

**АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ  
ДИМЕТИЛ-(2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНИЛ)ФОСФИНА**

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

Ранее при исследовании анионной полимеризации диметилового эфира 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты (ММБФ) нами было обнаружено существенное замедление (по сравнению с углеродными аналогами) побочных реакций гибели активных центров наряду с дезактивацией растущих полимерных цепей после достижения молекулярных масс 5000–10 000 [1]. Было высказано предположение о реакциях обрыва растущих полимерных цепей, протекающих с участием группировки  $\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$  мономера. В данном сообщении приводятся результаты изучения анионной полимеризации окиси диметил-(2-метил-1,3-бутадиенил)фосфина (ОММБФ), в структуре которой отсутствуют эфирные группы  $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$ , что заведомо исключает возможность побочных реакций замещения при взаимодействии мономера с металлоорганическими соединениями.

ОММБФ, полученная по методике работы [2], имела константы  $n_D^{20}$  1,5200,  $d_4^{20}$  0,9945, т. кип. 84–85° (0,5 тор). Очистка мономера и растворителя (ТГФ), синтез инициатора динатрийтетрамера  $\alpha$ -метилстирола (ДНТС), проведение полимеризации, измерение радиоактивности инициатора и полимеров и определение с использованием этих величин среднечисленных молекулярных масс описаны в работах [1, 3]. Микроструктуру полимеров определяли с помощью ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии [4].

Анионную полимеризацию ОММБФ проводили в ТГФ с использованием ДНТС в интервале температур –78–+20°. Полимеризация протекает с большой скоростью и завершается в течение нескольких секунд. В конце процесса образовавшийся полимер выпадает из раствора в виде темно-красного осадка, вследствие чего кинетику процесса не исследовали, а определяли только зависимость максимального выхода полимера от условий полимеризации. Полимер выделяли путем переосаждения гексаном из раствора в хлороформе.

Так же как и при полимеризации ММБФ, выход ПОММБФ растет линейно с ростом начальной концентрации ДНТС ( $n_0$ ) (рис. 1). Однако если при полимеризации ММБФ выход полимера почти не зависел от температуры [1], то в случае ОММБФ наблюдается резкое уменьшение выхода полимера с понижением температуры (таблица, опыты, 2, 6, 8), что не характерно для анионной полимеризации полярных мономеров [5]. Молекулярные массы полимеров невысоки и так же, как и для ММБФ [1], мало изменяются с ростом начальной концентрации ДНТС (таблица).

Образование низкомолекулярного ПОММБФ и зависимость выхода полимера от начальных концентраций инициатора и мономера (рис. 1) и, что особенно существенно, от температуры дают основание предполагать, что и при полимеризации ОММБФ имеются причины, ограничивающие рост полимерных цепей после достижения молекулярных масс 5000–8000, несмотря на отсутствие в этом мономере групп  $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$ . С помощью ИК- и ЯМР  $^{31}\text{P}$ -спектроскопии установлено, что ПОММБФ состоит в основном из звеньев 1,4-строения (89%) и небольшого количества 3,4-звеньев (11%), причем содержание тех и других звеньев не зависит от температуры.

Эффективность использования инициатора ДНТС при полимеризации ОММБФ довольно высока (80%) и постоянна в широком интервале отношений  $n_0/m_0$  (таблица), хотя и не достигает 100%, как в случае полимеризации ММБФ [1].

Сравнение результатов по анионной полимеризации ОММБФ с данными для ММБФ [1] позволяет предположить, что при полимеризации как ММБФ, так и ОММБФ ответственной за реакции ограничения роста

цепей является лишь группа Р=О. При этом увеличение полярности и способности к комплексообразованию группы Р=О при переходе от ММБФ к ОММБФ способствует большему ограничению роста полимерных цепей и снижению эффективности использования инициатора. Известно, что комплексообразующая способность окисей третичных фос-

**Анионная полимеризация ОММБФ и ТГФ  
инициатором ДНТС \***

Опыт. №	T°	<i>n<sub>0</sub></i>	<i>m<sub>0</sub></i>	Выход полимера, %
		моль/л		
1	20	0,012	1,56	17
2	20	0,026	1,56	36
3	20	0,045	1,56	42
4	20	0,080	1,58	71
5	0	0,080	1,56	62
6	-50	0,026	1,76	25
7	-50	0,080	1,56	43
8	-78	0,026	1,56	15
9	-78	0,026	0,81	31
10	-78	0,10	0,73	39
11	-78, 20 **	0,10	0,59	100

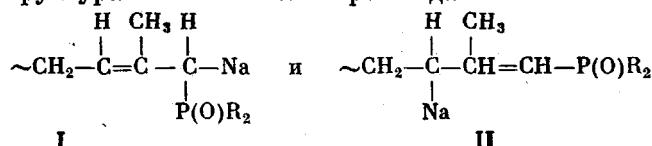
\* Для опытов 1, 3, 4 среднечисленные ММ, рассчитанные и определенные по радиоактивности, а также эффективность использования инициатора (*F*, %) равны соответственно 6350, 8320, 76; 4180, 5504, 79; 4040, 5120, 79.

\*\* См. пояснение в тексте.

финов резко превышает таковую для фосфатов, фосфонатов и фосфинатов [6] вследствие повышения заряда на фосфорильной группе (порядка 1 электрона против 0,5 в фосфонатах [7]).

Можно допустить, что прекращение реакций роста полимерных цепей происходит в результате предварительного комплексообразования группы Р=О мономера или полимера с растущим концом полимерной цепи с образованием комплексного соединения типа  $\text{—C—Me : O = P—}$ , затрудняющего дальнейший рост. Возможность образования подобных комплексов известна в случае использования сложных металлоорганических катализитических систем [8].

С целью проверки такого предположения нами спектрально исследовано взаимодействие ДНТС с ММБФ<sup>1</sup> при отрицательных температурах. Оказалось, что в этом случае в электронном спектре наблюдаются две полосы поглощения с  $\lambda_{\max}$  320 и 427 нм (рис. 2), устойчивые длительное время (не менее 2 ч). Добавление метилового спирта приводит к быстрому исчезновению этих полос (рис. 2, кривая 4). Это дает основание отнести их к группировке  $\text{—C—Na}$ . Так как при полимеризации и ММБФ [1] и ОММБФ полимеры содержат структуры 1,4- (~90%) и 3,4- (~10%), то наличие двух полос поглощения в электронном спектре может быть связано со структурами живых полимеров вида



<sup>1</sup> Взаимодействие ММБФ с ДНТС в ТГФ приводит к получению гомогенного раствора в отличие от ОММБФ.

В этом случае влияние электроноакцепторной фосфорсодержащей группировки в структуре I на связь C—Na не вызывает смещения полосы поглощения, наблюдающейся в полизопренилнатрии — 320 нм [9]. Вследствие удаленности фосфорсодержащей группы от связи C—Na в структуре II полоса поглощения смещается в более низкочастотную область с  $\lambda_{\text{макс}} = 427$  нм.

Таким образом, полученные результаты могут быть объяснены образованием в процессе полимеризации стабильных («спящих») живых полимеров, рост которых может зависеть от условий проведения процесса.

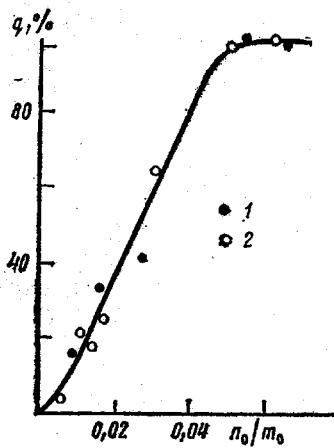


Рис. 1

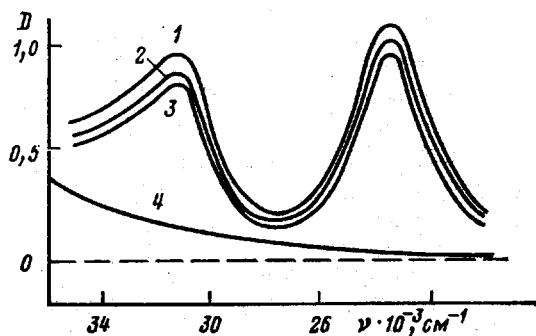


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода ПОММБФ (1) и ПММБФ (2) от начальных концентраций (моль/л) инициатора  $n_0$  и мономера  $m_0$  при полимеризации в ТГФ с использованием ДНТС при  $-78^\circ$  и  $20^\circ$ .

Рис. 2. Электронные спектры ПММБФ, полученного при полимеризации ММБФ ( $m_0=0,4$  моль/л) в присутствии ДНТС ( $n_0=0,02$  моль/л) в ТГФ при  $-78^\circ$ . Спектры сняты при температурах  $-65$  (1),  $-45$  (2) и  $-30^\circ$  (3); 4 — после добавления метанола

са. В этом случае снижение выхода полимера ОММБФ с понижением температуры объясняется улучшением комплексообразования, приводящим к переходу растущих живых полимеров в спящие. Повышение температуры может привести к сдвигу равновесия и увеличению выхода полимера. Проведенные нами эксперименты подтверждают это. В первой серии опытов по полимеризации ОММБФ при  $-78^\circ$  метанол добавляли также при  $-78^\circ$  (таблица, опыт 10); во второй серии перед добавлением метанола содержимое реакционных ампул нагревали до  $20^\circ$  (таблица, опыт 11), что привело к резкому увеличению выхода полимера.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что прекращение роста полимерных цепей при полимеризации ММБФ и ОММБФ не связано с материальной гибелью растущих полимерных цепей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузина Н. Г., Машляковский Л. Н., Подольский А. Ф., Охрименко И. С., Высокомолек. соед., A22, 1270, 1980.
2. Кузина Н. Г., Машляковский Л. Н., Симанович М. В., Ионин Б. И., Ж. общ. химии, 47, 1676, 1977.
3. Bitsenko M. I., Podolsky A. F., Khvostik G. M., Sokolov V. N., J. Polymer Sci., 10, A-1, 3205, 1972.
4. Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Догадина А. В., Ионин Б. И., Смирнов С. А., Высокомолек. соед., A18, 308, 1976.

5. Коротков А. А., Красулина В. Н., Королева А. Л., Высокомолек. соед., Б10; 671, 1963.
6. Медведь Т. Я., В сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, «Наука», 1972, стр. 249.
7. Wagner F. L., J. Amer. Chem. Soc., 85, 161, 1963.
8. Conin B. Ф., Кузнецов Е. В., Высокомолек. соед., А19, 813, 1977.
9. Garton A., Chaplin R. P., Bywater S., Europ. Polymer J., 12, 697, 1976.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
8.IV.1980

УДК 541.64:66.063.5

## ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАНИЯ НА АДГЕЗИЮ МЕЖДУ ПОЛИМЕРАМИ

*Шалыгин Г.Ф., Грибкова Н.Я., Козлов П.В.*

В ряде работ [1–5] было отмечено, что образование прочной связи между адгезивом и подложкой наблюдается в том случае, когда поверхностное натяжение адгезива ниже поверхностного натяжения подложки, так как в этом случае за счет хорошего смачивания адгезивом подложки наиболее полно реализуется молекулярный контакт между ними. В работах, отмеченных выше, различные по своей природе адгезивы наносили на одну и ту же подложку или использовали различные подложки при нанесении на них различных адгезивов. Во всех случаях используемые в качестве адгезива и подложки материалы отличались не только величиной своего поверхностного натяжения, но и степенью совместимости друг с другом, механическими свойствами и другими характеристиками, что, в свою очередь, также оказывало влияние на величины адгезионной прочности между ними. В данной работе с целью исключения влияния разнообразных факторов на адгезионную прочность были использованы пары полимеров, каждый из которых поочередно служил адгезивом и подложкой. Этими парами были ПС – ПВС и полибутилметакрилат (ПБМА) – ПВС.

Слоистые композиции готовили следующим образом: сначала формовали пленку из раствора ПС в толуоле, затем наносили на нее водный раствор ПВС и, наоборот, на сформованную пленку ПВС наносили раствор ПС в толуоле. Аналогичным образом готовили слоистые композиции из пары полимеров ПБМА и ПВС. Пленки сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

Адгезионную прочность между полимерами определяли методом расслаивания под углом 180° армированных стеклотканью пленок полимеров. Краевой угол смачивания растворами полимеров подложек определяли при комнатной температуре по известной методике [6]. Поверхностное натяжение растворов полимеров определяли на динометре фирмы «Byk-Mallinkrodt» при комнатной температуре. Работу адгезии рассчитывали по формуле

$$W_A = \gamma(1 + \cos \theta),$$

где  $\gamma$  — поверхностное натяжение адгезива, мН/м;  $\theta$  — краевой угол смачивания адгезивом подложки, град.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что поверхностное натяжение раствора ПС, краевой угол смачивания им пленки ПВС и работа адгезии пленка ПВС — раствор ПС существенно ниже аналогичных характеристик в случае нанесения раствора ПВС на подложку из ПС. При этом следует отметить, что более низким значениям вышеуказанных характеристик соответствует более высокое значение адгезионной прочности между слоями полимеров. В этой связи представляло интерес проследить,