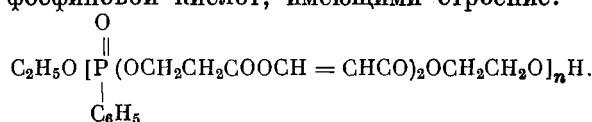


**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТ-
ФОСФИНАТА С АЛЛИЛОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КИСЛОТ
ФОСФОРА¹**

M. E. Матъкова, С. С. Спасский

В проведенных ранее исследованиях [1] по сополимеризации поли-1,3-бутиленгликольфумарата с аллиловым эфиром диэтилфосфонуксусной кислоты и аллилэтиловым эфиром фосфористой кислоты было установлено, что аллиловые производные кислот фосфора проявляют слабую активность при сополимеризации с полифумаратами. Фумаровые звенья полиэфира значительно активнее реагируют как со своим радикалом, так и с радикалом аллиловых производных кислот фосфора.

Представляло интерес изучить сополимеризацию аллиловых производных кислот фосфора со смешанными этиленгликоловыми полиэфирами фумаровой и фосфиновой кислот, имеющими строение:



Для определения относительной активности этих соединений при сополимеризации были определены константы сополимеризации для систем: полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат—аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты и полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат—ди-

Константы сополимеризации полифумаратов с аллиловыми производными кислот фосфора при 80°

Система	r_1	r_2
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат—аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты	$10,00 \pm 2,00$	$0,075 \pm 0,075$
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат—аллилэтиловый эфир фосфористой кислоты	$5,50 \pm 2,50$	$0,035 \pm 0,035$
Полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат—аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты	$1,73 \pm 0,3$	$0,015 \pm 0,06$
Полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат—диэтилаллилфосфиновая кислота	$2,07 \pm 1,12$	$0,09 \pm 0,05$

этапом аллилфосфиновая кислота. Значения констант приведены в таблице. Из сравнения величин констант сополимеризации аллиловых производных кислот фосфора с полифумаратами и полифумаратфосфинатами видно, что активность аллиловых производных по отношению к радикалу полиэфира возрастает в случае их сополимеризации со смешанными полиэфирами. Повышение активности аллиловых производных кислот фосфора при сополимеризации с полифумаратфосфинатами, очевидно, обусловлено присутствием в смешанных полиэфирах группы Р = О.

¹ Сообщение VIII из серии работ по сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми и аллиловыми мономерами.

На основе полученных констант сополимеризации был проведен расчет интегрального состава сополимеров. На рис. 1 приведена диаграмма для системы полиэтиленгликольфумаратфосфинат—аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты. Из диаграммы видно, что состав сополимеров приближается к азеотропному при молярном соотношении кон-

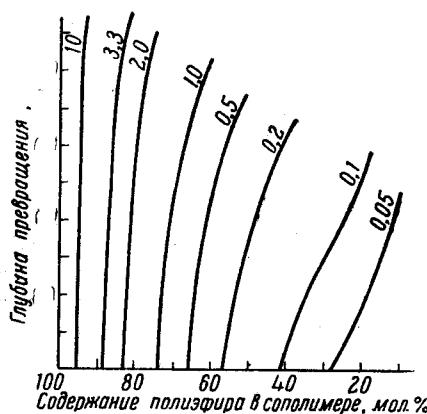


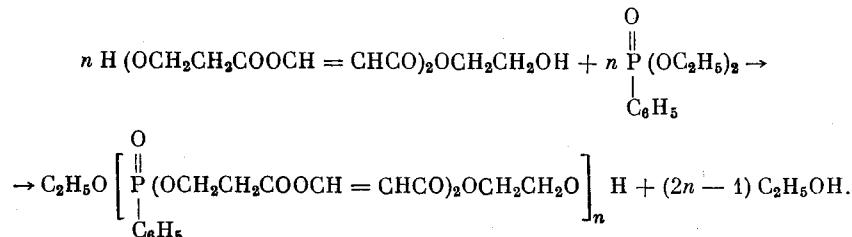
Рис. 1. Диаграмма интегрального состава сополимеров полиэтиленгликоль-фумаратфосфината и аллилового эфира диэтилфосфонуксусной кислоты

Цифры на кривых означают содержание поли-
эфира в молях на моль аллилового эфира
диэтилфосфонуксусной кислоты

большой концентрации полиэфира, при молярном соотношении полиэфира к мономеру, равном 10 : 1. Такое изменение азеотропного состава сополимеров аллиловых производных кислот фосфора и полиэтиленгликоль-фумаратфосфината обусловлено, очевидно, повышением активности аллиловых производных при сополимеризации со смешанными полиэфирами, по сравнению с их поведением в случае сополимеризации с полифумаратами. При соотношениях компонентов, близких к азеотропному, сополимеры представляют собой прозрачные, твердые, негорючие стеклообразные продукты, обладающие хорошими механическими свойствами.

Экспериментальная часть

Получение смешанного этиленгликолового полизифира фумаровой и фенилфосфиновой кислот. 1 моль малеинового ангидрида и 5 молей этиленгликоля нагревали в течение 15 час. при 180° в токе азота, затем избыток этиленгликоля отгоняли в вакууме при 10 мм. Полученный полиэтиленгликоль-фумарат содержал в своем составе 2 моля малеинового ангидрида и 3 моля этиленгликоля. Содержание гидроксильных групп составляло 10,3%, углерода 47,59%, водорода 5,90%. Эквимолекулярные количества полиэтиленгликольфумарата и диэтилового эфира фенилфосфиновой кислоты нагревали при 180° в токе азота в течение 18—20 час., причем выделялся этиловый спирт. Остатки этилового спирта отгоняли в вакууме при 10 мм.



Определение молекулярного веса полученного полиэфира по концевым гидроксильным группам [2] показало, что n в среднем равно 6,5. Содержание фосфора в полиэфире составляло 6,28%.

Аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты и диэтилаллилфосфиновую кислоту получали методом арбузовской перегруппировки [3].

Сополимеризацию аллиловых производных кислот фосфора с полиэтиленгликольфумаратфосфинатом проводили в атмосфере азота в запаянных ампулах при температуре $80^\circ \pm 0,1^\circ$ при различных соотношениях полиэфира и мономера. Через определенные промежутки времени ампулы вскрывали и их содержимое обрабатывали ацетоном. Сополимер промывали декантацией ацетоном в течение 4–5 дней до полного удаления полиэфира (прибавление воды к ацетону не должно давать помутнения). Промытые сополимеры сушили в вакууме при 80° до постоянного веса. Высушенные сополимеры прессовали в таблетки при давлении 150 кГ/см^2 и температуре 200° . Таблетки измельчали и пикнометрически определяли плотность сополимеров. Сополимеры анализировали на содержание фосфора по методу Неймана [4].

Определение констант сополимеризации. Константы сополимеризации для систем полиэтиленгликольфумаратфосфинат—аллиловые производные кислот фосфора определяли по интегральному уравнению Майо и Льюиса [5] с введением поправки на непрореагировавшие звенья полиэфира. Для определения количества прореагировавших звеньев полиэфира был применен метод, основанный на правиле аддитивности удельных объемов и определенной величине усадки мономеров при полимеризации [6].

Количество двойных связей определяли по формуле

$$x = \frac{a\delta_n + b\delta_m - \delta_c}{P},$$

где x — весовая доля прореагировавших звеньев полиэфира в сополимере; a , b — весовые доли полиэфира и мономера в сополимере; δ_n , δ_m , δ_c — удельные объемы полимера полиэфира, полимера мономера и сополимера; P — удельная усадка звена полиэфира.

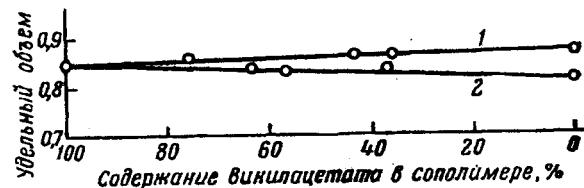


Рис. 2. График для определения удельного объема полимеров аллиловых производных кислот фосфора

1 — система диэтилаллилфосфиновая кислота — винилацетат, 2 — система аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты — винилацетат

Удельную усадку звена полиэфира определяли из сравнения удельных объемов сополимера диэтилфумарата и стирола [6]. Удельная усадка для звена полиэтиленгликольфумаратфенилфосфината равна 0,0713. Удельный объем полимеров аллиловых производных кислот фосфора определяли графически, исходя из аддитивности удельных объемов их сополимеров с винилацетатом. Сополимеризацию аллиловых производных с винилацетатом проводили при 80° в атмосфере азота в запаянных ампулах при различных соотношениях компонентов. После охлаждения реакционную смесь растворяли в хлороформе, сополимер осаждали петролейным эфиром и сушили в вакууме при 80° . Определяли плотность сополимеров и проводили анализ на содержание фосфора.

На рис. 2 дано графическое определение удельного объема полимеров аллиловых производных кислот фосфора.

Удельный объем полимера аллилового эфира диэтилфосфонуксусной кислоты равен 0,8100, диэтилаллилфосфиновой кислоты — 0,8700.

На рис. 3, а и б дан графический расчет констант сополимеризации полиэтиленгликольфумаратфенилфосфината с аллиловыми производными кислот фосфора.

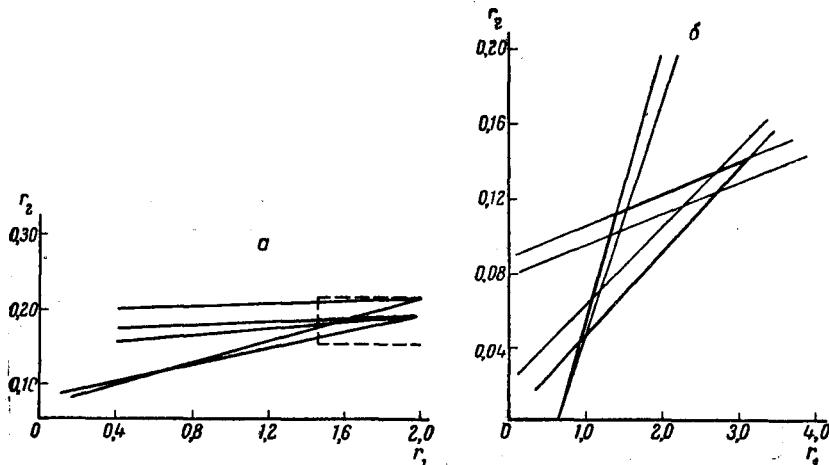


Рис. 3. Графическое определение констант сополимеризации для систем: а — полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат — аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты; б — полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат — диэтилаллилфосфиновая кислота

Диаграммы интегрального состава сополимеров рассчитывали по уравнению Гиндина, Абкина и Медведева [7] с учетом изменения состава реакционной смеси в ходе процесса [8].

Выводы

1. Исследована сополимеризация полиэтиленгликольфумаратфенилфосфината с аллиловыми производными кислот фосфора. Для систем полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат — аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты и полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат — диэтилаллилфосфиновая кислота определены константы сополимеризации.

2. Показано, что аллиловые производные кислот фосфора повышают активность по отношению к радикалу полиэфира в реакции сополимеризации с фосфорсодержащими полифумаратами по сравнению с их поведением в реакции сополимеризации с полифумаратами.

Институт химии
Уральского филиала АН СССР

Поступила в редакцию
18 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Спасский, М. Е. Матъкова, Ж. общей химии, 29, 3438, 1959.
- В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1949, стр. 357.
- А. Е. Арбузов, А. А. Дунин, ЖРХО, 40, 295, 1914.
- Дж. Торп, М. Уайтли, Практическое руководство по органическому анализу, 1937, стр. 70.
- R. Mayo, M. Lewis, J. Amer. chem. Soc., 66, 1954, 1944.
- С. С. Спасский, А. И. Тарасов, А. В. Токарев, Ж. физ. химии, 33, 249, 1959.
- Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
- С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1952, стр. 19.

COPOLYMERIZATION OF POLYETHYLENEGLYCOLFUMARATEPHOSPHINATE
WITH THE ALLYL DERIVATIVES OF PHOSPHORUS ACIDS

M. E. Mat'kova, S. S. Spasskiy

S u m m a r y

A study has been made of the copolymerization of polyethyleneglycolfumaratephenylphosphinate with the allyl derivatives of the acids of phosphorus. The monomer reactivities have been determined for the systems polyethyleneglycolfumaratephosphinate-allyl diethylphosphineacetate: $r_1 = 1.73 \pm 0.03$; $r_2 = 0.15 \pm 0.06$ and for polyethyleneglycolfumaratephosphinate with diethylallylphosphinic acid: $r_1 = 2.07 \pm 1.12$; $r_2 = 0.09 \pm 0.05$.

On the basis of the values obtained for the monomer reactivities it has been shown that the allyl derivatives of phosphorus acids are more reactive towards the polyester radical in copolymerization with phosphorus-containing polyfumarates than with polyfumarates.