

УДК 66.095.26+678.86

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ  
α- И β-КАРБАЛКОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

*A. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева*

Для дальнейших исследований по полимеризации и сополимеризации различных производных эфиров винилфосфиновой кислоты [1] мы в настоящей работе изучили полимеризацию эфиров α- и β-карбалкоксивинилфосфиновой кислоты.

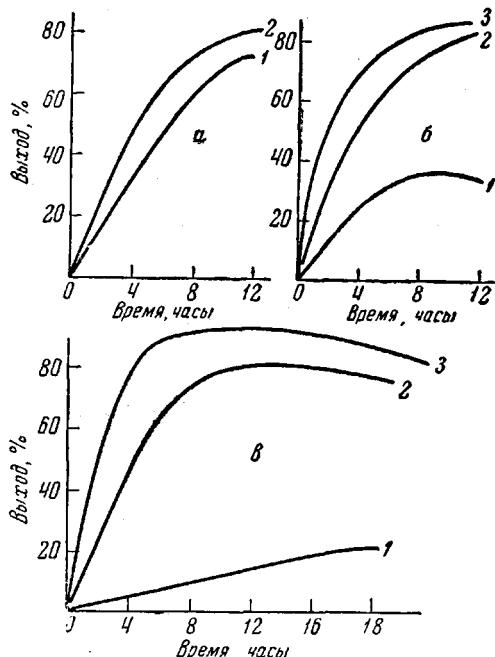
В литературе [2, 3] имеются указания на возможность полимеризации сополимеризации эфиров α-карбалкоксивинилфосфиновой кислоты. Однако об условиях их проведения, о влиянии различных факторов на протекание реакции и о свойствах получаемых полимеров и сополимеров сообщаются лишь отдельные и неполные данные.

Для получения диэтиловых эфиров α-карбалкоксивинилфосфиновой кислоты предложено в основном два метода. По одному из них [4] диэтиловый эфир α-карбметоксивинилфосфиновой кислоты ( $\alpha$ -КМВФК) получают действием триэтилфосфита на метиловый эфир  $\alpha$ ,  $\beta$ -дигидропропионовой кислоты (т. кип. 66—68° / 5 мм,  $d_4^{20}$  1,0955,  $n_D^{20}$  1,4130), по другому [3] — через окислительное фосфорилирование метилакрилата (т. кип. 118—119° / 3 мм,  $d_4^{20}$  1,1624,  $n_D^{20}$  1,4348). Так как константы диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК, получаемого по обоим методам, весьма различны, мы повторили его получение по приведенным прописям.

На основании изучения ИК-спектра и сравнения констант с известными фосфорсодержащими продуктами мы пришли к заключению, что фракция с т. кип. 66—68° / 5 мм, получаемая по первому методу, не содержит в своем составе диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК, а состоит, по-видимому, из смеси диэтилфосфористой кислоты, триэтилфосфата и карбонилсодержащих соединений.

Второй метод приводит к получению диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК, но полученный по методике, описанной в [3], он оказался недостаточно чистым, содержащим небольшое количество хлорсодержащих примесей; содержание фосфора было ниже теоретического. Значительно более чистый диэтиловый эфир  $\alpha$ -КМВФК, как установлено нами, получается в результате обработки диэтилового эфира  $\beta$ -хлор- $\alpha$ -карбметоксистилфосфиновой кислоты (получаемого при окислительном фосфорилировании метилакрилата) двукратным (против рассчитанного) количеством триэтиламина. Диэтиловый эфир  $\alpha$ -КМВФК, не содержащий хлора и использованный нами для опытов по полимеризации, имел константы: т. кип. 110—112° / 2 мм,  $d_4^{20}$  1,1687,  $n_D^{20}$  1,4389. Диэтиловый эфир  $\beta$ -карбэтоксивинилфосфиновой кислоты ( $\beta$ -КЭВФК) получали по методике, описанной в [5], и присоединением диэтилфосфористой кислоты к этиловому эфиру пропиоловой кислоты в присутствии этилата натрия, осуществленным нами. Он имел т. кип. 131—133° / 4 мм,  $d_4^{20}$  1,1412,  $n_D^{20}$  1,4490.

Для выяснения сравнительной способности к полимеризации эфиров  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбалькохивинилфосфиновой кислоты мы провели ее в одинаковых условиях — при  $70^\circ$  в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила. После десятичасового нагревания из диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК был получен полимер в виде мягкой желтоватой смолы с выходом  $\sim 80\%$ . В этих же условиях диэтиловый эфир  $\beta$ -КЭВФК заполимеризовался лишь в небольшой степени. Реакционная смесь представляла собой желтоватую жидкость, несколько более вязкую по сравнению с исходным мономером. Полимер, полученный после отгонки мономера, представлял собой вязкую жидкость. Выход полимера составил 15 %. Как и следовало ожидать, эфиры  $\beta$ -КЭВФК полимеризуются в несколько раз медленнее по сравнению с их  $\alpha$ -изомерами.



Кинетика полимеризации диэтилового эфира  $\alpha$ -карбометоксивинилфосфиновой кислоты: а — при  $70^\circ$  в зависимости от природы инициатора:

1 — 1 мол. % перекиси бензоила, 2 — 1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты;  
б — при  $70^\circ$  в зависимости от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты (мол. %):  
1 — 0,5; 2 — 1; 3 — 2  
в — в зависимости от температуры в присутствии 1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты:  
1 —  $50^\circ$ , 2 —  $70^\circ$ , 3 —  $90^\circ$

меризации. Выход полимера через 10 час. при  $70^\circ$  достигает 80 %, а при  $90^\circ$  — 95 % (рисунок, в). При дальнейшем нагревании наблюдается постепенное снижение выхода, очевидно, за счет частичной термической деструкции полимера, происходящей после израсходования инициатора. Это подтверждает и определение молекулярных весов полимеров, полученных через разные промежутки времени.

Молекулярный вес полимеров определяли эбулиоскопическим методом. Перед определением образцы очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора бензином с последующим высушиванием в вакууме до постоянного веса. Молекулярный вес полимера, полученного нагреванием при  $90^\circ$  в присутствии 1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты в течение 5 час., составил 3600, а в течение 20 час. — 2200; в присутствии 2 мол. % при  $70^\circ$  в течение 10 час. молекулярный вес составил 2100, а в течение 20 час. — 2000.

Нами изучено влияние температуры, природы и концентрации инициатора на скорость полимеризации в блоке диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК.

Скорость полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты несколько выше по сравнению с перекисью бензоила (рисунок, а).

Полимеризация в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (кривая 1) протекает медленно (рисунок, б). Через несколько часов инициатор, по-видимому, исчерпывается и дальнейшее нагревание приводит к частичной деструкции образца. Увеличение концентрации инициатора до 1 мол. % (кривая 2) и 2 мол. % (кривая 3) приводит к значительному ускорению процесса полимеризации.

Как и следовало ожидать, повышение температуры также увеличивает скорость процесса полимеризации.

Внешний вид полимеров меняется в зависимости от условий их получения. Полимеры, полученные при более низкой температуре и меньшей концентрации инициатора, представляют собой мягкие, окрашенные в слабо-желтый цвет смолы; при более жестких условиях окраска полимеров углубляется до янтарной, они становятся твердыми и хрупкими. Растворимость их с увеличением молекулярного веса уменьшается.

Полимеры в пламени горят, при удалении из пламени быстро гаснут.

Нами проведена сополимеризация диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК с метилакрилатом, метилметакрилатом и акрилонитрилом. Сополимеры с метилакрилатом и метилметакрилатом представляют собой твердые продукты; сополимеры, полученные при небольшой глубине полимеризации, растворяются в бензоле и высаживаются бензином.

#### Сополимеризация диэтилового эфира $\alpha$ -карбметоксивинилфосфиновой кислоты ( $M_1$ ) с метилметакрилатом ( $M_2$ )

Состав исходной смеси, мол. %		Содержание фосфора в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %		Выход сополимера, вес. %
$M_1$	$M_2$		$M_1$	$M_2$	
5	95	1,01	3,85	96,15	14,76
10	90	2,30	7,40	92,60	40,13
20	80	3,75	13,79	86,21	33,16
20*	80	3,89	14,53	85,47	31,07
50	50	8,23	39,02	60,98	34,71

\* Опыт проводили в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты.

Сополимеризацию с метилметакрилатом проводили при различном соотношении исходных мономеров при 70° и в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила. Глубина полимеризации составляла не более 40%. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию в них фосфора. Результаты приведены в таблице.

Из таблицы видно, что сополимер содержит значительное количество фосфорной компоненты; это свидетельствует о сравнительно высокой ее активности в реакции сополимеризации с метилметакрилатом.

Увеличение содержания фосфора в сополимерах приводит к понижению их твердости, увеличению растворимости и уменьшению горючести.

Сополимер диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК с акрилонитрилом (при содержании в исходной смеси 20 мол. % диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК) — твердый, окрашенный в коричневый цвет продукт нерастворимый в обычных органических растворителях, кроме диметилформамида.

Реакция сополимеризации диэтилового эфира  $\beta$ -КЭВФК с метилметакрилатом также привела к получению сополимера. Сополимеризацию проводили при 70° в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила до степени превращения 35 %. Из исходной смеси, состоящей из 20 мол. % диэтилового эфира  $\beta$ -КЭВФК и 80 мол. % метилметакрилата, был получен сополимер, содержащий соответственно 7,4 и 92,6 мол. % взятых в реакцию мономеров. Сополимер очищали двукратным переосаждением бензином из бензольного раствора. Он представляет собой мягкую смолу, растекающуюся при стоянии.

#### Экспериментальная часть

Полимеризация диэтилового эфира  $\alpha$ -карбметоксивинилфосфиновой кислоты ( $\alpha$ -КМВФК). В стеклянные ампулы, заполненные азотом, помещали ~2 г диэтилового эфира  $\alpha$ -КМВФК, добавляли необходимое количество инициатора и запаивали. Полимеризацию проводили в термостате; в каждом опыте в термостат загружали от 6 до 10 ампул. Через определенные промежут-

ки времени вынимали по 2 ампулы и растворяли их содержимое в бензole. Из бензольных растворов полимеры высаживали бензином и высушивали в вакууме до постоянного веса. Из двух параллельных опытов брали средние значения и строили по ним кривые, приведенные на рисунке, *a* — *e*.

## Выводы

1. Изучено влияние температуры, природы и концентрации инициатора на скорость блочной полимеризации диэтилового эфира  $\alpha$ -карбометоксивинилфосфиновой кислоты. Показано, что диэтиловый эфир  $\alpha$ -карбометоксивинилфосфиновой кислоты полимеризуется в несколько раз быстрее по сравнению с диэтиловым эфиром  $\beta$ -карбетоксивинилфосфиновой кислоты.
2. Получены и охарактеризованы полимеры диэтилового эфира  $\alpha$ -карбометоксивинилфосфиновой кислоты и сополимеры его с метилакрилатом, метилметакрилатом и акрилонитрилом.

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

Поступила в редакцию  
12 X 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, Высокомолек. соед., 6, 737, 1964.
2. J. B. Dickey, N. W. Coover, Пат. США 2559854; Chem. Abstrs., 45, 8810, 1951.
3. А. Я. Якубович, Л. З. Соборовский, Л. И. Мулер, В. С. Файермарк, Ж. общ. химии, 28, 317, 1958.
4. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, Ж. общ. химии, 26, 2014, 1956.
5. К. М. Кириллова, В. А. Кухтин, Т. М. Судакова, Докл. АН СССР, 149, 316, 1963.

## POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF $\alpha$ -AND $\beta$ -CARBAKHOXYVINYLPHOSPHINATES

*A. N. Pudovik, R. G. Kuzovleva*

### Summary

The effect of temperature and of the nature and concentration of the initiator on the block polymerization rate of diethyl  $\alpha$ -carbomethoxyvinylphosphinate has been investigated. It has been shown that diethyl  $\beta$ -carbethoxyvinylphosphinate polymerizes many times slower than the corresponding  $\alpha$ -ester. Copolymers of diethyl  $\alpha$ -carbomethoxyvinylphosphinate with methyl acrylate, methyl methacrylate and acrylonitrile have been prepared and characterized. It has been shown that diethyl  $\beta$ -carbethoxyvinylphosphinate copolymerizes with methyl methacrylate.