

УДК 541.64:547.241

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИ- α -АЛКЕНИЛФОСФОНАТЫ
И ФОСФОНАМИДЫ

*Я. А. Левин, И. П. Гозман, Л. Х. Газизова,
Я. И. Христофорова, Т. А. Ягфарова, В. А. Былъев,
Б. Е. Иванов*

Полимеризация эфиров и амидов винил- и изопропенилфосфоновой кислот под действием реагента Гриньяра приводит к полимерам с высокой характеристической вязкостью. Рассмотрено влияние строения мономера, температуры и природы растворителя на стадии роста, передачи и реинициирования цепи. Существенное влияние на термомеханические свойства и поведение образующихся полимеров при термоокислительной деструкции оказывает образование межмолекулярных связей Р—О—Р.

Радикальная полимеризация не дает возможности получать линейные высокомолекулярные поливинилфосфонаты [1, 2]. Поэтому несомненный интерес представляет наблюдение Цуда и Ямасита [3], установивших, что диэтилванилфосфонат под действием реагента Гриньяра или натрийнафталина превращается в полимер высокого молекулярного веса. Подобные же сведения содержатся в патенте [4]. Относительно высокомолекулярные продукты были получены при анионной полимеризации винилфосфиноксидов [5, 6]. Из этого следует, что изменение природы активного центра с радикального на анионный в определенных условиях помогает уменьшить высокие скорости передачи цепи при полимеризации винилфосфонатов и обойти основную трудность в синтезе высокомолекулярных фосфорорганических полимеров (ФОП).

Для оценки препаративных возможностей синтеза линейных ФОП высокого молекулярного веса на основе производных α -непредельных фосфоновых кислот методом анионной полимеризации, получения предварительной информации о факторах, влияющих на этот процесс, и о свойствах ФОП большого молекулярного веса мы исследовали анионную полимеризацию ряда эфиров и амидов α -алкенилфосфоновых кислот: диметилового (ДМВФ), диэтилового (ДЭВФ) и ди- β , β' -хлорэтилового (ДХВФ) эфиров винилфосфоновой кислоты, диметилового (ДМИФ), диэтилового (ДЭИФ) и дигутилового (ДБИФ) эфиров изопропенилфосфоновой кислоты, а также тетраметилдиамидов винил-(ТМДВФ) и изопропенилфосфоновой (ТМДИФ) кислот и дипиперидида винилфосфоновой кислоты (ДПВФ).

Экспериментальная часть

Мономеры. ДМВФ и ДЭВФ получены согласно [7] из дихлорангидрида винилфосфоновой кислоты [8] и соответствующего спирта в присутствии триэтиламина. Так же синтезированы ДМИФ, ДЭИФ и ДБИФ из дихлорангидрида изопропенилфосфоновой кислоты [9]; ТМДВФ, ТМДИФ и ДПВФ получены аналогично [7]. Для полного удаления примесей солянокислых солей бензольные растворы амидов промывали водой. ДХВФ синтезирован по методу [10]. Вновь полученные мономеры идентифицировали по данным элементного анализа, M_R и ИК-спектров; константы и данные их анализа приведены в табл. 1. Константы мономеров, описанных ранее, совпадали с литературными. Все использованные мономеры очищали фракциониро-

Таблица 1
Исходные мономеры

Мономер	Т. кип. °С/тор	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Найдено, %				Вычислено, %				Выхол., %
				найдено	вычисле-но	C	H	P	N	C	H	P	N	
ДМИФ	72—73/9	1,4340	1,1018	35,48	35,69	39,67	7,38	19,82	—	40,00	7,39	20,63	—	60
ДЭИФ	84—86/10	1,4317	1,0348	44,63	44,93	46,60	8,64	17,66	—	47,19	8,49	17,38	—	83
ДБИФ	130—132/11	1,4385	0,9703	63,46	63,40	56,53	9,91	13,43	—	56,40	9,90	13,22	—	89
ТМДИФ	62—64/0,02	1,4750	1,0156	48,87	48,86	47,28	9,94	17,49	15,93	47,72	9,85	17,58	15,90	88
ДПВФ	103/0,02	1,5110	1,0738	67,56	67,55	—	—	12,78	11,73	—	—	12,78	11,57	42

ванием в вакууме, хранили в атмосфере аргона, непосредственно перед полимеризацией снова перегоняли; содержание основного вещества по данным ГЖХ составляло не менее 99,8%; хлоргидратов — менее 0,01%.

Инициатор. Использовали толуольный раствор магнийорганического инициатора Ватанабе [3], действующим началом которого, согласно [11], являются карбанионодонорные комплексы состава $(C_2H_5)_3Mg_2Br$; концентрация магния 18—21 мг/мл (титрование соляной кислотой). Инициатор получали и хранили в атмосфере аргона в колбе, снабженной приспособлением с самозатягивающейся силиконовой прокладкой для отбора раствора при помощи шприца.

Растворители и очищали и хранили в атмосфере аргона; толул, кроме того, перегоняли над $LiAlH_4$.

Полимеризация. Использовали аргоно-шприцевую технику, корректность которой (в прегративном смысле) контролировали по «живучести» натрийбифенила и полистиролнатрия. Процесс проводили в запираемом кранами U-образном реакторе. 3—5 г мономера переносили цельностеклянным шприцом в токе аргона в широкое (диаметр 25 мм) колено реактора, таким же способом добавляли при необходимости растворитель. Перемешивание осуществляли посредством барботирования аргона через капилляр. Реактор помещали в сосуд Дьюара и охлаждали смесью ацетон — жидкий азот. Инициатор вводили порциями по 0,2—0,5 мл с интервалами в 1—2 часа (всего 0,5—2,0 мл) до тех пор, пока не достигалось визуальное увеличение вязкости системы и заметное тепловыделение. Реакционную массу оставляли в охладительной смеси в течение 12—16 час.; температура поднималась примерно до 0°. Содержимое реактора к этому времени представляло собой очень вязкую массу или блок.

Полимер растворяли в метаноле; растворение происходило медленно, сопровождалось набуханием и длилось иногда около 1 суток. Полимеры очищали двух — трехкратным переосаждением в серный эфир из метанола, промывали эфиrom и сушили до постоянного веса в пистолете Фишера над P_2O_5 при 56° и давлении 0,02 тор.

Иследование полимеров. Измерение вязкости растворов полимеров в метаноле проводили в вискозиметре типа Уббелоде при 25°.

Запись термомеханических кривых (ТМК) проводили на автоматической регистрирующей установке [9] в режиме постоянного (нагрузка 3,2 кГ/см²) и периодического нагружений (нагрузки 7,04 и 0,64 кГ/см², чередующиеся каждые 2 мин.). Скорость нагревания 2 град/мин. Образцы готовили методом горячего прессования.

Термостабильность полимеров исследовали на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 4,5 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Полимеризация. Как и при анионной полимеризации большинства других полярных мономеров [13], наличие второго электрофильного центра — атома фосфора, конкурирующего с β-углеродным атомом непредельной группировки при атаке карбаниона

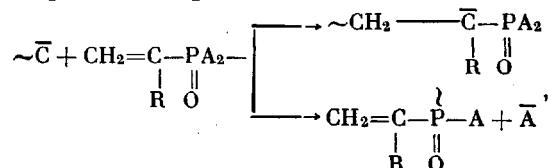


Таблица 2

Условия полимеризации и характеристики полученных полимеров

Исходный мономер	Условия полимеризации		Найдено, %		Содержание основного вещества, %	$[\eta]^{**}$, д.е./с	Выход ** полимера, %
	T нач	растворитель *	P	N			
ДМВФ	--85	—	20,11 20,05	—	88	0,28	57
ДЭВФ	--80	—	16,54 16,30	—	87	0,47	10
	--85	Толуол (1 : 4)	16,14 15,93	—	85	0,77	40
	--50	—	12,79 13,09	26,08*** 25,95	91	0,02	60
ДХВФ	--30	Гексаметапол (1 : 2)	11,71 11,89	28,00*** 28,07	90	0,05	68
ДМИФ	--65	—	19,50 19,80	—	95	0,25	52
ДЭИФ	--85	—	14,28 14,09	—	80	0,94	46
ДБИФ	--85	—	12,98 12,98	—	98	0,41	60
ТМДВФ	--55	—	17,15 17,20	15,49 15,67	90	0,20	48
	--10	Толуол (1 : 8)	15,95 15,43	14,93 14,85	82	0,21	72
	--10	Гексаметапол (1 : 5)	14,84 15,09	14,61 14,67	82	0,34	80
ТМДИФ	--5	—	15,43 15,70	12,13 12,47	83	0,11	46
ДПВФ	--26	—	9,19 9,15	7,33 7,60	67	0,05	34

* В скобках — объемное отношение мономер : растворитель. ** Вычислены с учетом содержания основного вещества, определенного из аналитических данных. *** Cl.

делало необходимым проведение процесса при достаточно низкой температуре. Естественной нижней границей температуры служила температура замерзания реакционной массы.

В случае всех изопропенилфосфонатов при полимеризации наблюдалось не исчезающее в инертной атмосфере темно-фиолетовое окрашивание, возможно, связанное с «живущим» полизопренилфосфонатным анионом. Фиолетовая окраска при нагревании до температур около 0° переходит в буроватую. Этот цвет имеют и полимеризующиеся винилфосфонаты. При добавлении метанола бурый цвет переходит в слегка желтоватый.

Анионная полимеризация в случае большинства изученных производных α -алкенилфосфоновых кислот (табл. 2) приводит к полимерам со значительно большим значением $[\eta]$ по сравнению с продуктами радикальной полимеризации [14, 15]. Характеристические вязкости полимеров, полученных из диэфиров, выше, чем из диамидов. Полимеризация ТМДВФ в растворе в толуоле привела к существенному увеличению выхода, но не $[\eta]$; по мере протекания процесса полимер выпадал из раствора. В то же время применение для полимеризации ТМДВФ в качестве растворителя гексаметилтриамида фосфорной кислоты при --40° дало высокий выход полимера с повышенной вязкостью. При этом полимеризация протекала гомогенно.

Более электроотрицательная диалкилфосфоногруппа — $P(O)(OR)_2$ сильнее активирует двойную связь в отношении атаки анионным или анионидным центром на стадиях инициирования и роста, чем ее амидный аналог — $P(O)(NR_2)_2$. Следствием этого являются более низкие скорости

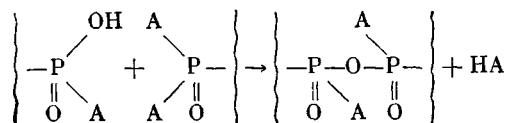
полимеризации амидов, чем эфиров (требуются более высокие температуры). Влияние стерического фактора на стадии роста здесь менее вероятно, так как изопропенильные производные полимеризуются в целом не хуже винильных. В то же время фосфонамиды менее чувствительны к анионоидной атаке по атому фосфора (меньший положительный заряд на фосфоре и большая нуклеофильность уходящего диалкиламида-аниона, по сравнению с алcoxсильным). Это позволяет получать продукты с довольно большой вязкостью даже при относительно высоких температурах. Большая нуклеофильность отходящей при передаче цепи группы и большая температура процесса обеспечивают, очевидно, более эффективную регенерацию цепи после актов передачи. Наконец, при атаке на фосфор возможно стерическое влияние заместителей при азоте, что видно, например, по тому, что поли-ДПВФ отличается пониженным молекулярным весом при обычном выходе (повышенная скорость атаки на фосфор при нормальной скорости реинициирования).

Пониженный молекулярный вес поли-ДХВФ может быть объяснен высокой температурой полимеризации, повышенной электрофильтностью фосфора (влияние электроотрицательной хлорэтильной группы) и, возможно, конкурентным отщеплением HCl от этой группы.

Гексаметилфосфортриамид, сольватируя только катион, обычно увеличивает скорость всех нуклеофильных реакций: в нашем случае это влияние больше сказалось на скорости роста цепи, чем на атаке по атому фосфора, что следует из повышенного значения $[\eta]$ полимера, полученного из ТМДВФ.

Свойства полимеров. Все синтезированные по анионному механизму полимеры, в противоположность продуктам радикальной полимеризации тех же мономеров [14, 15], представляют собой бесцветные или слегка желтоватые порошки. Они хорошо растворяются в полярных растворителях (вода, метанол, гексаметилфосфортриамид) и плохо растворяются в неполярных. Поли-ДЭВФ и другие полифосфонаты образуют из растворов прочные пленки, в смеси с органическими добавками типа пластификаторов — пластические массы. Все описанные здесь полимеры способны прессоваться в однородные, почти бесцветные и прозрачные блоки.

Однако ФОП рассматриваемого типа обладают и рядом особенностей. Главнейшая из них — способность благодаря своей полярности поглощать и прочно удерживать в глубоком вакууме метанол, воду и тому подобные вещества. Даже после сушки до постоянного веса в условиях, описанных в экспериментальной части, в полимерах остается до 10% метанола. Дополнительная сушка в тех же условиях в течение десятков часов не приводит к потере веса и повышению содержания фосфора. Использование более высоких температур дает возможность получить 100%-ный полимер, но ценой потери его растворимости. Сшивка, возможно, осуществляется за счет процессов типа



Кислотные группы могли образоваться за счет гидролиза следами воды или отщепления олефина от алcoxигрупп. Благодаря большому молекулярному весу даже очень редкие акты такого рода способны привести к сшиванию больших молекул.

На рис. 1 представлены примеры термомеханических кривых блоков, отпрессованных из полученных полимеров. Размягчение полифосфонатов наступает примерно при 50°, далее наблюдается постепенное нарастание деформации, включающей, очевидно, элемент высокой эластичности вплоть до образования горизонтальных площадок на ТМК. Кривые с переменным нагружением (рис. 1, в) показывают, что в условиях съемки ТМК этот

элемент присутствует до температур немногим более 100° , далее следует уменьшение амплитуды высокоэластических деформаций вплоть до полного ожесточения, вероятно, по схеме, описанной выше. Температура начала деструктивного течения — 220 — 250° . Однако через 20 — 40° пенетрация, не превышающая обычно 20% , прекращается, и образующийся пек до 400° не деформируется. Он представляет собой достаточно прочный углистый блок, обогащенный фосфором и показывающий узкий синглет в спектре ЭПР. ТМК поли-ТМДВФ характеризуется постепенным и очень

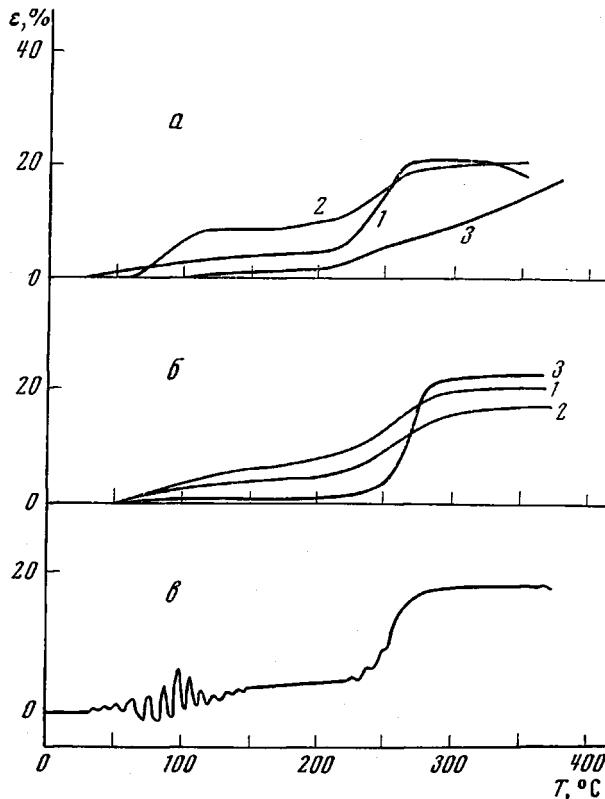


Рис. 1. ТМК при постоянном (а, б) и переменном (в) нагружении:

а: 1 — поли-ДЭВФ; 2 — поли-ДХВФ; 3 — поли-ТМДВФ; б: 1 — поли-ДМИФ; 2 — поли-ДЭИФ; 3 — поли-ДБИФ; в: поли-ДХВФ

медленным нарастанием деформации при температурах ниже 200° (рис. 1, а). Обычно это характерно для жесткоцепных полимеров. Несомненно, что фосфонамидные группы с более резко выраженной, чем в фосфоновой группе, асимметрией заряда должны при прочих равных условиях обеспечивать более сильные межцепочные взаимодействия, что, вероятно, и приводит к наблюдаемой жесткости полифосфонамида.

На рис. 2 представлены результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа двух из полученных полимеров. Потери веса поли-ДЭВФ начинаются примерно при 200° , проходят в два этапа, первый из которых (200 — 270°) экзотермичен, что характерно для эффектов окисления, второй (270 — 300°) — эндотермичен, что, вероятно, связано с преобладанием процессов разрыва связей. В области от 300 до 500° весовые потери очень незначительны, вес остатка в этой температурной области составляет 40 — 45% от исходного. Сильный экзотермический эффект около 460° сопровождается 3 — $5\%-ной$ потерей веса. Очевидно, при температурах $\sim 300^\circ$ происходит формирование очень плотной простран-

ственной сетки, возможно, связанное с ангидридиацией первоначально образующейся в результате отщепления этилена поливинилфосфоновой кислоты; начальные стадии этого процесса вызывают уже упоминавшуюся потерю растворимости при жесткой сушке или при длительном хранении, а также ожестчение, фиксируемое на ТМК выше 100–150°. Образование плотной трехмерной структуры подтверждается также особенностями ТМК выше 250°.

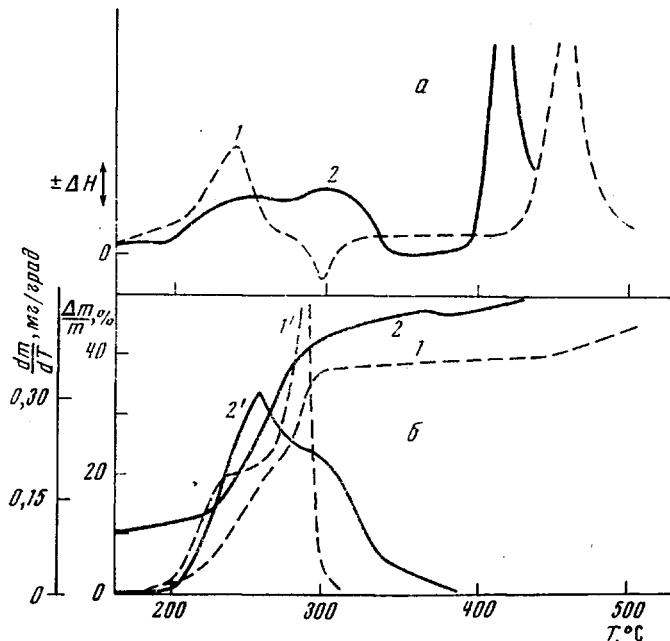


Рис. 2. Кривые ДТА (a); ТГА (1, 2) и ДТГ (1', 2') (б):
1, 1' – поли-ДЭВФ; 2, 2' – поли-ТМДВФ

Характер пиролиза поли-ТМДВФ аналогичен, за исключением того, что все три тепловых эффекта экзотермичны, по-видимому, за счет дополнительных возможностей окисления аминных продуктов деструкции, удерживаемых в пространственной сетке. Потеря поли-ТМДВФ 10% веса при нагреве до 150° связана с удалением растворителя.

Институт органической и
физической химии им. А. Е. Арбузова
АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1972:

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Sander, E. Steininger, J. Makromolek. Sci., C1, 1, 1967.
2. Б. Е. Иванов, Я. А. Левин, С. В. Шулыдин, Сб. Проблемы органической и физической химии, Казань, 1971.
3. Т. Цуда, Ю. Ямасита, Когэ Кагаку дзасси, 65, 811, 1962.
4. Пат. США 3043821, 1962.
5. H. R. Allcock, R. L. Kugel, J. Polymer Sci., A1, 3627, 1963.
6. F. J. Welch, H. J. Paxton, J. Polymer Sci., A3, 3439, 1965.
7. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2142.
8. И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, А. Юлдашев, П. А. Мошкин, Пласт. массы, 1961, № 2, 22.
9. Я. А. Левин, Л. Х. Газизова, Я. А. Горин, Авт. свид. 250138, 1967; Бюлл. изобретений, 1969, № 26.
10. Е. Л. Гефтер, П. А. Мошкин, Л. С. Журавлева, Методы получения химических реагентов и препаратов, «Химия», 1969, вып. 18, стр. 108.
11. D. Bryce-Smith, G. F. Cox, J. Chem. Soc., 1961, 1175.
12. Б. Я. Тейтельbaum, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., 3, 594, 1961.
13. Б. Я. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970.
14. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., 1, 641, 1959.
15. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., 4, 1385, 1962.