

меняется растворителем и возможностью изменения химического строения дифенола в щелочной среде.

2. Рассчитаны константы сополиконденсации ряда пар дифенолов, охарактеризованы их относительные реакционные способности при поликонденсации с фосгеном.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
6 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Г. Л. Слонимский, Основы химии высокомолекулярных соединений, изд-во «Химия», 1967.
2. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, Изд-во АН СССР, 1967.
3. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., А9, 684, 1967.
4. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сальман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., А9, 1989, 1967.
5. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, В. А. Байрамов, Высокомолек. соед., А9, 2702, 1967.
6. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Т. Г. Кричевская, Высокомолек. соед., А10, 96, 1968.
7. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А10, 102, 1968.
8. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, С. И. Кузина, Высокомолек. соед., А10, 252, 1968.
9. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, В. Г. Гладышев, Высокомолек. соед., А12, 1424, 1970.
10. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Сальман Тахир Сальман, Авт. свид. 203890, Бюлл. изобретений, 1967, № 21.
11. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев и др., Авт. свид. 223319, Бюлл. изобретений, 1968, № 24.
12. А. К. Микитаев, Диссертация, 1968.
13. Хуан Мин Чжи, Диссертация, 1962.
14. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.

УДК 66.095.26:678(746+86)-13

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ 2-МЕТИЛБУТАДИЕН-1,3-ФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ

*Л. Н. Машлякесский, К. А. Макаров, И. С. Охрименко,
А. Ф. Николаев*

При исследовании винилфосфонатов Аркус и Метьюс нашли, что относительные активности диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и стирола при их сополимеризации равны соответственно $r_1 = 0$ и $r_2 = 3,25$ [1], т. е. мономер стирола более активно реагирует с обоими типами радикалов растущей цепи, чем диэтилвинилфосфонат, в то время как растущая цепь, оканчивающаяся фосфонатным радикалом, реагирует только со стиролом.

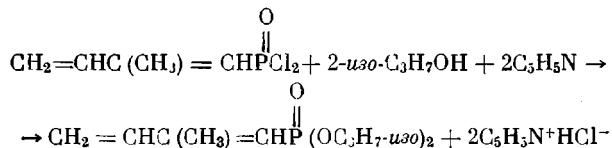
Колесниковым с сотр. также было установлено, что активности различных эфиров винилфосфоновой кислоты при сополимеризации со стиролом, как правило, равны нулю или весьма невелики [2]. Подобные результаты

были получены и при сополимеризации алкенилфосфонатов с метакриловой кислотой [3].

Можно было ожидать, что эфиры фосфоновых кислот с сопряженной диеновой группировкой при атоме фосфора будут значительно более реакционноспособны. Целью настоящей работы является синтез и определение констант сополимеризации со стиролом эфиров фосфоновых кислот — диметил-2-метилбутадиен-1,3-фосфоната (ММБФ) и дизопропил-2-метилбутадиен-1,3-фосфоната (ИМБФ).

Экспериментальная часть

ММБФ и неописанный ранее ИМБФ были получены взаимодействием хлорангидрида 2-метилбутадиен-1,3-фосфоновой кислоты [4] с абсолютными спиртами в серном эфире:



и имели следующие константы: ММБФ — т. кип. 93—94°/3 мм, n_D^{20} 1,4870; по литературным данным [5], т. кип. 95—96°/3 мм, n_D^{20} 1,4868, d_4^{20} 1,1015; ИМБФ — т. кип. 93—94°/2 мм, n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,9900, MR_D = 66,15, вычислено MR = 63,13. Найдено, %: С 56,70, 56,75; Н 9,08, 9,21; Р 13,11, 13,25. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено, %: С 56,87; Н 9,11; Р 13,33.

Стирол тщательно промывали 10%-ным раствором едкого натра, водой, сушили и перегоняли в вакууме; т. кип. 52—53°/50 мм, n_D^{20} 1,5470.

Сополимеризацию проводили в блоке в стеклянных ампулах в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК, 0,5% от суммарной загрузки мономеров) при $75 \pm 0,1^\circ$ в атмосфере аргона. Сополимер выделяли осаждением из раствора в метиленхлориде серным эфиром и сушили при 40° в вакууме до постоянного веса.

Степень превращения определяли гравиметрическим методом. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию фосфора и углерода и степени конверсии. Для расчета констант сополимеризации использовали средний состав, определенный по фосфору и углероду.

Результаты и их обсуждение

Величины констант сополимеризации r_1 и r_2 , рассчитанные по интегральному уравнению Майо и Льюиса [6] при степени конверсии более 30%, приведены в таблице. Значения Q_1 и e_1 получены по методу Алфрея и Прайса при использовании соответствующих значений для стирола ($Q_2 = 1$, $e_2 = -0,8$ [7]).

Результаты сополимеризации dialkyl-1,3-dienfosphonatov (M_1) со стиролом (M_2)

Мономер M_1	r_1	r_2	$1/r_2$	e_1	Q_1
ММБФ	$1,14 \pm 0,10$	$0,40 \pm 0,02$	2,50	0,085	1,23
ИМБФ	$1,28 \pm 0,11$	$0,67 \pm 0,03$	1,49	-0,403	1,09

Из таблицы видно, что полимерная цепь, оканчивающаяся фосфородержащим радикалом, независимо от характера алcoxильной группы, реагирует в 1,14 и соответственно 1,28 раза чаще с 1,3-диенфосфонатом, чем со стиролом (r_1), так же как и константа скорости присоединения 1,3-диенфосфоната к полистирольному радикалу в 2,5 и 1,5 раза больше, чем стирола ($1/r_2$).

Следовательно, замена винильной группировки при атоме четырехкоординированного фосфора 1,3-диеновой меняет соотношение активностей

фосфоната и стирола на противоположное. Образующийся сополимер всегда будет обогащен ММБФ или ИМБФ.

Несколько большая удельная активность ММБФ по сравнению с ИМБФ возможно обусловлена стерическим эффектом изопропильных групп. Повидимому, роль стерических затруднений при полимеризации ненасыщенных соединений фосфора более существенна, чем у углеродных аналогов, что, в частности, объясняет весьма низкую полимеризационную способность винилфосфиноксидов [8]. Увеличение активности мономера с уменьшением размера заместителя у атома фосфора наблюдалось и при полимеризации диаллиловых эфиров алкилфосфоновых кислот [9, 10]. Необходимо, однако, отметить аномальное повышение полимеризационной способности диалкильвинилфосфонатов с увеличением длины углеродной цепи алкильного радикала [11].

При оценке полярного влияния метила и изопропила кроме индуктивных эффектов не следует исключать и возможность участия метильной группы в гиперконъюгации с 3d-орбиталами фосфора [12]. Будут ли заметно сказываться подобные взаимодействия на полимеризационной способности 1,3-диенфосфонатов — пока неясно. Тем не менее, уменьшение значения $1/r_2$ в случае ИМБФ по сравнению с ММБФ показывает, что введение более разветвленных *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ -групп понижает активность 1,3-диенового мономера при взаимодействии с радикалом стирола. Аналогично, если допустить, что величина $k_{11}(\text{ММБФ}) > k_{11}(\text{ИМБФ})$, как и у винилфосфонатов [11], тогда некоторое уменьшение r_1 для ММБФ может быть вызвано только более существенным возрастанием скорости реакции мономера стирола с радикалом ММБФ (k_{12}), содержащим менее объемистые CH_3O -группы.

Выводы

1. Определены константы сополимеризации диметил-2-метилбутадиен-1,3-фосфоната и дизопропил-2-метилбутадиен-1,3-фосфоната со стиролом.

2. Установлено, что введение сопряженной диеновой группировки к атому фосфора меняет соотношение активностей фосфоната и стирола на противоположное по сравнению с диаллиловыми эфирами алкенилфосфоновых кислот.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
7 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Arkus, R. I. S. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607.
2. Г. С. Колосников, Е. Ф. Родионова, И. Г. Сафаралиева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2028.
3. О. А. Исхаков, Е. В. Кузнецов, Г. М. Елисеева, Высокомолек. соед., **Б10**, 32, 1968.
4. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, **35**, 1577, 1965.
5. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 927.
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
7. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
8. В. А. Цетлин, Т. Я. Медведь, С. Р. Рафиков, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., **3**, 1117, 1961.
9. A. D. F. Toy, R. S. Coorey, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2191, 1954.
10. Г. Х. Камай, В. А. Кухтин, Докл. АН СССР, **89**, 309, 1953.
11. Г. С. Колосников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., **1**, 641, 1959.
12. О. Брайн, Токсичные эфиры кислот фосфора, изд-во «Мир», 1964, стр. 519.