

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Tom V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1963

УДК 541.64+678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

A. H. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, Э. И. Кашеварова

В предыдущем сообщении нами был описан ряд фосфорсодержащих эфиров акриловой и метакриловой кислот и приведены некоторые предварительные данные об их полимеризации. Была показана возможность получения на их основе твердых, стеклообразных полимеров, обладающих пониженной горючестью [1].

Целью настоящей работы явилось более детальное изучение процесса полимеризации фосфорсодержащих эфиров метакриловой кислоты, выяснение влияния температуры, природы инициатора и структуры эфиров на скорость протекания полимеризации и свойства получающихся при этом полимеров. Представлялось интересным также выяснить возможность получения сополимеров на основе фосфорсодержащих метакрилатов. Для указанных выше целей нами дополнительно к ранее описанным был синтезирован ряд фосфорсодержащих эфиров метакриловой кислоты с различными заместителями в эфирном радикале. Характеристика их дана в табл. 1.

Таблица 1

Фосфорсодержащие эфиры метакриловой кислоты

Вещество	Т. кипп. °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Содержание фосфора, %		Выход, %
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$(C_2H_5O)_2PC(OCH_3)OCOC=CH_2$	106—106,5/1,5	1,0758	1,4424	65,0	65,05	12,08 12,11	11,74	70,5
$(C_2H_5O)_2PC(CH_3)(CH_2CH_3)OCOC=CH_2$	118/2	1,0590	1,4430	69,61	69,67	11,44 11,47	11,15	69
$(C_2H_5O)_2PC(CH_3)OCOC=CH_2$	172/3	1,1303	1,4973	80,79	79,92	9,72 10,12	9,9	60
$(C_2H_5O)_2PC(CH_2CH_2)OCOC=CH_2$	T. пл. 60—61°	142/2	—	—	—	10,35 10,59	10,2	50

Изучение кинетики полимеризации в зависимости от температуры и природы инициатора проводили на примере α -(диэтилфосфон)этилового эфира метакриловой кислоты. Все опыты проводили в присутствии 0,2 мол. % инициатора. В начальный период полимеризации (15—30 мин.), когда степень полимеризации еще невелика, полимеры растворяются в ацетоне, бензole, хлороформе и других растворителях. При дальнейшей полимеризации образуется гелеобразная масса, уже не растворимая, а

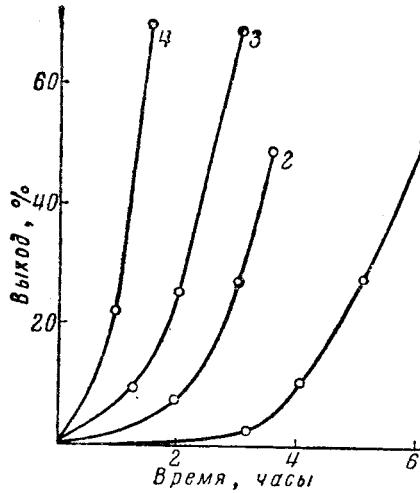


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации α -(диэтилфосфон)этилового эфира метакриловой кислоты от температуры и природы инициатора
1 — 0,2 мол. % перекиси бензоила, 60°
2 — 0,2 мол. % динитрила бисазоизомасляной кислоты, 60°; 3 — 0,2 мол. % перекиси бензоила, 70°; 4 — 0,2 мол. % перекиси бензоила, 80°

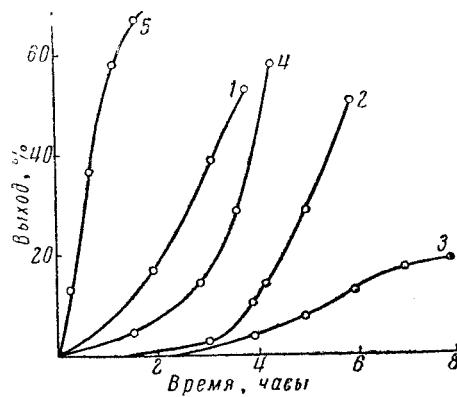


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации α -(диметилфосфон)этиловых эфиров метакриловой кислоты от природы радикалафосфоновой группы (60°, 0,2 мол. % перекиси бензоила)

1 — метиловый; 2 — этиловый; 3 — n-пропилювый; 4 — изопропилювый эфиры; 5 — α -(диметилфосфон)этиловый эфир акриловой кислоты

лишь сильно набухающая в тех же растворителях. Процесс полимеризации может быть доведен до получения каучукоподобного полимера, слабо набухающего в органических растворителях. Внесенные в пламя горелки, полимеры горят, при удалении из пламени сразу же гаснут. Ввиду нерастворимости полимеров их очистку проводили экстракцией петролейным эфиром с последующей сушкой в вакууме.

Как видно из рис. 1, скорость полимеризации значительно увеличивается при повышении температуры (кривые 1, 3, 4); динитрил азоизомасляной кислоты является более активным инициатором по сравнению с перекисью бензоила (кривые 1, 2). Нами изучалась зависимость скорости полимеризации от строения эфиров. В первой серии опытов были использованы α -(диалкилфосфон)этиловые эфиры метакриловой кислоты общей формулы $(RO)_2PC(CH_3)OCOC(CH_3)=CH_2$, содержащие различные ради-

калы в фосфон-группе. Все опыты проводили при 60° в присутствии 0,2 мол. % перекиси бензоила.

Как видно из рис. 2, метиловые эфиры полимеризуются быстрее этиловых, последние — быстрее пропилювых (кривые 1, 2, 3). Бутиловые и изобутиловые эфиры полимеризуются очень медленно. Изопропилювый эфир полимеризуется быстрее этилового и n-пропилювого (кривая 4). Приведенный для сравнения результат полимеризации α -(диметилфосфон)этилового эфира акриловой кислоты показывает, что скорость поли-

меризации при переходе от метакрилового эфира к акриловому значительно возрастает.

Свойства полимеров также весьма существенно зависят от строения эфирных радикалов. С увеличением радикала в диалкилфосфон-группе α -(диалкилфосфон)этилметакриловых эфиров, от метилового до *n*-бутилового, свойства полимеров изменяются (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Свойства полимеров α -(диалкилфосфон)этиловых эфиров метакриловой кислоты (Полимеризация при 60°, 0,2 мол. % перекиси бензоата)

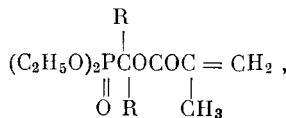
Исходные мономеры	Время полимеризации, часы	Внешний вид полимера
$(CH_3O)_2 PCHOCOC = CH_2$ O CH ₃ CH ₃	17	Стеклообразный, твердый, хрупкий, хорошая адгезия к стеклу
$(C_2H_5O)_2 PCHOCOC = CH_2$ OCH ₃ CH ₃	20	Каучукоподобный, плохая адгезия к стеклу
$(n-C_3H_7O)_2 PCHOCOC = CH_2$ OCH ₃ CH ₃	20	То же
$(iso-C_3H_7O)_2 PCHOCOC = CH_2$ OCH ₃ CH ₃	8	Твердый, хрупкий, стеклообразный, хорошая адгезия к стеклу
$(n-C_4H_9O)_2 PCHOCOC = CH_2$ OCH ₃ CH ₃	25	Вытягивающееся в нити, клейкое, смелообразное вещество, хорошая адгезия к стеклу
$(iso-C_4H_9O)_2 PCHOCOC = CH_2$ OCH ₃ CH ₃	40	Тягучее клейкое вещество
$(CH_3O)_2 PCHOCOCH = CH_2$ OCH ₃	33	Каучукоподобное вещество
$(n-C_3H_7O)_2 PCHOCOCH = CH_2$ OCH ₃	18	Густое клейкое вещество, хорошая адгезия к стеклу

Эфиры с метильным радикалом образуют твердые стеклообразные полимеры, с этиловым и пропиловым радикалами — каучукоподобные полимеры, с бутиловым и изобутиловым — густые, клейкие, смелообразные вещества.

Эфир с изопропиловым радикалом также дает несколько отличные результаты — при его полимеризации образуется твердый стеклообразный хрупкий полимер. При удалении из пламени горелки полимера, полученного из α -(диметилфосфон)этилового эфира метакриловой кислоты, горение его мгновенно прекращается. Аналогичные полимеры, содержащие в эфирных группах этиловые, пропиленовые и изопропиленовые радикалы, при удалении из пламени продолжают гореть еще очень небольшое время, а затем гаснут. Акриловые эфиры дают при полимеризации каучукоподобные или смолообразные полимеры.

На рис. 3 приведены термомеханические кривые первых четырех полимеров, представленных в табл. 2. Температуры стеклования и текучести повышаются в ряду эфиров: пропиловый, изопропиловый, этиловый и метиловый.

Во второй серии опытов нами была изучена полимеризация α -(диэтилфосфон)алкиловых эфиров метакриловой кислоты общей формулы



где $R = H$ или CH_3 (табл. 3).

Таблица 3

Свойства полимеров α -(диэтилфосфон)алкиловых эфиров метакриловой кислоты
(Полимеризация при 70° , 0,2 мол. % перекиси бензоила)

Исходный мономер	Время полимеризации, часы	Внешний вид полимера
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \text{OCOCOC} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2	Твердый, хрупкий, стеклообразный, хорошая адгезия к стеклу
$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \text{CHOCOCOC} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	6	Каучукоподобный, плохая адгезия к стеклу
$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \text{CHOCOCOC} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	6	Твердый, хрупкий, стеклообразный, хорошая адгезия к стеклу
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \text{CHOCOCOC} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	20	Густое, клейкое смолообразное, вытягивающееся в нити вещество, хорошая адгезия к стеклу

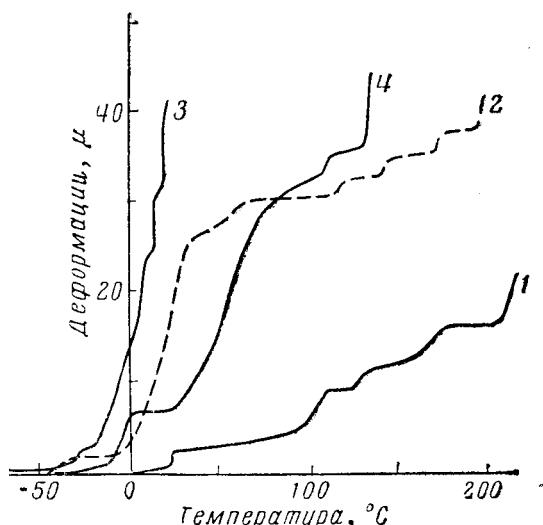


Рис. 3. Термомеханическая характеристика α -(диалкилфосфон)этиловых эфиров метакриловой кислоты (деформация в микронах, нагрузка — 100 г):

1 — метиловый; 2 — этиловый; 3 — *n*-пропиловый;
4 — изопропиловый

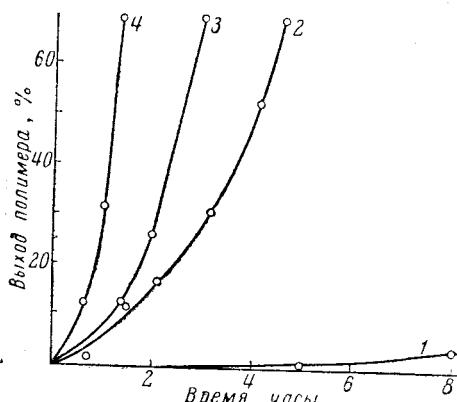


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации α -(диэтилфосфон)алкиловых эфиров метакриловой кислоты (70° , 0,2 мол. % перекиси бензоила)

1 — метиловый; 2 — бензиловый; 3 — этиловый; 4 — изопропиловый

Полимеризация α -(диэтилфосфон)метилового эфира метакриловой кислоты протекает при принятых условиях проведения полимеризации (70° , 0,2 мол. % перекиси бензоила) очень медленно. Замена одного атома водорода на метильную или фенильную группу сильно ускоряет процесс полимеризации, а при замене обоих атомов водорода на метильные группы процесс полимеризации ускоряется в еще большей степени (рис. 4).

Введение вместо фенильной циклогексильной группы резко замедляет процесс полимеризации. Увеличение количества перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты до 1%, увеличение времени и повышение температуры полимеризации до 80° не приводит к значительному ускорению процесса полимеризации α -(диэтилфосфон)циклогексилметилового эфира метакриловой кислоты.

Полимер α -(диэтилфосфон)изопропилового эфира метакриловой кислоты растворяется в ацетоне, бензole, хлороформе, диметилформамиде, набухает в метаноле, диоксане и уксусной кислоте, нерастворим в петролейном эфире и воде. Полимер α -(диэтилфосфон)этилового эфира метакриловой кислоты не растворяется в органических растворителях, а лишь набухает в них.

Введение вместо метильной пропильной или фенильной группы сообщает полимерам растворимость в ацетоне, бензole и некоторых других растворителях. Резкое изменение скорости полимеризации по мере замещения атомов водорода метиленовой группы в α -(диэтилфосфон)метилметакриловых эфирах на метильные радикалы объясняется, по-видимому, активным участием этих водородных атомов в процессе ингибиции ими переноса цепи; в последнем также может участвовать и циклогексильный радикал. Этим же, по-видимому, объясняется и лучшая растворимость полимеров α -(диэтилфосфон)изопропиловых эфиров по сравнению с полимерами α -(диэтилфосфон)этиловых эфиров метакриловой кислоты.

Далее была изучена сополимеризация α -(диэтилфосфон)этилового эфира метакриловой кислоты с метилметакрилатом. Сополимеризацию проводили в массе при 60° в течение 12 час. В качестве инициатора использовали перекись бензоила в количестве 0,2 вес. % от веса смеси мономеров. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Сополимеризация α -(диэтилфосфон)этилового эфира метакриловой кислоты (M_1) с метилметакрилатом (M_2)

M_1	M_2	Содержание в исходной смеси, мол. %	Выход сополимера, %	Содержание фосфора в сополимере, %	Состав сополимера (по содержанию фосфора), мол. %	
					M_1	M_2
5	95	99,24	1,30	4,5	95,5	
10	90	89,2	2,24	7,8	92,2	
30	70	86,1	6,21	26,7	73,3	
50	50	58,2	6,46	28,3	71,7	

Полученные сополимеры представляют собой твердые бесцветные прозрачные продукты нерастворимые в органических растворителях, но набухающие в ацетоне, бензole, дихлорэтане, диметилформамиде. Наличие фосфорной компоненты в сополимере сообщает им пониженную горючность. При удалении из пламени сополимеров, содержащих 6—5% фосфора, горение их сразу же прекращается. Сополимеры, содержащие 1—3% фосфора, при удалении из пламени продолжают гореть еще некоторое время, а затем гаснут. Выход сополимеров зависит от соотношения мономеров в исходной смеси и понижается с увеличением фосфорной компоненты. Содержание фосфорсодержащей компоненты в сополимере, как видно из таблицы, меньше, чем в исходной смеси мономеров, она менее активна при сополимеризации по сравнению с метилметакрилатом.

Экспериментальная часть

Эфиры α -оксиалкил- и α -арилфосфиновых кислот получали взаимодействием ацетона, масляного альдегида, бензойного альдегида и циклогексана с диэтилфосфористой кислотой, в присутствии алкоголята натрия [2].

Реакции хлорангидрида метакриловой кислоты с эфирами α -оксиалкил- и α -арилфосфиновых кислот. В трехгорлую колбу, снаженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,25 моля диэтилового эфира α -оксиалкил- или α -арилфосфиновой кислоты, 0,25 моля

триэтиламина, 200 мл сухого эфира и 0,5 г однохлористой меди. При перемешивании к реакционной смеси постепенно прибавляют эфирный раствор 0,25 моля хлорангидрида метакриловой кислоты. Выпавший осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывают, эфир отгоняют при небольшом разряжении, остаток после добавления к нему гидрохинона перегоняют в вакууме.

П о л и м е р и з а ц и я. Изучение кинетики полимеризации проводили в дилатометрах, представляющих собой стеклянные пробирки с внутренним диаметром 3,4—3,6 мм. Наблюдение за изменением высоты столба жидкости в процессе полимеризации проводили с помощью катетометра. Перед запаиванием дилатометры продували чистым азотом. Выход полимеров определяли методом экстрагирования. Измельченную навеску полимера экстрагировали петролейным эфиром в течение 16 час., после чего ее сушили в вакууме при 30—40° до постоянного веса. Навески сополимеров подвергали экстрагированию бензолом (16 час.) и петролейным эфиром (6 час.), после чего ее сушили в вакууме при повышенной температуре до постоянного веса.

Выводы

1. Синтезирован ряд эфиров метакриловой кислоты, содержащих фосфор в эфирном радикале.
2. Изучено влияние температуры, природы инициатора и строения эфирного радикала α -(дialkylphosfon)алкиловых эфиров метакриловой кислоты на скорость полимеризации и свойства полимеров.
3. Изучена сополимеризация α -(диэтилфосфон)этилового эфира метакриловой кислоты с метилметакрилатом.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
1 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Ю. П. Руднев, Докл. АН СССР, 140, 841, 1961.
2. В. С. Абрамов, Ж. общ. химии, 22, 647, 1952.

POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF PHOSPHORUS-CONTAINING METHACRYLIC ESTERS

A. N. Pudovik, N. G. Khusainova, E. I. Kashevarova

Summary

A number of methacrylates has been synthesized, containing phosphorus in the ester radical (α -dialkylphosphon)alkyl methacrylates). The polymerization rate has been shown to decrease and the properties of the polymers to change on passing from α -(dimethylphosphon)ethyl esters to α -(dibutylphosphon)ethyl esters. The polymerization rate increases on replacing methylene hydrogen in α -(diethylphosphon)methyl methacrylate by methyl radicals. The copolymerization of α -(diethylphosphon)ethyl methacrylates with methyl methacrylate and the properties of the resultant copolymers have been investigated.