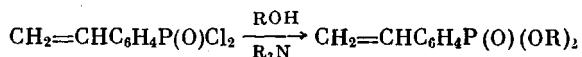


СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛНЫХ ЭФИРОВ СТИРИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак,
Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник**

Ранее нами был описан синтез дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты (смеси изомеров) [1]. Настоящая работа посвящена получению и полимеризации эфиров стирилфосфоновой кислоты. Изучена также полимеризация дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты.

Эфиры стирилфосфоновой кислоты синтезированы алкоголизом ее дихлорангидрида в присутствии триэтиламина *



Указанные вещества очищены перегонкой в глубоком вакууме. В случае диметилового и диэтилового эфиров в качестве метода очистки можно использовать также перекристаллизацию при низких температурах из эфира, причем преимущественно выделяется, по-видимому, *пара*-изомер. Молекулярные рефракции полученных соединений имеют высокие экзальтации (в среднем $2,20 \pm 0,20$), что согласуется с экзальтацией дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты [1].

Все синтезированные эфиры хорошо полимеризуются и сополимеризуются с различными мономерами, причем гомополимеры не растворяются в большом числе исследованных нами растворителей и их смесей. Однако полистирилфосфоновая кислота, полученная гидролизом гомополимеров концентрированной соляной кислотой, растворима в диметилформамиде и щелочах.

Полимеры и сополимеры эфиров стирилфосфоновой кислоты даже при содержании фосфора 10—14% горят, но затухают при вынесении из пламени. Эластичные пленки, полученные сополимеризацией дигидрилового эфира стирилфосфоновой кислоты со стиролом и дивинилбензолом при соотношении 63 : 32 : 5 (3% перекиси бензоила, 50°, 5 час.), показывают $\sigma_{\text{разр}} = 220 \text{ кГ/см}^2$ при толщине 200 μm . После омыления в кислой среде пленки теряют эластичность.

Дигидриловый эфир сополимеризуется также с винилацетатом. После экстракции гомополимера винилацетата остается гелеобразный нерастворимый сополимер, содержащий 9,5% фосфора, т. е. 73,8 мол. % бутилового эфира стирилфосфоновой кислоты при содержании последнего в исходной смеси — 22,5 мол. %. Экстракция хлороформом дает 50% растворимых продуктов.

Полимер дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты очень плохо растворим в большинстве органических растворителей и достигнуть полного растворения его не удалось. Наилучшими растворителями низкомолекулярной фракции является хлороформ и тетрахлорэтilen. После гидролиза водой полимер растворяется в 5—10%-ной щелочи и сильно полярных растворителях — диметилформамиде и диметилсульфоксида.

* Попытки дегидрохлорирования диэтилового эфира хлорэтилфенилфосфоновой кислоты различными основаниями не дали положительных результатов, что связано, вероятно, с преимущественным протеканием реакции замещения и трудностью дегидрохлорирования *α*-хлорэтильных производных, которые, как было показано [1], образуются в основном при хлорировании боковой цепи.

При сополимеризации дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты со стиролом содержание фосфорсодержащего компонента в сополимере составляло 84,0; 76,3; 55,5% при содержании того же компонента в исходной мономерной смеси 90, 80, 60 мол.%, соответственно. Содержание экстрагируемого гомополимера стирола не превышало 1—2%. Сополимер с метилметакрилатом при мольном соотношении 1:1 показал содержание фосфорного компонента 49,8% и около 8% гомополимера метилметакрилата.

Стирилфосфоновая кислота, полученная гидролизом ее хлорангидрида, хорошо сополимеризуется в водной суспензии и с 2-винилипирдином; полученный полиамфолит содержит 54,3 мол.% фосфорного компонента (в исходной смеси 50%) и показывает СОЕ по NaOH 2,4 мг-экв/г и по HCl — 1,1 мг-экв/г.

Для исследования способности синтезированных мономеров к полимеризации был использован бромометрический и рефрактометрический методы. Скорость расхода мономера определяли бромометрически с точностью $\pm 0,2$ единицы бромного числа, а длительность индукционного периода — рефрактометрически. Изменение n_D^{20} , рассчитанное для 100%-ной конверсии, при полимеризации диэтилового эфира стирилфосфоновой кислоты составит $0,0330 \pm 0,0010$. Зависимость скорости полимеризации от времени имеет линейный характер до степени превращения 50—60%, после чего скорость понижается; эффект ускорения полимеризации при гелеобразовании не наблюдался. Перекись бензоила (ПБ) является более эффективным инициатором, чем динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Таблица 2

Значения констант скорости расхода мономера в реакции полимеризации при инициировании 1 мол. % ПБ при 60°

Мономер	$k_m \cdot 10^3, *$ $\text{л}^{1/2}/\text{моля}^{1/2}\text{сек}$	Лите-ратура
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	47,3	[2]
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$	365 ± 30 $350 \pm 38 **$	
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{POCl}_2$	212 ± 16	[3]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	223	

* Данные, полученные в присутствии кислорода воздуха.

** Инициирование 1 мол. % ДАК.

диэтиловый эфир стирилфосфоновой кислоты. В табл. 2 приведены мономера в процессе полимеризации при инициировании ПБ и ДАК. Диэтиловый эфир стирилфосфоновой кислоты превосходит по значениям констант скорости полимеризации стирол, метилметакрилат, дихлорангидрид стирилфосфоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир стирилфосфоновой кислоты. Раствор 15,06 г свежеперегнанного дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты (смесь изомеров) в 15 мл абсолютного эфира прибавляют по каплям при температуре от -10 до 0° к 6,36 г абсолютного спирта и 13,90 г сухого триэтиламина в 100 мл абсолютного эфира. Смесь перемешивают 3 часа при 20° и оставляют на ночь. Осадок отделяют эфиrom, фильтрат встряхивают с водой и высушивают безводным сульфатом натрия. Эфир удаляют в вакууме, получают 13,00 г неочищенного диэтилового эфира стирилфосфоновой кислоты. 7,0 г полученного продукта перегоняют в глубоком вакууме с кипятильником из стеклянной ваты в присутствии ингибитора (антрацен — антра-

Таблица 1
Время индукционного периода и время гелеобразования при полимеризации мономеров $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{P(O)(OR)}_2$ (1 мол. % ПБ)

R	Темпе- ратура, $^\circ\text{C}$	Время, мин.	
		гелеобра- зования	индуци- онного периода
Cl	70	—	5
	60	40	5
	50	179	—
OC_2H_5	70	16	4
	60	22	5
	50	55	15

хинон). Получают 5,6 г вещества, т. кип. 57–58° / 0,05 мм (температура бани 113–120°).

Диэтиловый эфир стирилфосфоновой кислоты может быть очищен также перекристаллизацией из эфира при низкой температуре, однако очистка сопровождается большими потерями.

Аналогично синтезируют другие эфиры стирилфосфоновой кислоты.

Анализ содержания непредельных соединений проводили по методике Кауфмана [4] (время исчезнования бромирования 1 час). Среднее отклонение величин бромного числа в серии составляло не более $\pm 0,2$ единиц бромного числа.

Синтезированные диэфиры стирилфосфоновой кислоты обладали следующими физико-химическими показателями.

Диметиловый эфир — т. кип. 52–53,5° / 8·10⁻⁴ мм (со стеклянной ватой в качестве кипятильника), n_D^{20} 1,5415, d_4^{20} 1,1587. Найдено, %: С 55,3*; Н 6,1; Р 14,4; бромное число 71,8; MR_D 57,21; выход 75,3%. $C_{10}H_{13}O_3P$. Вычислено, %: С 55,5; Н 6,1; Р 14,6; бромное число 71,5; MR_D 55,18.

Диэтиловый эфир — т. кип. 47,5–48° / 2,6·10⁻⁵ мм, n_D^{20} 1,5258, d_4^{20} 1,093. Найдено, %: С 60,1; Н 7,2; Р 12,9; бромное число 66,4; MR_D 66,51. $C_{12}H_{17}O_3P$. Вычислено, %: С 60,1; Н 7,1; Р 12,7; бромное число 66,4; MR_D 64,4.

При перегонке с микрокапилляром т. кип. 57–58° / 5·10⁻³ мм, n_D^{20} 1,5213, d_4^{20} 1,0915, выход 90,2%. При низкотемпературной перекристаллизации из серного эфира т. пл. 21–22°, n_D^{20} 1,5253, d_4^{20} 1,0666.

Диизопропиловый эфир — т. кип. 83–84° / 6,5·10⁻⁵ мм, n_D^{20} 1,5222, d_4^{20} 1,0794. Найдено, %: С 62,4; Н 7,5; Р 12,0; бромное число 59,2; MR_D 75,83, выход 86,2%. $C_{14}H_{21}\cdot O_3P$. Вычислено, %: С 62,7; Н 7,8; Р 11,6; бромное число 59,4, MR_D 73,66.

Дибутиловый эфир — т. кип. 125° / 3,5·10⁻³ мм (с микрокапилляром), n_D^{20} 1,4515, d_4^{20} 1,0617. Найдено, %: С 65,0; Н 8,4; Р 10,1; бромное число 53,4; MR_D 83,07, выход 61,0%. $C_{16}H_{25}O_3P$. Вычислено: С 64,8; Н 8,4; Р 10,4; бромное число 53,8; MR_D 82,9.

Выводы

1. Синтезированы полные эфиры стирилфосфоновой кислоты реакцией дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты со спиртами в присутствии триэтиламина.

2. Исследована сравнительная активность полных эфиров и дихлорангидрида стирилфосфоновой кислоты в реакции радикальной гомополимеризации.

3. Получены сополимеры производных стирилфосфоновой кислоты со стиролом, метилметакрилатом и другими мономерами.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
21 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Даванков, М. И. Кабачник, В. В. Коршак, Ю. А. Лейкин, Р. Ф. Оховецкер, Е. Н. Цветков, Ж. общ. химии, 37, 1605, 1967.
2. R. H. Boundy, R. F. Bauer, Styrene, Reinhold, N. Y., 1952, p. 52.
3. К. Бемфорд, А. Дженинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 32.
4. G. Hoffman, Analyt. Chem., 20, 679, 1948.

УДК 541.64:678.66

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ 1,4-бис-(β -оксиэтокси) ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛА

**Б. Ф. Маличенко, Н. А. Комарова, Ю. Ю. Керча,
Р. Л. Савченко**

Физико-химические свойства алифатических фторсодержащих полиуретанов в значительной степени зависят от того, в какой из составляющих находятся атомы фтора. Высокую термостабильность имеют те полиуретаны, у которых атомы фтора введены в диизоцианатную составляющую, а введение атомов фтора в диольное звено приводит к понижению температуры плавления полиуретанов [1]. Высокой термостабильностью отличаются также полиуретаны, синтезированные на основе тетра-

* Здесь и далее приведены данные элементарного анализа, усредненные по двум определениям.