

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VIII

№ 3

УДК 66.095.26+678.86

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭФИРОВ
ФЕНИЛВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ *

Н. Н. Стефановская, Е. Л. Гефтер

Производные α,β -непредельных фосфиновых кислот являются перспективными мономерами для придания отностойкости и других полезных качеств пластическим массам, каучукам и другим полимерным материалам [1].

В то время как полимеризация и сополимеризация производных винилфосфиновой кислоты были изучены обстоятельно [2], соответствующие свойства производных фенилванилфосфиновой кислоты ($(C_6H_5)(CH=CH)P(O)OH$) оставались неизвестными. Разработав доступные методы синтеза этих соединений [3], мы исследовали их полимеризационную способность в целях расширения ассортимента отностойких и химически стойких компонентов для пластических масс. Объектами изучения были выбраны этиловый, аллиловый и этиленгликоловый эфиры фенилванилфосфиновой кислоты (ФВФК). Различие в строении обусловило и различные свойства этих эфиров.

Было показано, что этиловый эфир ФВФК полимеризуется очень медленно и вяло, причем образуются только низкомолекулярные продукты, растворимые в метаноле. В симметрично построенном этиленгликоловом эфире ФВФК активность двойных связей примерно одинакова. Полимер этого соединения и его сополимеры со стиролом имеют пространственное строение. Увеличение содержания фосфорсодержащего компонента в системе сопровождается уменьшением глубины полимеризации и обеднением сополимера этим компонентом (по сравнению с исходной смесью мономеров). Аллиловый эфир ФВФК имеет две двойные связи различной активности и ведет себя иначе. Хотя он полимеризуется несколько быстрее, чем этиловый эфир этой кислоты, но также образует низкомолекулярный полимер линейного строения. Исследуемый эфир сополимеризуется со стиролом менее активно, чем симметрично построенный эфир ФВФК и этиленгликоля. В ходе сополимеризации образуются сополимеры, а не смеси гомополимеров. Сополимеры имеют линейное строение и свободные двойные связи в макромолекулах, что подтверждается наличием полос поглощения 911 и $1630-1640\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре этого сополимера.

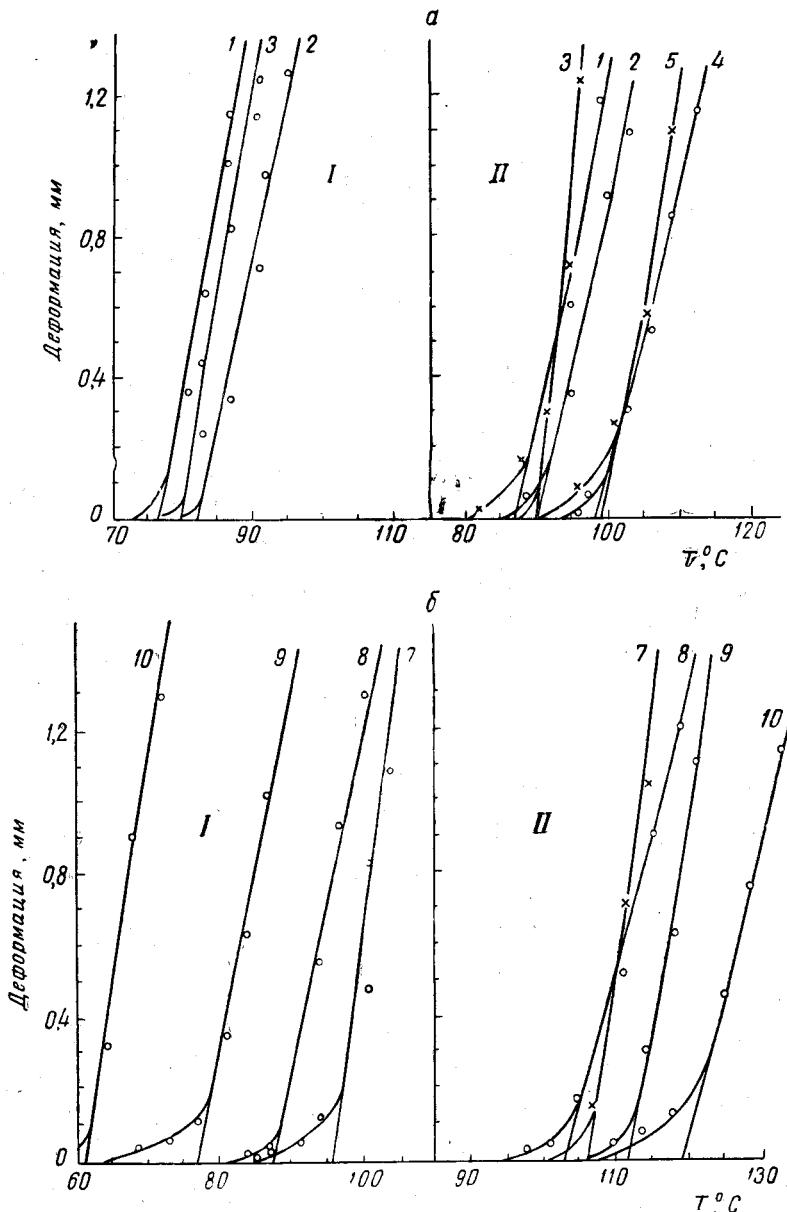
Следовательно, винильная группа (сопряженная с фосфорильной), будучи более реакционноспособной, участвует в сополимеризации и входит в основную полимерную цепь, а менее активная эфирная аллильная группа не реагирует в условиях опыта и остается в боковой цепи. Было выяснено, что сополимеры эфиров ФВФК со стиролом, содержащие больше 1% фосфора, горят только в открытом пламени, а содержащие больше 2% фосфора — лишь обугливаются.

* 12-е сообщение из серии «Взаимодействие арилдихлорфосфинов с циклическими окисями».

Экспериментальная часть

Синтезы мономеров (этилового, аллилового и этиленгликолового эфиров ФВФК) осуществляли по методам, описанным в [3].

Полимеризация и сополимеризация. Типовой опыт. Навеску мономера (или смеси мономеров) и инициатора помещали в ампулу, из которой откачивали воздух при -80° и 1 мм. Для удаления остатков воздуха, окклюдированного замерз-



Температурная зависимость деформации сополимеров: *a* — аллилово-го эфира ФВФК; *b* — этиленгликолового эфира ФВФК. *I* — Блокные сополимеры, *II* — сополимеры, отмытые метанолом.

Номера на кривых отвечают номерам опытов в таблице

шим мономером, ампулу отключали от вакуум-насоса и доводили до комнатной температуры. После оттаивания воздух выделялся в свободное пространство ампулы. Ее вновь охлаждали до -80° , выдерживали при 1 мм и запаивали в вакууме. Ампулы выдерживали определенное время в термостате, в котором поддерживали температуру с точностью $\pm 0,5^{\circ}$. Для определения глубины полимеризации непрореагировавшие

Условия и результаты сополимеризации аллилового и этиленгликолового эфиров ФВФК со стиролом

Опыт №	Мономеры		Инициатор полимеризации, г (% от смеси мономеров)		Условия полимеризации		Глубина полимеризации, %	Содержание Р в отмытом полимере (в исходной смеси), %	T_p сополимера, °C
	Эфир ФВФК, г (%)	стирол, г (%)	перекись бензоила	динитрил азотомасляной кислоты	температура, °C	время, часы			
1	Аллиловый 0,0914 (6,1)	1,4087 (93,9)	0,0147 (0,98)	—	60 80 100 120 140	56 8 8 4 4	96,96; 96,75	0,4 (0,91)	78 87
2	0,2205 (3,9)	5,4032 (96,1)	0,0498 (0,89)	—	60 80 100 120	36 12 6 4	98,91; 99,15	—	82 90
3	0,3377 (6,0)	5,2896 (0,9)	0,0508 (0,9)	—	Как в опыте 2	—	98,36; 98,51	0,32 (0,89)	80 90
4	2,2500 (25,0)	6,7488 (75,0)	0,0304 (0,33)	0,0153 (0,17)	60 80 100 120 140	60 12 8 4 2	74,36; 75,0	0,88 (3,75)	Мягкий при комнатной температуре 98,5
5	1,5038 (50,0)	1,5011 (50,0)	0,0302 (1,0)	0,0154 (0,54)	Как в опыте 4	—	47,0; 47,1	2,24 (7,5)	Очень мягкий при комнатной температуре 99,0
6	Этиленгликоловый 1,0114 (100)	—	0,0105 (1,0)	0,0052 (0,5)	60 80 100 120	20 8 6 4	70,99; 70,35	—	165
7	1,4519 (9,68)	13,5486 (90,32)	0,1471 (0,98)	—	60 80 100 120	42 8 6 4	97,88; 98,43	1,02 (1,65)	95,5 106
8	1,4569 (15,48)	7,9575 (84,52)	0,0943 (1,02)	—	Как в опыте 7	—	95,50; 95,80	1,81 (2,64)	87,5 103
9	0,7512 (25,0)	2,2550 (75,0)	0,0300 (1,0)	0,0155 (0,5)	Как в опыте 6	—	89,68; 89,67	3,05 (4,27)	77 112
10	1,5034 (50,1)	1,4984 (49,9)	0,0306 (1,02)	0,0153 (0,51)	То же	—	80,29; 79,90	5,89 (8,55)	61 119

Примечания. 1) η_{UD} сополимеров (0,5 г в 100 мл бензола, 20°) в опытах 1 и 3 составляли 0,36 и 0,38, что соответствует молекулярным весам (по формуле Штаудингера) ~ 200 000. 2) Сополимеры в опытах 1–5 растворимы в бензоле. Полимер в опыте 6 и сополимеры в опытах 7–10 набухают, но не растворяются в бензоле. 3) Сополимеры, содержащие 1–2% фосфора, горят в открытом пламени и быстро затухают при вынесении из пламени, а содержащие больше 2% фосфора — не горят, а только обугливаются.

мономеры и низкомолекулярные фракции удаляли трехкратной экстракцией 0,2 г полимера или сополимера 50 мл метанола (каждой порцией в течение суток). Затем полимер высушивали при 65° и 1 мм до постоянного веса. Температуру размягчения (T_p) полимеров (сополимеров) определяли по методу Лазуркина [4]: нагрузка 100 кг/см²; температуру повышали со скоростью 1 град/мин (см. рисунок, а и б).

Полимеризацию этилового эфира ФВФК а) 0,9995 г эфира в присутствии 0,0201 г перекиси бензоила (2% от веса эфира) последовательно нагревали:

при 60° — 72 часа и при 80° — 3 месяца. Получили низкомолекулярный полимер, который не удавалось осадить метанолом.

б) Повторение опыта с 1,0013 г эфира, 0,0294 г перекиси бензоила и 0,0010 г динитрила азоизомасляной кислоты (соответственно 2,94 и 0,1% от веса эфира) дало такие же результаты.

Полимеризация аллилового эфира ФВФК. 0,9956 г эфира в присутствии смеси 0,0116 г перекиси бензоила и 0,0054 г динитрила азоизомасляной кислоты (соответственно 1,16 и 0,54% от веса эфира) нагревали при 60° в течение 100 час. Получали желтоватую вязкую жидкость, растворимую в бензоле, из которой удавалось осадить полимер только при помощи водно-метанольного раствора хлористого натрия. Глубина полимеризации 9,8%. Другие данные о полимеризационных свойствах изучаемых эфиров приведены в таблице.

Выводы

1. Исследована полимеризационная способность этилового, аллилового и этиленгликолового эфиров фенилвинилфосфиновой кислоты. Показано, что винильная группа, сопряженная с фосфорильной, является более реакционноспособной в условиях опытов, чем эфирная аллильная группа.

2. Исследована температурная зависимость деформации сopolимеров аллилового и этиленгликолового эфиров фенилвинилфосфиновой кислоты со стиролом.

3. Сopolимеры, содержащие 1—2% фосфора, горят в открытом пламени и затухают при вынесении из него, а содержащие более 2% фосфора, не горят, а лишь обугливаются.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
5 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфороганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, 1960; Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник, Успехи химии, 31, 285, 1962.
2. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1947, 233; Г. С. Колесников и др., Высокомолек. соед., 1, 367, 641, 1959; 2, 1432, 1960; 3, 459, 1961; 4, 448, 1385, 1962; 6, 615, 1964; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2028; В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1962, № 4, 6; 1964, № 6, 6; С. Л. Argus, R. J. S. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607; R. M. Pike, R. A. Cohen, J. Polymer Sci., 44, 631, 1960; G. Koch et al., пат. ФРГ, 1125658; Chem. Abstrs., 57, 2435, 1962.
3. Е. Л. Гефтер, И. А. Рогачева, Ж. общей химии, 31, 955, 1961; 36, 79, 1966.
4. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, М., 1954.

STUDYING OF POLYMERIZABILITY OF ESTERS OF PHENYLVINYLPHOSPHINIC ACID

N. N. Stefanovskaya, E. L. Gefter

Summary

It was studied the polymerizability of ethyl, allyl and ethyleneglycol esters of phenylvinylphosphinic acid. Vinyl group conjugated with phosphoryl group is polymerized much easier than allyl ester group under the explored conditions. It was studied the temperature dependence of deformation of copolymers of allyl and ethyleneglycol esters of phenylvinylphosphinic acid with styrene.