ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVI 1984 № 11

УДК 541(64+127):547.341

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ 3,4-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕН-2-ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Лыков А. Д., Машляковский Л. Н.

Изучена кинетика начальной стадии радикальной полимеризации диалкиловых эфиров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфоновой кислоты в массе в присутствии ДАК. Установлено, что скорость полимеризации мономеров хорошо описывается обычным уравнением $w=k[I]^{0,5}[M]$. Показано, что изменение величины алкоксильного заместителя у атома фосфора мало влияет на реакционную способность соединений. При полимеризации 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонаты более активны по сравнению с 1,3-алкадиен-1-фосфонатами.

2-Замещенные фосфорсодержащие 1,3-бутадиены (фосфопрены) представляют собой новый перспективный класс непредельных фосфорорганических мономеров, радикальная полимеризация которых приводит к образованию высокомолекулярных растворимых полимеров с пониженной горючестью и комплексом хороших физико-механических свойств [1—3]. В частности, из эфиров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфоновой кислоты (**ДБФ**) в зависимости от природы заместителя у атома фосфора получают как твердые прочные пластики, так и эластичные каучукоподобные продукты. Отмечено также определенное влияние электроноакцепторности и размеров алкоксильных заместителей в $-P(O)X_2$-группе ДБФ на их полимеризационную способность при высоких конверсиях [3]. Вместе с тем в литературе отсутствуют данные по более глубокому изучению полимеризации фосфопренов, хотя кинетике радикальной полимеризации винильных фосфорорганических мономеров посвящен ряд работ [4—6].

В данном сообщении приводятся результаты исследования реакционной способности ДБФ $CH_2=C[P(O)X_2]-CCl=CHCl$, где $X=OCH_3$ (ДБФ-1), OC_2H_5 (ДБФ-2), *н*-OC_3H_7 (ДБФ-3), *н*-OC_4H_9 (ДБФ-4), на начальных стадиях их блочной полимеризации, инициированной термораспадом ДАК.

Исходные ДБФ получали этерификацией 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-дихлорфосфоната [7, 8], диметиловый эфир 1,3-бутадиен-1-фосфоновой кислоты — согласно методике [9]. Для полимеризации использовали свежеперегнанные соединения с константами, соответствующими приведенным в работах [7, 9], контролируя их чистоту тонкослойной хроматографией и ЯМР-спектроскопией. УФ-спектры ДБФ в виде растворов в гексане концентрацией $10^{-5}-10^{-4}$ моль/л снимали на спектрофотометрах «Hitachi» и СФ-4А.

Бензол абсолютировали в соответствии с рекомендациями работы [10]. В качестве инициатора применяли ДАК, очищенный перекристаллизацией из метанола (т. пл. 104°).

Полимеризацию проводили в стеклянных дилатометрах. Результаты определения плотностей $d_м$ и $d_п$ в интервале температур от 50 до 75°, а также вычисленные значения коэффициента контракции K' представлены в табл. 1. Контроль данных, полученных на основе дилатометрических измерений, проводили весовым методом.

ДБФ, которые, как показано в работе [7], состоят из одного *транс*-Cl, Cl-изомера, являются достаточно реакционноспособными мономерами. В табл. 2 приведены результаты изучения кинетики полимеризации этих соединений на начальной стадии реакции в диапазоне температур 50—75°.

Таблица 1

Зависимость плотностей ДБФ и их полимеров от температуры

Соединение	$T°$	$d_м$	$d_п$	$K'\cdot10^2$	Соединение	$T°$	$d_м$	$d_п$	$K'\cdot10^2$
ДБФ-1	50	1,333	1,457	8,51	ДБФ-3	50	1,167	1,266	7,82
	60	1,321	1,441	8,33		60	1,157	1,248	7,29
	70	1,309	1,425	8,14		70	1,147	1,231	6,82
	75	1,303	1,417	8,04		75	1,142	1,222	6,55
ДБФ-2	50	1,223	1,332	8,18	ДБФ-4	50	1,119	1,196	6,44
	60	1,212	1,314	7,76		60	1,109	1,175	5,62
	70	1,200	1,296	7,41		70	1,100	1,154	4,68
	75	1,194	1,287	7,23		75	1,095	1,144	4,28

Таблица 2

Параметры процесса полимеризации ДБФ в массе
(1,0 мол.% ДАК от мономера)

Мономер	[M], моль/л	$T°$	$w_0\cdot10^3$, %/с	E_a, кДж/моль	$A\cdot10^{-12}$, $\frac{(л/моль)^{0,5}}{с}$
ДБФ-1	5,77	50	0,833	100,3	0,540
	5,72	60	2,41		
	5,67	70	7,42		
	5,64	75	11,7		
ДБФ-2	4,72	50	0,615	102,8	1,15
	4,67	60	2,00		
	4,63	70	5,78		
	4,61	75	9,71		
ДБФ-3	4,07	50	0,542	106,0	3,57
	4,03	60	1,81		
	4,00	70	5,11		
	3,98	75	9,54		
ДБФ-4	3,55	50	0,516	109,4	13,3
	3,52	60	1,92		
	3,49	70	5,14		
	3,47	75	10,2		

Таблица 3

Данные по кинетике полимеризации ДБФ

Мономер	$T°$	$w_и\cdot10^7$, моль/л·с	$(k_р/k_0^{0,5})\cdot10^2$, (л/моль·с)^{0,5}	Мономер	$T°$	$w_и\cdot10^7$, моль/л·с	$(k_р/k_0^{0,5})\cdot10^2$, (л/моль·с)^{0,5}
ДБФ-1	50	1,37	2,25	ДБФ-3	50	0,966	1,74
	60	6,13	3,08		60	4,32	2,76
	70	24,9	4,70		70	17,6	3,85
	75	49,0	5,27		75	34,6	5,14
ДБФ-2	50	1,12	1,83	ДБФ-4	50	0,844	1,78
	60	5,01	2,82		60	3,77	3,12
	70	20,4	4,05		70	15,4	4,14
	75	40,0	4,85		75	30,2	5,87

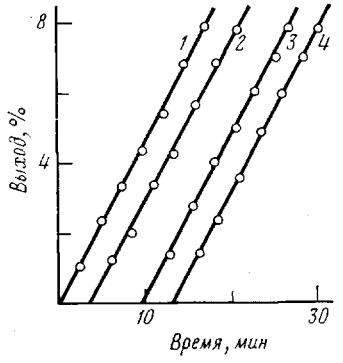
Согласно расчету по методу наименьших квадратов на основании экспериментальных данных по полимеризации ДБФ-1 в области $[I]=(1,04-8,85)\cdot10^{-2}$ моль/л и $[M]=1,89-5,67$ моль/л, порядок исследуемой реакции по инициатору равен 0,507±0,015, а по мономеру — 0,997±0,029. Поэтому соотношение

$$w=k[I]^{0,5}[M]^{1,0} \qquad (1)$$

было использовано для вычислений кинетических параметров блочной по-

лимеризации ДБФ. Вместе с тем при полимеризации ДБФ-1 в разбавленных бензольных растворах ([M]<1,0 моль/л) наблюдалось возрастание порядка по мономеру до 1,38, что, скорее всего, обусловлено зависимостью эффективности инициирования ДАК от концентрации мономера при больших разбавлениях [11].

В табл. 3 представлены результаты проведенного в соответствии с лит. данными [4, 5, 12] расчета скоростей инициирования $w_и$ полимеризации ДБФ и отношений констант скоростей роста и обрыва $k_р/k_о^{0,5}$. Корректность расчета $w_и$ была подтверждена непосредственным определением их в присутствии эффективного ингибитора 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ) [11]. Найденное среднее значение $w_и$ полимеризации ДБФ-1 при 70° с 1,0 мол.% ДАК (рисунок) составляет, в частности, $23{,}3\cdot10^{-7}$ моль/л·с, что достаточно хорошо согласуется с результатом вычислений (табл. 3).



Ингибирование инициированной 1,0 мол.% ДАК полимеризации ДБФ-1 (70°) в массе. [ДФПГ]·10^3, моль/л: *1*–0, *2*–0,445, *3*–1,25, *4*–2,14

Сравнение отношений $k_р/k_0^{0,5}$ в ряду ДБФ говорит об отсутствии четко выраженного влияния длины цепи алкоксильного заместителя нормального строения на реакционную способность мономеров при низких степенях конверсии. Это находится в соответствии с физическими свойствами

Таблица 4

Физические свойства ДБФ

Мономер	$\lambda_{макс}$	ε	EM_D	$\delta\ ^{31}P$	$\Delta\ ^{13}C$
				м. д.	
ДБФ-1	245	9 550	0,51	−15,0	12,1
ДБФ-2	245	10 400	0,57	−12,4	11,8
ДБФ-3	244,5	10 700	0,48	−12,0	—
ДБФ-4	245	10 050	0,64	−13,0	11,6

Таблица 5

Константы $k_р/k_0^{0,5}$ при радикальной полимеризации непредельных фосфорорганических мономеров

Мономер	T°	$(k_р/k_0^{0,5})\cdot10^2$, (л/моль·с)^{0,5}	Литература
$CH_2{=}CH{-}P(O)(OCH_3)_2$	50	3,17	[5]
	60	4,70	
	70	6,26	
$CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH{-}P(O)(OCH_3)_2$	50	1,90	[13]
	60	1,93	
	70	2,61	
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}P(O)(OCH_3)_2$	60	2,07	

ДБФ (длинами волн $\lambda_{макс}$ и мольными коэффициентами экстинкции ε полос, обусловленных $\pi \rightarrow \pi^*$-переходом, в УФ-спектрах, экзальтациями молекулярной рефракции EM_D, химическими сдвигами ядер фосфора $\delta\,^{31}P$, разностями химических сдвигов терминальных углеродных атомов диеновой системы $\Delta\,^{13}C$), которые свидетельствуют о слабом влиянии величины радикала X на степень сопряжения и полярность молекул (табл. 4). (В то же время различия в полимеризационной активности ДБФ становятся более очевидными при глубоких степенях превращения, когда существенно возрастает роль диффузионных факторов [3].)

Согласно полученным кинетическим данным, величины энергий активации радикальной полимеризации ДБФ и предэкспоненциальных множителей A практически совпадают с соответствующими значениями для этилен- и 1,3-алкадиен-1-фосфонатов (E_a=80—110 кДж/моль, $A=10^8$—10^{13} (л/моль)^{0,5}/с [4, 5, 13]), а по величине отношений $k_p/k_0^{0,5}$ ДБФ занимают промежуточное место между указанными фосфорорганическими мономерами (табл. 5). Ранее [13] отмечалось, что понижение реакционной способности 1-фосфорсодержащих 1,3-алкадиенов по сравнению с их винильными аналогами обусловлено меньшей активностью стабилизированных сопряжением аллильных макрорадикалов, определяющих скорость гомополимеризации. Очевидно, в случае ДБФ эффективное сопряжение кратных связей затруднено вследствие нарушения копланарности диеновой системы, что подтверждается квантовохимическим расчетом молекул, проведенным методом МО ЛКАО ССП в приближении CNDO/2 [14], и пониженной интенсивностью полосы поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$-перехода в УФ-спектрах (табл. 4). Эта же причина может препятствовать эффективной стабилизации растущих макрорадикалов ДБФ, способствуя тем самым наблюдаемому увеличению полимеризационной активности мономеров по сравнению с 1,3-алкадиен-1-фосфонатами. Усложненный элементный состав ДБФ не позволяет, однако, выявить непосредственное влияние перемещения фосфорсодержащей группы к центральному атому углерода диеновой системы на изменение реакционной способности последней вследствие наложения полярного и резонансного эффектов атомов хлора, а также возможных стерических препятствий со стороны заместителя у четвертого углеродного атома [15].

Как и для поли-1,3-алкадиен-1-фосфонатов [13], экспериментальные молекулярные массы $\bar{M}_w$ полимеров ПДБФ, полученных при низких конверсиях, близка к расчетным. Так, например, для ПДБФ-1, синтезированного при 70° в присутствии 1,0 мол.% ДАК с выходом 10%, $\bar{M}_w$=90 000 (светорассеяние), тогда как вычисленная для случая рекомбинационного обрыва цепей ММ полимера составляет 78 000. Если принять, что определяющим фактором, ответственным за ограничение роста макромолекул ненасыщенных фосфонатов, является реакция внутримолекулярной передачи цепи, возможность осуществления которой зависит от доступности конца радикала со сближенными радикальным центром и фосфорильным кислородом предпоследнего звена [6, 16], то образование высокомолекулярных соединений при радикальной полимеризации ДБФ вполне понятно. Реализация указанного механизма обрыва материальных цепей при полимеризации ДБФ практически невозможна, так как требует чередования структур 4,1—4,3, что находится в противоречии с микроструктурой ПДБФ, характеризующейся присутствием исключительно 1,4-звеньев [3]. Кроме того, образованию высокомолекулярных ПДБФ способствуют реакции разветвления макромолекул, роль которых сильно возрастает при более глубоких степенях превращения [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Догадина А. В., Ефанов В. А., Ионин Б. И., Охрименко И. С., Петров А. А., Кутянин Л. И.* А. с. 717073 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1980, № 7, с. 125.
2. *Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Брель В. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Охрименко И. С., Петров А. А.* А. с. 763362 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1980, № 34, с. 126.

3. *Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Репкин В. Ю., Охрименко И. С.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1252.
4. *Колесников Г. С., Сафаралиева И. Г., Родионова Е. Ф.* Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 615.
5. *Колесников Г. С., Сафаралиева И. Г., Родионова Е. Ф., Лукьянова Г. М.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1051.
6. *Левин Я. А., Бреус А. А., Иванов Б. Е.* Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 2, с. 387.
7. *Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Вафина Г. С., Ионин Б. И.* Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 8, с. 1703.
8. *Ефанов В. А., Мингалева К. С., Догадина А. В., Ионин Б. И., Петров А. А.* Ж. общ. химии, 1982, т. 52, № 9, с. 1979.
9. *Машляковский Л. Н., Ионин Б. И.* Ж. общ. химии, 1965, т. 35, № 9, с. 1577.
10. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 283.
11. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 168, 183.
12. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 51.
13. *Машляковский Л. Н., Березина Г. Г.* Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 2, с. 85.
14. *Лыков А. Д.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: Технологический ин-т им. Ленсовета, 1981. 157 с.
15. *Воинцева И. И., Супрун А. П., Соболева Т. А.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 998.
16. *Иванов Б. Е., Левин Я. А., Шулындин С. В.* В сб.: Проблемы органической и физической химии. Казань: ИОФХ им. А. Е. Арбузова, 1971, с. 182.

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета

Поступила в редакцию 5.IV.1983

KINETICS OF RADICAL POLYMERIZATION OF DIALKYL ESTERS OF 3,4-DICHLORO-1,3-BUTADIENE-2-PHOSPHONIC ACID

Lykov A. D., Mashlyakovskii L. N.

Summary

Kinetics of initial stage of radical polymerization of dialkyl esters of 3,4-dichloro-1,3-butadiene-2-phosphonic acid in bulk has been studied. The rate of polymerization is shown to be described well by usual equation: $w=k[I]^{0.5}[M]$. The change of the size of alkoxyl substituent at the phosphorous atom slightly affects the reactivity of compounds. 3,4-dichlo-1,3-butadiene-2-phosphonates are more active in polymerization, than 1,3-alkadiene-1-phosphonates.