\bar{M}_{\text{в}} > \bar{M}_{\text{пп}}$, то полученный результат свидетельствует о полидисперсности образующихся полимеров, об отсутствии побочных реакций передачи цепи, образования сильно разветвленных или спищих полимеров, а также присоединения инициатора по группе $P=O$ полимера. Обнаруженное нами прекращение роста полимерных цепей при невысокой молекулярной массе (табл. 2), наблюдаемое при полимеризации ММБФ, возможно в случае незначительного различия величин констант скоростей роста и гибели растущих полимерных цепей.

Анионные полимеры ММБФ характеризуются повышенным содержанием звеньев 1,4-строения, причем в присутствии ДНТС могут быть получены полимеры, содержащие до 90% таких звеньев (табл. 1).

Известно, что при полимеризации изопрена в электронодонорных растворителях содержание 1,4-структуры незначительно (для катиона лития в ТГФ около 10–12% [15, 16]) и уменьшается с понижением температуры [17]. Введение в изопрен полярной фосфорсодержащей группы приводит, наоборот, к возрастанию содержания 1,4-звеньев с понижением

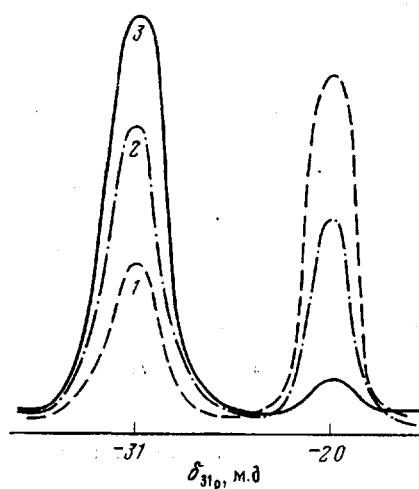


Рис. 2

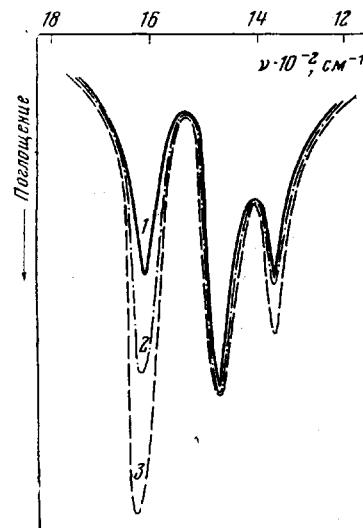


Рис. 3

Рис. 2. Спектры гетероядерного ^1H - ^{31}P обратного двойного резонанса полимМБФ, полученного с использованием ДАК (полимеризация в массе, 75°) (1), n -бутиллития (ТГФ, -78°) (2) и ДНТС (3)

Для снятия спектров применяли 7%-ные растворы полимеров в хлороформе, 24°, 60/24
 $28 \text{ M}_{\text{э}}\text{q}$

Рис. 3. ИК-спектры полимМБФ, полученного с использованием ДНТС (1), n -бутиллития (2) и ДАК (3)

Содержание 3,4-звеньев, %: 1 – 8, 2 – 34, 3 – 62. Условия получения те же, что на рис. 2

температуры (табл. 1). Аналогичный эффект наблюдается при наличии в изопрене полярной группировки $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ [18].

Микроструктура полимеров ММБФ, полученных по анионному и радикальному механизмам, значительно отличается. На рис. 2 представлены спектры гетероядерного обратного двойного резонанса. Сигнал ядер фосфора в более высоком поле ($-20,7$ м.д.) соответствует 3,4-структуре, а в более низком поле ($-31,3$ м.д.) – 1,4-структуре. Интенсивность сигналов характеризует относительное содержание вышеуказанных структур в полимерах [3]. Повышенное содержание 1,4-звеньев в анионных полимерах подтверждается ИК-спектрами (рис. 3). Интенсивность полосы поглощения 1621 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи

$\text{C}=\text{C}$ в α -положении к фосфору [2, 3] (в 3,4-структуре), в анионном полимере значительно меньше, чем в радикальном. Преимущественным содержанием 1,4-звеньев, по-видимому, можно объяснить тот факт, что в анионном полимере ММБФ при бромировании по Мак-Илину определяется 21% двойных связей, в то время как в радикальном кратные связи практически не реагируют с галогеном [3].

Различие в строении анионных и радикальных полимеров определяет различие некоторых их свойств. Например, анионные и радикальные по-

лимеры имеют температуры стеклования 68 и 45°, температуры текучести 98 и 134°, плотности 1,29–1,36 и 1,27 г/см³ соответственно.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что наличие в мономере и полимере высокополярной фосфорсодержащей группировки резко понижает (в отличие от карбальковой группы) скорость реакции гибели исходного инициатора в начале процесса и, наоборот, способствует быстрой дезактивации растущих полимерных цепей уже после достижения невысоких молекулярных масс (5000–10 000). При этом активный растущий центр превращается в соединение, не способное к дальнейшему прорастанию, так как выход полимера не зависит от времени выдерживания реакционной смеси (например, для случая $m_0/n_0=24$ –29 выход полимера равен 50–55% в интервале времен 1–145 час). Выявление природы этой реакции требует дополнительного изучения.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
3 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Машляковский, С. Г. Бодров, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., **B17**, 715, 1975.
2. Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, Л. В. Богданова, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., **B17**, 563, 1975.
3. Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, А. В. Догадина, С. А. Смирнов, Высокомолек. соед., **A18**, 308, 1976.
4. Я. А. Левин, И. П. Гозман, Л. Х. Газизова, Я. И. Христофорова, Т. А. Ягфарова, В. А. Быльев, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., **A16**, 71, 1974.
5. H. R. Allcock, R. L. Kugel, J. Polymer Sci., **A1**, 3627, 1963.
6. F. J. Welch, H. J. Paxton, J. Polymer Sci., **A3**, 3439, 1965.
7. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, **35**, 1577, 1965.
8. M. I. Bitsenko, A. F. Podolsky, G. M. Khvostik. V. N. Sokolov, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **10**, 3205, 1972.
9. A. F. Podolsky, R. Ch. Dashkin, A. A. Korotkov, J. Polymer Sci., **9**, A-1, 2259, 1971.
10. Л. Н. Машляковский, А. В. Догадина, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, **44**, 1207, 1974.
11. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
12. A. A. Korotkov, S. P. Mitzengendler, V. M. Krasulina, J. Polymer Sci., **53**, 217, 1964.
13. А. Ф. Подольский, С. Р. Рахимова, Э. У. Уринов, М. А. Аскаров, И. А. Арбузова, Узбекск. химич. ж., **5**, 49, 1973.
14. G. Wittig, M. Rieber, Ann. Chem., **562**, 187, 1949.
15. S. Bywater, D. I. Worsfold, Canad. J. Chem., **45**, 1826, 1967.
16. F. Schue. D. I. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, **3**, 509, 1970.
17. R. Salle, A. Essel, J. Gole, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **13**, 1855, 1975.
18. С. Р. Рахимова, И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. И. Кольцов, Т. П. Сушкина, Высокомолек. соед., **B16**, 374, 1974.

ANIONIC POLYMERIZATION OF DIMETHYL ESTER OF 2-METHYL-1,3-BUTADIENEPHOSPHONIC ACID

*Kuzina N. G., Mashlyakovskii L. N., Podol'skii A. F.,
Okrimenko I. S.*

Summary

Within temperature interval from –110 to +20° the anionic polymerization of dimethyl ester of 2-methyl-1,3-butadienephosphonic acid (MMBP) in the presence of lithium *n*-butyl, disodium tetramer of α -methylstyrene and of magnesiumtributyl iodide in bulk, in benzene and in THF, has been studied. It was ascertained that the efficiency in the use of initiator as a difference from carbon analogs, approaches to 100%. The polymer yield grows, when the concentration of the initiator increases, and amounts to 100%. In the all cases a low molecular solid polymer is formed with elevated (comparatively with radical one) content of 1,4-units being more than 90%. Molecular mass of the anionic polymer is almost an order less than the radical one, and insignificantly depends on the initial concentration of the initiator. The results of the study testify a specific influence of the phosphonate group on the anionic polymerization of MMBP, sharply decreasing the concurrent reactions of initiator destruction at the start of the process, and on the contrary, promoting quick desactivation of growing polymer chains after approaching to values of molecular masses 5000–10 000.