

ИССЛЕДОВАНИЕ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФИНОВЫХ  
И ФОСФИНИСТЫХ КИСЛОТ

XIV. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
ЭФИРОВ ЭТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*И. А. Кривошеева, А. И. Разумов,  
Г. С. Колесников*

Работами одного из нас [1] с сотрудниками ранее было обнаружено, что ненасыщенные эфиры алкилфосфиновых кислот типа  $R - P(O)(OR')$ :  $\cdot OCH = CCl_2$  могут полимеризоваться и представлялось интересным более подробно изучить способность таких эфиров к полимеризации. Для этой цели были синтезированы метиловый 2,2-дихлорвиниловый эфир этилфосфиновой кислоты и метиловый 2,2-дихлорвиниловый эфир фенилфосфиновой кислоты. Была изучена способность этих эфиров к полимеризации в присутствии различных катализаторов и инициаторов и оказалось, что увеличение вязкости эфиров наблюдалось только в присутствии хлористого алюминия при  $100^\circ$ . Дальнейшее изучение продуктов реакции показало, что они являются продуктами присоединения хлористого алюминия к непредельным эфирам, а не полимерами, как предполагалось ранее.

Предполагая, что введение эфирной аллильной группы может повысить способность к полимеризации, мы синтезировали аллиловый 2,2-дихлорвиниловый эфир этилфосфиновой кислоты  $C_2H_5P(O)(OCH = CCl_2) \cdot (OCH_2CH = CH_2)$ . Для сравнения способности к полимеризации метилового (МЭ) и аллилового (АЭ) 2,2-дихлорвинилового эфиров этилфосфиновой кислоты опыты по их полимеризации проводили в одинаковых условиях. Оба эфира были тщательно очищены перегонкой в вакууме. МЭ: т. кип.  $92 - 92,5^\circ/0,2$  мм;  $n_D^{20} 1,4660$ ;  $d_4^{20} 1,3320$ ;  $MR_{выч} 45,42$ ;  $MR_{найд} 45,46$ . АЭ: т. кип.  $91 - 92^\circ/0,5$  мм;  $n_D^{20} 1,4745$ ;  $d_4^{20} 1,2685$ ;  $MR_{выч} 54,19$ ;  $MR_{найд} 54,43$ .

Были проведены: 1) полимеризация в присутствии 1 мол. % перекиси третичного бутила при  $100^\circ$ ; 2) полимеризация в присутствии 1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (порофора) при различных температурах; 3) полимеризация в присутствии 2 мол. % (от мономера) четыреххлористого титана в среде хлористого метилена при  $-50^\circ$ ; 4) полимеризация в присутствии бутиллития в среде гексана при  $-20^\circ$  (концентрация мономера 1 моль/л, концентрация катализатора 0,03—0,05 моль/л). Все опыты проводили в атмосфере азота или аргона. Было найдено, что при нагревании в присутствии инициаторов происходит увеличение вязкости АЭ; МЭ потемнел, но его консистенция не изменилась. Полимеризация по катионному и анионному механизмам оказалась безрезульватной и после обработки продуктов реакции были выделены исходные мономеры.

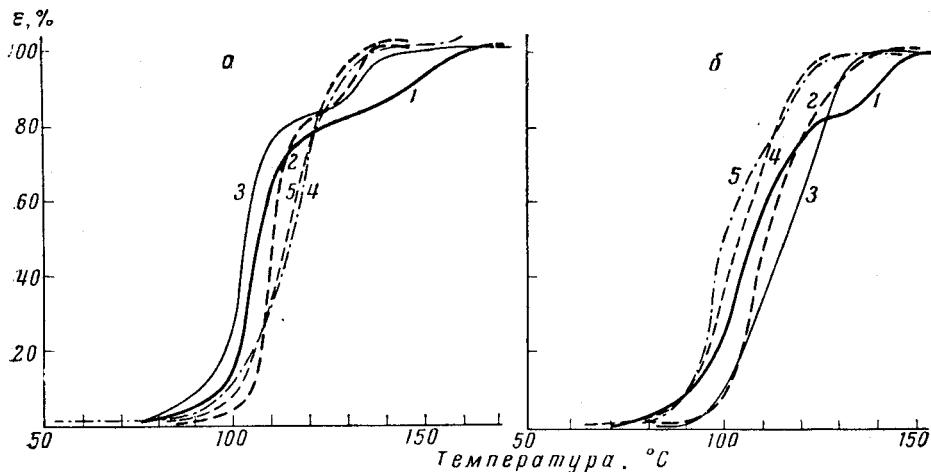
Мы попытались выяснить способность этих эфиров к сополимеризации с метилметакрилатом (ММА) и стиролом. Условия опытов и полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

Следует отметить, что сopolимеры, полученные при сополимеризации МЭ и АЭ со стиролом, обладают пониженной горючестью: при удалении

Таблица 1

Сополимеризация метилового 2,2-дихлорвинилового эфира этилфосфиновой кислоты ( $M_1$ ) с метилметакрилатом ( $M_2$ ) и стиролом ( $M_2$ )

Содержание в исходной смеси, мол. %		Выход сополимера, %	Сополимер содержит, %		Состав сополимера (по содержанию фосфора), мол. %		Характеристическая вязкость (мол.-вес)
$M_1$	$M_2$		Cl	P	$M_1$	$M_2$	
С метилметакрилатом							
10	90	77	0,73	0,50	1,6	98,4	0,74
20	80	61	1,70	0,52 0,60	1,9	98,1	0,60
30	70	48,5	0,55	0,68 0,69	2,3	97,7	0,50
40	60	36	0,80	0,46 0,37	1,4	98,6	0,43
50	50	25	1,6	0,94 1,00	3,3	96,7	0,40
С стиролом							
10	90	80	1,20	0,24 0,34	1,0	99,0	0,45 (24800)
20	80	60	1,34	0,58 0,68	2,2	97,8	0,30
30	70	48	1,62	0,72 0,74	2,5	97,5	0,26
40	60	30	2,12	0,85 0,95	3,1	96,9	0,24
50	50	27	3,00	0,96 0,92	3,2	96,8	0,16 (4000)



Термомеханические свойства: а — сополимеров МЭ со стиролом; б — сополимеров АЭ со стиролом

а: содержание стирола в исходной смеси мономеров (мол. %):

1 — 90; 2 — 80; 3 — 70; 4 — 60; 5 — 50;

б: содержание стирола в исходной смеси мономеров (мол. %): 1 — 90; 2 — 80; 3 — 70; 4 — 60; 5 — 50

их из пламени горелки горение прекращается. Сополимеры МЭ и ММА горят ярким пламенем. При сополимеризации АЭ с ММА только сополимер, полученный из смеси мономеров, содержащей 10 мол. % АЭ, оказался полностью растворимым в ацетоне; во всех остальных случаях образуются растворимые и нерастворимые сополимеры. Растворимые сополимеры об-

Таблица 2

**Сополимеризация аллилового 2,2-дихлорвинилового эфира этилфосфиновой кислоты ( $M_1$ ) с метилметакрилатом ( $M_2$ ) и стиролом ( $M_2$ )**

Содержание в исходной смеси, мол. %	$M_1$	$M_2$	Выход сополимера, %	Сополимер содержит, % <sup>1</sup>		Состав сополимера (по содержанию фосфора), мол. % <sup>1</sup>		Характеристическая вязкость <sup>1</sup>
				C1	P	$M_1$	$M_2$	
<b>С метилметакрилатом</b>								
10	90	72	2,00 1,09	1,07 1,09	3,7	96,3		0,70
20	80	30 (40)		1,92 1,83 (4,29 4,54)	6,7 (16,7)	93,3 (83,3)		0,52
30	70	10 (64)		1,92 1,97 (6,00 5,86)	7,1 (25,0)	92,9 (75,0)		0,35
40	60 <sup>2</sup>	9 (51)		2,03 2,26 (6,34 6,71)	7,7 (33,3)	92,3 (66,7)		0,28
<b>С стиролом</b>								
10	90	74	1,82 1,03	0,94 1,03	3,2	96,8		0,48
20	80	60,7	2,60	1,13 1,33	4,5	95,5		0,35
30	70	50	3,20	1,56 1,67	5,9	94,1		0,28
40	60	40	4,50	1,75 1,91	6,7	93,3		0,26
50	50	27	5,60	2,23 2,10	8,3	91,7		0,22

<sup>1</sup> Для растворимого сополимера; в скобках даны значения для нерастворимого сополимера.

<sup>2</sup> 0,5 мол. % порофора.

ладают пониженной горючностью; нерастворимые сополимеры АЭ и ММА негорючи.

Из таблиц видно, что с увеличением концентрации фосфорсодержащего компонента в исходной смеси выход сополимера уменьшается, содержание фосфора и хлора в сополимере увеличивается, характеристическая вязкость понижается. Понижение выхода сополимеров при увеличении содержания фосфорорганического ненасыщенного соединения в исходной смеси и наблюдающееся одновременно с этим уменьшение молекулярного веса сополимеров могут быть объяснены тем, что фосфорсодержащие мономеры не только участвуют в реакции сополимеризации за счет двойной связи, но и участвуют в ней как переносчики цепи. Перенос цепи сильнее всего оказывается на молекулярном весе; уменьшение выхода сополимеров может быть объяснено образованием стабильных малоактивных радикалов в результате взаимодействия растущих полимерных радикалов с фосфорсодержащими ненасыщенными соединениями. Возможно, что имеет место стабилизация фосфорсодержащих концевых радикалов в результате внутримолекулярной перегруппировки, подобно тому как это предполагается при полимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты [2].

Температуры размягчения сополимеров МЭ и АЭ со стиролом мало отличаются от температуры размягчения полистирола (см. рисунок, а и б).

Термомеханические свойства сополимеров МЭ с MMA и АЭ с MMA не определяли.

При сравнении горючести сополимеров стирола с МЭ и АЭ оказалось, что сополимеры стирола с АЭ менее горючи, чем сополимеры с МЭ, что объясняется большим содержанием фосфора в сополимерах стирола с АЭ.

### Экспериментальная часть

**Полимеризация** МЭ и АЭ в блоке. 1 мол.%-ные растворы инициатора (порофора или перекиси третичного бутила) в мономере заливали в ампулы, замораживали при охлаждении твердой углекислотой, вакуумировали, оттаивали, вновь замораживали, вакуумировали, вводили очищенный азот и запаивали. Заметное изменение вязкости наблюдалось только при полимеризации АЭ после сточасового нагревания при ступенчатом повышении температуры от 50 до 100°. МЭ потемнел, но его консистенция не изменилась.

**Сополимеризация** АЭ и МЭ в блоке. Сополимеризацию МЭ и АЭ со стиролом и MMA проводили в присутствии 1 мол.% порофора, как описано выше. Нагревание при 50° продолжалось 40 час., при 70° — 42 часа, при 90°—30 час. Сополимеры очищали переохлаждением. Сополимеры с MMA растворяли в ацетоне, сополимеры со стиролом в бензоле; осадителем в обоих случаях служил метанол. Сополимеры отфильтровывали и высушивали при 50—60° до постоянного веса. Были определены характеристические вязкости (в некоторых случаях молекулярные веса), содержание хлора и фосфора и термомеханические свойства [3].

Авторы выражают благодарность Г. Л. Слонимскому и его сотрудникам за определение термомеханических свойств и С. Р. Рафиковой и С. А. Павловой за определение молекулярных весов сополимеров.

### Выводы

- Найдено, что аллиловый 2,2-дихлорвиниловый эфир этилфосфиновой кислоты полимеризуется в присутствии инициаторов.
- Получены сополимеры метилового и аллилового 2,2-дихлорвинилового эфиров этилфосфиновой кислоты со стиролом, обладающие пониженной горючестью.
- Найдено, что аллиловый 2,2-дихлорвиниловый эфир этилфосфиновой кислоты образует с метилметакрилатом нерастворимые негорючие сополимеры.
- Попытки полимеризации метилового 2,2-дихлорвинилового эфира этилфосфиновой кислоты оказались безуспешными.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 XII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- А. И. Разумов, Диссертация, Казань, 1957.
- C. L. Arkus, R. J. S. Matthews, J. Chem., Soc., 1956, 4607.
- Б. Л. Цетлин и др., Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

### INVESTIGATIONS IN PHOSPHINIC AND PHOSPHINOUS ACID DERIVATIVES. XIV. POLYMERIZATION OF SOME UNSATURATED ESTERS OF ETHYLPHOSPHINIC ACID

I. A. Krivoshheeva, A. I. Razumov, H. S. Kolesnikov

#### Summary

The copolymers of the methyl and allyl 2,2-dichlorovinyl esters of ethylphosphinic acid with styrene and methyl methacrylate have been prepared. It has been found that allyl-2,2-dichlorovinyl ethylphosphinate polymerizes in the presence of initiators.