

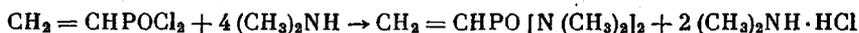
КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

ХЛ. СИНТЕЗ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
АМИДОПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

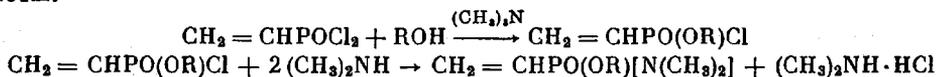
Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова,  
Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник

Найденный ранее двумя из нас [1] метод получения хлорангидрида винилфосфиновой кислоты явился основой синтеза разнообразных производных винилфосфиновой кислоты, до сих пор бывших трудно доступными и почти неизученными [2, 3]. В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при разработке методов синтеза амидопроизводных винилфосфиновой кислоты и при изучении их способности к полимеризации и сополимеризации с другими ненасыщенными соединениями.

Первый представитель амидопроизводных винилфосфиновой кислоты (тетраметилдиамид винилфосфиновой кислоты) был получен ранее двумя из нас [1] с выходом около 60% действием избытка диметиламина на хлорангидрид винилфосфиновой кислоты:



Взаимодействием хлорангидридоэфиров винилфосфиновой кислоты с диметиламином были синтезированы амидоэфиры винилфосфиновой кислоты:



Выходы и константы полученных веществ приведены в табл. 1.

Представляло интерес выяснить, способны ли полученные амидоэфиры и тетраметилдиамид винилфосфиновой кислоты полимеризоваться и со

Таблица 1

Производные винилфосфиновой кислоты

Вещество	Т. кип., °С (мм.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Выход, % от теоретического
				найде- но	вычисле- но	
CH <sub>2</sub> = CHPO[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	82 (3)	1,2732	1,0257	44,37	44,06	52
CH <sub>2</sub> = CHPO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Cl	92—94 (22)	1,4553	1,2014	34,94	34,67	72
CH <sub>2</sub> = CHPO(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )Cl	105—106 (3)	1,5307	1,2731	49,21	49,54	56,5
CH <sub>2</sub> = CHPO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	107—108 (21)	1,4499	1,0341	42,41	42,19	64
CH <sub>2</sub> = CHPO(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	124—125,5 (3)	1,5243	1,1276	57,31	57,06	79

полимеризоваться с другими мономерами. Ранее [4—7] было показано, что эфиры винилфосфиновой кислоты полимеризуются по радикальному механизму с образованием полимеров небольшого молекулярного веса и с низкими температурами размягчения. Представляло интерес выяснить, как скажется замена одной эфирной группы диметиламидной груп-

пой на молекулярном весе полимеров и на свойствах полимеров и сополимеров.

Нами была проведена полимеризация тетраметилдиамида винилфосфиновой кислоты, этилового и фенилового эфиров деметиламида винилфосфиновой кислоты в блоке при 60° в присутствии 1 мол. % динитрила азоизомаляной кислоты. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Полимеризация амидопроизводных винилфосфиновой кислоты

Производное винилфосфиновой кислоты	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, %	$[\eta]$ при 20° (растворитель)	Температура стеклования, °С
Тетраметилдиамид	65	88	0,045 (циклогексанон)	25
Этиловый эфир диметиламида	55	70	0,08 (дихлоретан)	32
Фениловый эфир диметиламида	150	90	1,00* (циклогексанон)	27

\* Удельная вязкость 1%-ного раствора в циклогексаноне при 20° равна 0,4.

Температуры стеклования, приведенные в табл. 2, определены из термомеханических кривых, полученных на приборе Цетлина с сотр. [8] при нагрузке 100 г на пуансон диаметром 4 мм (см. рис. а). Из рис. а видно, что по термомеханическим свойствам полимеры амидопроизводных винилфосфиновой кислоты мало отличаются друг от друга. Интересно отметить, что температура, при которой начинается деформация образца, повышается при переходе от полимера тетраметилдиамида винилфосфиновой кислоты к полимеру фенилового эфира диметиламида винилфосфиновой кислоты и далее — к полимеру этилового эфира диметиламида винилфосфиновой кислоты. Это может быть объяснено уменьшением влияния заместителей на термомеханические свойства полимеров в ряду  $N(CH_3)_2 > OC_6H_5 > > OC_2H_5$  (поскольку во всех случаях одна группа  $N(CH_3)_2$  является постоянной составляющей элементарного звена полимера).

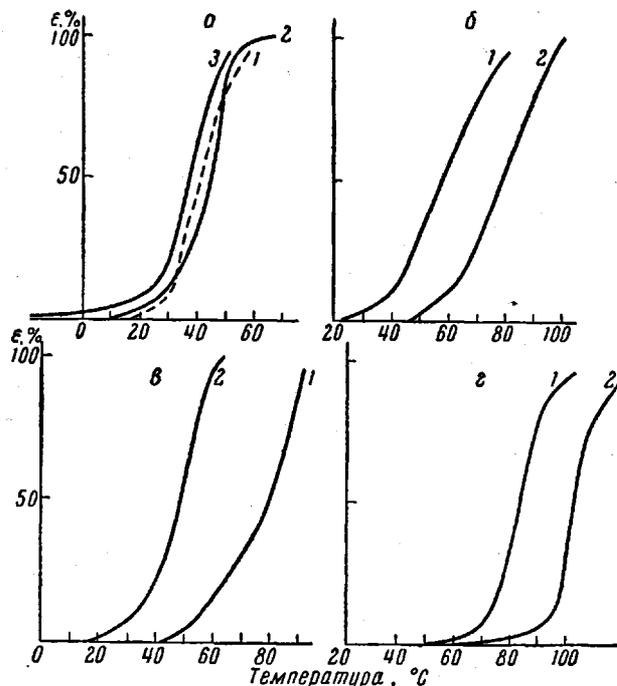
Была проведена сополимеризация равномолярных количеств амидопроизводных винилфосфиновой кислоты со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и винилацетатом в блоке при 60° в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты (1 мол. % от суммы мономеров). Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что полученные сополимеры, несмотря на высокие степени превращения, содержат, как правило, фосфорсодержащего компонента не больше, чем его содержалось в исходной смеси мономеров; исключение составляет сополимер винилацетата с фениловым эфиром диметиламида винилфосфиновой кислоты.

На рис. б, в и г приведены термомеханические свойства полученных сополимеров. Из рисунка видно, что сополимеры стирола и метилметакрилата с тетраметилдиамидом винилфосфиновой кислоты имеют более низкую температуру стеклования, чем сополимеры этих же мономеров с фениловым эфиром диметиламида винилфосфиновой кислоты. При сополимеризации акрилонитрила с этими же фосфорсодержащими мономерами наблюдается обратная зависимость — сополимер с фениловым эфиром диметиламида винилфосфиновой кислоты имеет более низкую температуру стеклования, чем сополимер с тетраметилдиамидом винилфосфиновой кислоты.

Сополимеры стирола и акрилонитрила с тетраметилдиамидом винилфосфиновой кислоты и с этиловым эфиром диметиламида винилфосфиновой кислоты были получены также и эмульсионной полимеризацией. Соот-

ношение водной и масляной фаз было равно 5 : 1 (по объему), концентрация мерзолата составляла 1 вес. % от водной фазы, концентрация персульфата аммония была равна 0,5—1,0 мол. % от суммы мономеров, температура 50°. Полученные результаты приведены в табл. 4.



Термомеханические свойства: а — гомополимеров:

1 — тетраметилдиамида винилфосфиновой кислоты; 2 — фенолового эфира диметиламида винилфосфиновой кислоты; 3 — этилового эфира диметиламида винилфосфиновой кислоты;

б — сополимеров с метилметакрилатом:

1 — тетраметилдиамида винилфосфиновой кислоты; 2 — фенолового эфира диметиламида винилфосфиновой кислоты;

в — сополимеров с акрилонитрилом:

1 — тетраметилдиамида винилфосфиновой кислоты; 2 — фенолового эфира диметиламида винилфосфиновой кислоты;

г — сополимеров со стиролом:

1 — тетраметилдиамида винилфосфиновой кислоты; 2 — фенолового эфира диметиламида винилфосфиновой кислоты

Из табл. 4 видно, что при эмульсионной полимеризации образуются сополимеры, содержащие остатков фосфорсодержащего мономера значительно меньше, чем исходные смеси мономеров. Это объясняется тем, что фосфорсодержащие мономеры растворяются в воде и поэтому их содержание в масляной фазе эмульсии, где происходит полимеризация, ниже, чем в исходной смеси мономеров. Соплимеры, полученные эмульсионной полимеризацией, обладают большим молекулярным весом, чем сополимеры, полученные в блоке, о чем свидетельствует величина удельных вязкостей растворов сополимеров.

#### Экспериментальная часть

Тетраметилдиамид винилфосфиновой кислоты был получен так же, как описано ранее [1].

Этиловый эфир винилхлорфосфиновой кислоты. К 72,5 г (0,5 моля) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты в 400 мл эфира при —15— —20° прибавляли медленно при перемешивании смесь 50,5 г (0,5 моля) триэтиламина и 23 г (0,5 моля) абсолютного этилового спирта в 125 мл эфира. При этой же температуре смесь перемешивали 1 час, затем температуру в колбе постепенно доводили до

Таблица 3

## Сополимеризация амидопроизводных винилфосфиновой кислоты с другими мономерами

Производное винилфосфиновой кислоты (M <sub>1</sub> )	Сомономер (M <sub>2</sub> )	Продолжительность реакции, часы	Выход сополимера, %	[η] при 20° (растворитель)	Содержание в сополимере *, мол. %		Температура стеклования, °С
					M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	
Тетраметилдиамид	Стирол	145	46	0,135 (бензол)	21,3	78,7	70
Фениловый эфир диметиламида	То же	150	80	0,19 (ДМФА**)	41,4	58,6	94
Тетраметилдиамид	Метилметакрилат	145	89	0,118 (дихлорэтан)	50,0	50,0	32
Фениловый эфир диметиламида	То же	150	93	1,22*** (циклогексанон)	46,0	54,0	50
Тетраметилдиамид	Акрилонитрил	145	57	0,062 (ДМФА)	40,5	59,5	48
Фениловый эфир диметиламида	То же	150	83	0,188 (ДМФА)	42,0	58,0	36
То же	Винилацетат	150	71	1,09**** (циклогексанон)	61,5	38,5	66

\* Состав сополимеров рассчитывали по содержанию фосфора. \*\* ДМФА — диметилформамид. \*\*\* Удельная вязкость 1%-ного раствора в циклогексаноне 0,55 при 20°. \*\*\*\* Удельная вязкость 1%-ного раствора в циклогексаноне 0,47 при 20°.

Таблица 4

## Эмульсионная сополимеризация амидопроизводных винилфосфиновой кислоты со стиролом и акрилонитрилом

Состав исходной смеси мономеров		Концентрация персульфата аммония, мол. % от суммы мономеров	Продолжительность реакции, часы	Выход сополимера, %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера при 20° (растворитель)	Содержание M <sub>1</sub> в сополимере, мол. %*	Температура стеклования, °С
производное винилфосфиновой кислоты (M <sub>1</sub> ) (мол. %)	сомономер (M <sub>2</sub> ) (мол. %)						
Тетраметилдиамид (25)	Стирол (75)	1,0	30	45	6,0 (бензол)	7,8	105
Этиловый эфир диметиламида (35,5)	То же (64,5)	0,5	30	38	7,0 (бензол)	7,3	100
Тетраметилдиамид (20)	Акрилонитрил (80)	0,5	11	88	3,2 (ДМФА**)	4,54	—
То же (30)	То же (70)	0,5	11	48	Нерастворим	4,07	—

\* Состав сополимеров рассчитывали по содержанию фосфора.

\*\* ДМФА — диметилформамид.

комнатной и смесь оставляли на ночь. После отделения осадка и отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Выделено 55,7 г вещества с т. кип. 92—94°/22 мм,  $n_D^{20}$  1,4553,  $d_4^{20}$  1,2014; выход 72% от теоретического. Найдено  $MR_D$  34,94, вычислено  $MR_D$  34,67.

Найдено, %: С 31,0; 31,2; Н 5,2; 5,3; Р 20,0; 19,9.  
C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>PO<sub>2</sub>Cl. Вычислено, %: С 31,1; Н 5,2; Р 20,0.

Фениловый эфир винилхлорфосфиновой кислоты. К 58 г (0,4 моля) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты в 300 мл эфира при —15—20° прибавляли при перемешивании 37,6 г (0,4 моля) фенола и 40,6 г (0,4 моля) триэтиламина в 100 мл эфира. После отделения осадка и удаления эфира остаток фракционировали. После двух перегонок в вакууме выделено 46,3 г вещества с т. кип.

105—106°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5307,  $d_4^{20}$  1,2731; выход 56,5% от теоретического. Найдено  $MR_D$  49,21, вычислено  $MR_D$  49,54.

Найдено, %: С 46,6; 46,7; Н 4,0; 4,1; Р 15,1; 15,3; Cl 18,1; 18,2.  
 $C_8H_8PO_2Cl$ . Вычислено, %: С 47,3; Н 3,9; Р 15,3; Cl 17,5.

Этиловый эфир диметиламида винилфосфиновой кислоты. К 15,5 г (0,1 моля) этилового эфира винилхлорфосфиновой кислоты в 75 мл эфира прибавляли при перемешивании при —10——15° в течение 1,5 часа 9 г (0,2 моля) диметиламина (0,2 моля) в 25 мл эфира. Смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. После отделения осадка раствор сушили сернокислым натрием. Эфир отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 10,4 г вещества с т. кип. 107—108°/21 мм,  $n_D^{20}$  1,4499,  $d_4^{20}$  1,0341; выход 64% от теоретического. Найдено  $MR_D$  42,41, вычислено  $MR_D$  42,19.

Найдено, %: С 44,5; 44,5; Н 8,5; 8,7; Р 18,5; 18,6; N 9,0; 9,1.  
 $C_8H_{14}PO_2N$ . Вычислено, %: С 44,2; Н 8,6; Р 19,0; N 8,6.

Фениловый эфир диметиламида винилфосфиновой кислоты. К 40,4 г (0,2 моля) фенилового эфира винилхлорфосфиновой кислоты в 250 мл эфира при —12——16° при перемешивании прибавляли 18,0 г (0,4 моля) диметиламина в 50 мл эфира. При этой же температуре реакционную смесь перемешивали один час, затем температура была доведена до комнатной и смесь оставлена на ночь. После отделения осадка фильтрат промывали 30%-ным водным раствором щелочи. После сушки сернокислым натрием растворитель удаляли, а остаток перегоняли в вакууме. После двух перегонок было выделено 33,5 г вещества с т. кип. 124—125,5°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5243,  $d_4^{20}$  1,1276; выход 79% от теоретического. Найдено  $MR_D$  57,31, вычислено  $MR_D$  57,06.

Найдено, %: С 53,7; 56,5; Н 6,3; 6,6; Р 14,4; 14,5; N 6,8; 6,7.  
 $C_{10}H_{14}PO_2N$ . Вычислено, %: С 56,9; Н 6,7; Р 14,7; N 6,6.

### Выводы

1. Синтезированы фениловый и этиловый эфиры диметиламида винилфосфиновой кислоты.
2. Показано, что амидопроизводные винилфосфиновой кислоты полимеризуются по радикальному механизму и сополимеризуются со стиролом, метилметакрилатом, акрилонитрилом и винилацетатом.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VI 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2142.
2. Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 270.
3. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 604.
4. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
5. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., 1, 641, 1959.
6. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., 2, 1432, 1960.
7. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., 4, 448, 1961.
8. Б. Л. Цетлини др., Заводск. лабор., 22, 352, 1956.

### CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS.

#### XLI. SYNTHESIS, POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF VINYLPHOSPHINYL AMIDES

*H. S. Kolesnikov, E. F. Rodionova, L. S. Fedorova, T. Ya. Medved, M. I. Kabachnik*

#### Summary

Amide derivatives of vinylphosphinic acid have been synthesized and have been found capable of polymerizing by the radical mechanism. Polymers of these compounds and copolymers of the latter with styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile and vinyl acetate have been prepared.