

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XI. СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ЭФИРОВ ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ*Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова*

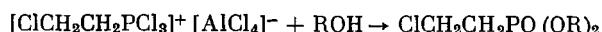
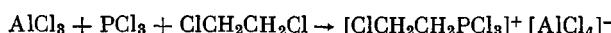
Синтез и полимеризация эфиров винилфосфиновой кислоты до настоящего времени изучены очень мало. В литературе описаны этиловый и β -хлорэтиловый эфиры винилфосфиновой кислоты, полученные Кабачником в 1947 г. действием спиртового раствора едкого кали на соответствующие эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты [1], и *n*-бутиловый эфир винилфосфиновой кислоты, полученный Пудовиком и Имаевым действием спиртового раствора едкого кали на *n*-бутиловый эфир β -бромэтилфосфиновой кислоты [2]. Для получения этилового и *n*-бутилового эфиров винилфосфиновой кислоты предложено применять вместо спиртового раствора едкого кали триэтиламин [3, 4].

Кабачник [1] отметил, что при нагревании этилового эфира винилфосфиновой кислоты с перекисью бензоила образуется прозрачная вязкая смола. По патентным данным сополимеризацией этилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом может быть получен сополимер, содержащий 2,52% фосфора и размягчающийся при 68° [5]. Найдено, что при сополимеризации этилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом в присутствии гидроперекиси *трет*-бутила получается сополимер с молекулярным весом от 14 300 и 55 600, содержащий 2,6% фосфора и растворимый в этилацетате и метиловом спирте [6]. Малая изученность как самих эфиров винилфосфиновой кислоты, так и полученных на их основе полимеров и сополимеров, побудила нас предпринять исследование в этом направлении.

Синтез эфиров винилфосфиновой кислоты был осуществлен отщеплением хлористого водорода от соответствующих эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты, которые, в свою очередь, были получены двумя методами. Один из этих методов заключается во взаимодействии хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты со спиртом, как это описано Кабачником и Российской [7]:



По второму методу на смесь хлористого алюминия, треххлористого фосфора и дихлорэтана (соотношение 1 : 1 : 0,5, соответственно), нагретую в течение 4 час. при 75—80° и охлажденную затем до —20°, действуют соответствующим спиртом, поддерживая температуру равной —20°, как это описано для синтеза хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты [8]:



Одновременно с образованием эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты в этом случае происходит образование эфира фосфорной кислоты и удовлетворительные выходы эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты наблю-

даются только в тех случаях, когда на каждую молекулу исходного дихлорэтана берут 4 молекулы спирта.

По первому методу были синтезированы метиловый и бензиловый эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты, причем реакцию проводили при 0—4° в присутствии триэтиламина. По второму методу были синтезированы этиловый, *n*-бутиловый и изобутиловый эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты. Метиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты этим методом получать нельзя, так как вследствие большой растворимости в воде он теряется при обработке реакционной смеси. Выходы эфиров и их свойства приведены в табл. 1; *n*-бутиловый, изобутиловый и бензиловый эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты получены впервые.

Таблица 1

Эфиры β -хлорэтилфосфиновой кислоты

Эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты	Выход, %	Температура кипения, °С/м.м.	d_4^{20}	n_D^{20}
Метиловый	54	78—79/4	—	1,4482
Этиловый	45	87,5—88/3	—	1,4423
<i>n</i> -Бутиловый	55	106,5—107/2	1,0596	1,4459
Изобутиловый	66	108,5—109,5/2,5	1,0442	1,4413
Бензиловый	17	Т.пл. 41,5—42,5°		

Превращение эфиров β -хлорэтилфосфиновой кислоты в эфиры винилфосфиновой кислоты осуществляли действием триэтиламина (избыток 150—200%) при 80° в течение 5 час. В случае метилового эфира винилфосфиновой кислоты реакцию проводят при комнатной температуре в течение 160 час.; если проводить реакцию при повышенной температуре, то выделить метиловый эфир винилфосфиновой кислоты из реакционной смеси не удается. Полученные таким путем эфиры и их свойства приведены в табл. 2; в литературе описан только этиловый эфир винилфосфиновой кислоты.

Таблица 2

Эфиры винилфосфиновой кислоты

Эфир винилфосфиновой кислоты	Выход, %	Температура кипения, °С/м.м.	d_4^{20}	n_D^{20}
Метиловый	60	53,5—54/4	1,1415	1,4327
Этиловый	60	59—60,5/2	1,0569	1,4300
<i>n</i> -Бутиловый	40	77,5—79/2	0,9816	1,4390
Изобутиловый	50	78—78,5/3	0,9730	1,4356
Бензиловый	35	62/<1·10 ⁻³	1,1647	1,5519

Полученные эфиры винилфосфиновой кислоты были подвергнуты полимеризации нагреванием при 50° в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила в атмосфере азота. Полученные полимеры освобождали от неизменившегося мономера перегонкой с водяным паром, смесь полимера с водой упаривали, растворяли полимер в дихлорэтане, фильтровали, отгоняли большую часть дихлорэтана и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Были сняты термомеханические кривые всех полимеров и по этим кривым определены температуры стеклования полимеров *.

* Термомеханические кривые полимеров эфиров винилфосфиновой кислоты были сняты в лаборатории Г. Л. Слонимского, которому мы приносим нашу искреннюю благодарность.

Полученные значения температур стеклования приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что увеличение длины *n*-алкильного радикала в эфире винилфосфиновой кислоты приводит к понижению температуры стеклования полимера, разветвление радикала приводит к повышению температуры стеклования. Полимеры полученных эфиров винилфосфиновой кислоты растворимы в спирте и дихлорэтане, не растворимы в бензоле и четыреххлористом углероде; полимер метилового эфира винилфосфиновой кислоты растворим в воде.

Нами были получены сополимеры эфиров винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом эмульсионным методом. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Данные, приведенные в табл. 4, показывают, что эфиры винилфосфиновой кислоты вступают в реакцию сополимеризации труднее, чем акрилонитрил, и что увеличение содержания эфира винилфосфиновой кислоты в исходной смеси, как правило, приводит к уменьшению выхода сополимера и понижению удельной вязкости образующегося сополимера. Для сополимеров этилового эфира винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом были сняты термомеханические кривые и было найдено, что температуры стеклования этих сополимеров лежат в пределах 90—100°.

Таблица 3
Температуры стеклования полимеров эфиров винилфосфиновой кислоты

Полимер эфира винилфосфиновой кислоты	Температура стеклования °C
Метилового	50
Этилового	—7
<i>n</i> -Бутилового	—30
Изобутилового	5

Таблица 4

Состав исходной смеси, мол. %		Выход сополимера, %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в сополимере в диметилформамиде	Содержание азота в сополимере, % (среднее)	Состав сополимера, мол. %	
акрилонитрила	эфира винилфосфиновой кислоты				акрилонитрила	эфира винилфосфиновой кислоты
90,0	10,0	31,6	1,34	21,90	92,6	7,4
70,0	30,0	27,0	1,23	19,33	87,5	12,5
50,0	50,0	18,0	0,98	18,84	86,5	13,5
30,0	70,0	15,5	1,09	16,93	82,1	17,9

Сополимеризация метилового эфира винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом

90,0	10,0	31,6	1,34	21,90	92,6	7,4
70,0	30,0	27,0	1,23	19,33	87,5	12,5
50,0	50,0	18,0	0,98	18,84	86,5	13,5
30,0	70,0	15,5	1,09	16,93	82,1	17,9

Сополимеризация этилового эфира винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом

88,3	11,7	65,5	1,19	21,75	93,5	6,5
83,6	16,4	61,0	1,17	18,46	87,8	12,2
71,5	28,5	51,6	1,08	16,77	84,3	15,7
55,7	44,3	33,3	0,98	15,88	82,4	17,6

Сополимеризация изобутилового эфира винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом

92,7	7,3	83,0	0,87	21,36	94,6	5,4
84,8	15,2	75,0	0,93	17,78	89,5	10,5
76,6	23,4	57,0	0,71	15,75	86,0	14,0
58,5	41,5	25,6	0,48	12,46	78,7	21,3

Сополимеризация *n*-бутилового эфира винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом

90,0	10,0	67,8	0,98	19,01	91,4	8,6
80,0	20,0	64,9	0,73	13,17	80,5	19,5
77,7	22,3	41,9	0,82	13,89	82,2	17,8
70,0	30,0	65,3	0,78	11,12	75,1	24,9
50,0	50,0	37,3	0,64	7,71	63,1	36,9

Экспериментальная часть

Метиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты. В четырехгорную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 67 мл метилового спирта, 150 мл триэтиламина, 580 мл абсолютного эфира и при охлаждении до 0—2° при перемешивании приливают по каплям в течение 5 час. 100 г хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты, разбавленного равным объемом эфира. Смесь перемешивают еще три часа, причем дают температуре смеси повыситься до комнатной и оставляют на ночь. Нагревают смесь в течение двух часов при 40°, отфильтровывают выпавший солянокислый триэтиламин, отгоняют от фильтрата эфир и непроеагировавший метиловый спирт и остаток перегоняют в вакууме. После повторной перегонки в вакууме получают метиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 78—79°/4 мм; n_D^{20} 1,4482; выход 54% от теоретического, считая на хлорангидрид β -хлорэтилфосфиновой кислоты.

По литературным данным [7] т. кип. 65—67°/1 мм, n_D^{20} 1,4490.

Метиловый эфир винилфосфиновой кислоты. Смесь равных весовых количеств метилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты и триэтиламина оставляют стоять при комнатной температуре в течение 160 час. Отфильтровывают выпавший солянокислый триэтиламин и фильтрат дважды перегоняют в вакууме. Выход метилового эфира винилфосфиновой кислоты с т. кип. 53,5—54°/4 мм 60% от теоретического.

Найдено %: С 34,75; 34,38; Н 6,89; 6, 88;

Р 22,07; 22,03

$C_4H_8O_3P$. Вычислено %: С 35,30; Н 6,66;
Р 22,76

Этиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 134 г хлористого алюминия и 138 г треххлористого фосфора, перемешивают и прибавляют 50 г дихлорэтана. Содержимое колбы нагревают при перемешивании в течение 5—6 час. при 70—75° до растворения хлористого алюминия и оставляют на ночь. Прибавляют 350—400 мл хлористого метиленса, охлаждают до —20—25° и приливают по каплям 200 мл этилового спирта, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше —20°. После того как весь спирт прибавлен, дают содержимому колбы нагреться до комнатной температуры и затем нагревают при 40—45° в течение 3 час. Охлаждают, прибавляют 150—200 мл воды, отделяют органический слой, промывают его 100 мл воды, 100 мл 15%-ного раствора едкого кали, снова 100 мл воды и сушат сернокислым магнием. После двухкратной перегонки в вакууме получают этиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 87,5—88°/3 мм, n_D^{20} 1,4423; выход 45% от теоретического, считая на дихлорэтан. По литературным данным [7] т. кип. 92—94°/4 мм, n_D^{20} 1,4390.

Этиловый эфир винилфосфиновой кислоты. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,25 моль этилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты и 0,4—0,5 моль триэтиламина. Содержимое колбы нагревают при перемешивании в течение 5—6 час. при 80—100°, после чего оставляют на ночь при комнатной температуре. Отфильтровывают солянокислый триэтиламин и остаток перегоняют в вакууме. После двухкратной перегонки получают этиловый эфир винилфосфиновой кислоты с т. кип. 59—60,5°/2 мм, n_D^{20} 1,4300; d_4^{20} 1,0569; выход 60% от теоретического. По литературным данным [1] т. кип. 68—70°/3 мм; n_D^{20} 1,4300.

n-Бутиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получают по методике, описанной для синтеза этилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты. Из 134 г хлористого алюминия, 138 г треххлористого фосфора, 50 г дихлорэтана и 300 мл *n*-бутилового спирта получают *n*-бутиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты, который после двухкратной перегонки в вакууме имеет т. кип. 106,5—107°/2 мм, n_D^{20} 1,4459; d_4^{20} 1,0596; выход 55% от теоретического, считая на дихлорэтан.

Найдено %: С 46,66; 46,56; Н 8,54; 8,65;
Р 12,08; 11,47; Cl 13,50; 13,75
 $C_{10}H_{22}O_3PCl$. Вычислено %: С 46,78; Н 8,64;
Р 12,07; Cl 13,81

n-Бутиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают также, как этиловый эфир винилфосфиновой кислоты. Выход 40% от теоретического, т. кип. 77,5—79°/2 мм; n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,9816.

Найдено %: Р 13,94; 13,82
 $C_{10}H_{21}O_3P$. Вычислено %: Р 14,07

Изобутиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты получают так же, как бутиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты; выход 66% от теоретического, считая на дихлорэтан. Т. кип. 108,5—109,5°/2,5 мм; n_D^{20} 1,4413; d_4^{20} 1,0442.

Найдено %: С 46,66; 46,58; Н 8,92; 8,74;
Р 12,06; 12,18
 $C_{10}H_{22}O_3PCl$. Вычислено %: С 46,78; Н 8,64;
Р 12,07

Изобутиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают так же, как и этиловый эфир винилфосфиновой кислоты; выход 50% от теоретического. Т. кип. 78—78,5°/3 мм; n_D^{20} 1,4356; d_4^{20} 0,9730

Найдено %: Р 13,87; 13,82
 $C_{10}H_{21}O_3P$. Вычислено %: Р 14,07

Бензиловый эфир β -хлорэтилфосфиновой кислоты. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 170 мл бензилового спирта, 90 мл пиридина и 580 мл абсолютного эфира и при охлаждении до 0—2° и перемешивании прибавляют по каплям в течение 5 час. раствор 100 г хлорангидрида β -хлорэтилфосфиновой кислоты в 100 мл эфира. Смесь перемешивают еще 3 часа, причем дают смеси нагреться до комнатной температуры и оставляют на ночь. На следующий день нагревают смесь в течение 2 час. при 40°, отфильтровывают выпавший хлоргидрат пиридина, промывают фильтрат водой, 3%-ным раствором поташа, снова водой, сушат сернокислым натрием, отгоняют эфир при атмосферном давлении и избыток бензилового спирта в вакууме. Остаток при длительном стоянии частично кристаллизуется и выпавшие кристаллы отделяют на фильтре из пористого стекла. Кристаллы перекристаллизовывают из небольшого количества смеси равных объемов четыреххлористого углерода и петролейного эфира (на 10 г бензилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты берут 5 мл четыреххлористого углерода и 5 мл петролейного эфира). Получают вещество с т. пл. 41,5—42,5°; выход 30 г или 17% от теоретического.

Найдено %: С 59,54; 59,32; Н 5,79; 5,68;
Р 9,57; 9,72; Cl 10,77; 11,03
 $C_{18}H_{18}O_3PCl$. Вычислено %: С 59,17; Н 5,59;
Р 9,54; Cl 10,92

Бензиловый эфир винилфосфиновой кислоты получают так же, как и этиловый эфир винилфосфиновой кислоты; выход 35% от теоретического, т. кип. 62° при давлении $<1 \cdot 10^{-3}$ мм; $n_D^{20} 1,5519$, $d_4^{20} 1,1647$.

Найдено %: Р 10,04; 10,06
 $C_{16}H_{17}O_3P$. Вычислено %: Р 10,75

Сополимеризацию эфиров винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом проводили в эмульсии, применяя следующую рецептуру: воды 5 вес. частей, нейтрального мыла 0,2 вес. части, персульфата калия 0,4 вес. части, смеси мономеров — 6 моль на 1000 мл водной фазы. Продолжительность сополимеризации 8—10 час., температура 50°. Непрореагировавшие мономеры отгоняли с водяным паром, промывали полученный сополимер спиртом на холода и сушили до постоянного веса при 50°.

Выводы

- Получены метиловый, этиловый, *n*-бутиловый, изобутиловый и бензиловый эфиры винилфосфиновой кислоты, из которых метиловый, изобутиловый и бензиловый описаны впервые.
- Получены полимеры синтезированных эфиров винилфосфиновой кислоты и определены температуры стеклования этих полимеров.
- Найдено, что эфиры винилфосфиновой кислоты образуют сополимеры с акрилонитрилом, причем содержание остатков эфира винилфосфиновой кислоты в сополимере всегда ниже содержания эфира в исходной смеси мономеров.

Институт элементоорганических
 соединений АН СССР

Поступила в редакцию
 8 III 1958

ЛИТЕРАТУРА

- М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1947, 233.
- А. Н. Пудовик, М. Г. Имадеев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 916.
- А. Н. Ford-Mooge, S. H. Williams, J. Chem. Soc., 1947, 1465.
- Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Муллер, Докл. АН СССР, 109, 98, 1956.
- Ам. пат. 2557805; Chem. Abs., 46, 3577, 1952.
- C. L. Agius, G. L. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607.
- М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1947, 97.
- A. Kinner, E. A. Regge, J. Chem. Soc., 3437, 1952.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XI. THE SYNTHESIS, POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ESTERS OF VINYL- PHOSPHINIC ACID

H. S. Kolesnikov, E. F. Rodionova, L. S. Fedorova

Summary

The synthesis of monomer esters of vinylphosphinic acid has been described and it has been shown that they polymerize on heating in the presence of benzoyl peroxide. The glass temperature of the polymers synthesized was determined. The esters have been found to copolymerize with acrylonitrile, the content of vinylphosphinic ester residues always being lower than in the initial monomer mixture. The copolymer of the ethyl ester has a glass temperature of 90—100° C.