

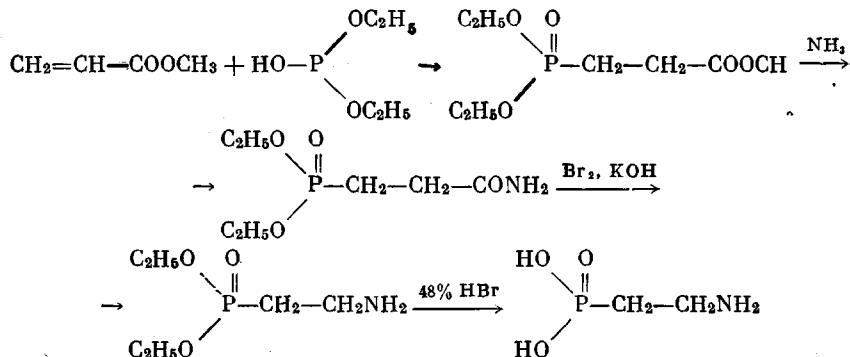
СИНТЕЗ ИОНИТОВ С ФОСФОНОВОКИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ

*Н. Н. Кузнецова, К. П. Папукова,
Н. М. Мягкова-Романова, В. В. Харитонов*

Представляет интерес синтез фосфорнокислотных ионитов сополимеризацией винильных мономеров, содержащих фосфоновокислотные группы. Винилфосфоновая кислота не образует трехмерных сополимеров с дивинилбензолом и другими дивинильными соединениями, обычно применяемыми при синтезе ионитов, а диэтилванилфосфонат, хотя и подвергается сополимеризации, но образующийся сополимер требует весьма жестких условий для омыления фосфоновоэфирных групп.

Учитывая большую реакционноспособность метакрилильных производных в реакциях сополимеризации, целесообразно было получить N-замещенные метакриламиды, содержащие фосфоновоэфирные или фосфонокислотные группы, и их сополимеры с различными дивинильными соединениями.

В данном сообщении описан синтез и сополимеризация N-метакрилиль β -аминоэтилфосфоновой кислоты (МАФК). В качестве сомономера применяли дивинильные соединения амидного типа: N,N'-гексаметилендиметакриламид (ГМДА) и гексагидро-1,3,5-триакрилилтриазин (ГТАТ). МАФК получали ацилированием β -аминоэтилфосфоновой кислоты (АФК). Последняя была синтезирована по следующей схеме [1, 2]:



Ацилирование АФК проводили в водном растворе ($\text{pH} 9-10$) при мольном соотношении хлорангидридов: кислота, равном 1, 2, при $-5-0^\circ$ и продолжительности реакции 3 часа. Полученная МАФК имеет вид пластинчатых кристаллов с т. пл. 145° , растворима в воде, спирте, ДМФА, диоксане.

На различия в свойствах АФК и МАФК указывают кривые титрования и ИК-спектры. На кривой титрования АФК (рис. 1) отсутствует точка перегиба, характерная для двухосновной кислоты. На ИК-спектре обнаружена полоса поглощения в области 1650 cm^{-1} , указывающая на внутрисполевую связь. Кривая титрования МАФК имеет два скачка, характерные для фосфоновой кислоты; pK_1 и pK_2 , вычисленные как pH точки полунейтрализации, равны 2,2 и 7,65 соответственно. На ИК-спектре МАФК появляется полоса поглощения в области 3330 cm^{-1} , соответствующая связи $-\text{CO}-\text{NH}-$, перекрывающая полосу поглощения связи $\text{C}=\text{C}$ (1650 cm^{-1}).

Полимеризацию МАФК проводили в водном ДМФА и в воде с динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) и персульфатом аммония. В случае применения ДМФА набухший в нем полимер растворяли в воде и пересаждали в ацетон. Концентрация кислоты в растворе изменялась от 15 до 30%. В более концентрированных растворах оказалось невозможным полу-

чить полимер, растворимый в воде. Характеристическая вязкость, определенная в 0,2 н. растворе NaCl, увеличивалась незначительно с повышением концентрации кислоты в исходной смеси и составляла 0,695–0,708 г/дл при полимеризации в воде и 0,819 г/дл – в ДМФА.

Сополимеризацию МАФК с ГМДА и ГТАТ проводили в 30%-ной водной уксусной кислоте в присутствии ДАК. Содержание ГМДА в смеси изменяли от 10 до 20%, а ГТАТ – от 10 до 50 мол. %. Концентрация мономерной смеси в растворе составляла 30 вес. %; продолжительность полиме-

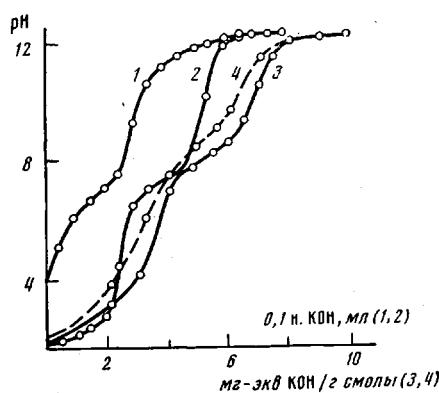


Рис. 1

Рис. 1. Кривые титрования АФК (1) и МАФК (2); КМФГ (3) и КМФТ (4)

Рис. 2. Зависимость коэффициента набухания (*A*) от сшивки (*B*) для КМФГ (1) и КМФТ (2)

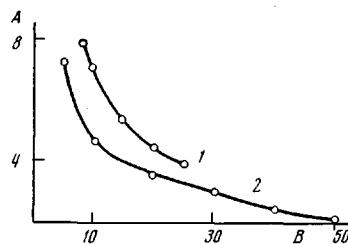


Рис. 2

ризации при 70° – 15 час. и при 100° – 2 часа. Вязкость раствора быстро нарастала, полимер терял текучесть и превращался в гель, который при дальнейшем нагревании уплотнялся в стекловидный продукт. Смолу измельчали и обрабатывали 30%-ным водным раствором уксусной кислоты.

Ионит имеет вид бесцветных зерен, набухающих в водных растворах кислот и щелочей. Емкость ионитов для всех образцов оказалась ниже теоретической на ~10% и колебалась в пределах от 8 до 4 мг-экв/г в зависимости от содержания поливинильного соединения. Как видно из рис. 2, для всех смол характерны большие коэффициенты набухания в воде даже при содержании 20–50 мол. % спивающего агента. Кривые титрования смол (рис. 1), полученных сополимеризацией МАФК с ГМДА (ионит КМФГ), имеют более четко выраженные точки перегиба в отличие от смол, содержащих ГТАТ и в качестве спивающего агента КМФТ*, что, вероятно, обусловлено неодинаковым характером распределения фосфоновокислотных групп в цепях сополимеров вследствие различной структуры поливинильных соединений и их разной реакционспособностью по отношению к МАФК.

Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир фосфонпропионамида (ДЭФА). 44,8 г (0,2 моля) метилового эфира β-диэтилфосфонпропионовой кислоты растворяли в 500 мл спиртового раствора аммиака и оставляли в закрытом сосуде в течение 2 недель, после чего спирт и непрореагировавший аммиак удаляли, образовавшийся амид промывали эфиром и сушили. При 65° реакция проходила за 3 часа. Выход ДЭФА 39,7 г (95%), т. пл. 72°.

Найдено, %: С 39,74; Н 7,20; N 8,00; Р 14,85. C₇H₁₆NO₄P. Вычислено, %: С 40,19; Н 6,69; N 7,65; Р 14,83.

АФК получали по видоизмененной методике [2]. 31,5 г ДЭФА добавляли

* КМФГ – катионит на основе метакрилиламиноэтилфосфоновой кислоты и гексаметилендиметакриламида; КМФТ – катионит на основе метакрилиламиноэтилфосфиновой кислоты и триазина.

к смеси 92,4 г KOH и 7,8 мл Br₂ в 600 мл воды при 0°. Реакционную смесь оставляли на ночь. После добавления 270 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты раствор выпаривали в вакууме на водяной бане досуха. Остаток обрабатывали 225 мл воды и отфильтровывали. Фильтрат (рН 1) нагревали в запаянных трубках при 180–190° в течение 2 час. Затем содержимое ампул выпаривали досуха в вакууме, остаток экстрагировали этанолом (при нагревании). Экстракт обрабатывали избытком анилина при перемешивании для осаждения аминокислоты, последнюю перекристаллизовывали из 50%-ного спирта. Выход 50%, т. пл. 281–285°, C₂H₈NO₃P.

М А Ф К. В колбу, снабженную мешалкой, двумя капельными воронками и термометром, загружали 12,5 г (0,1 моля) АФК, 66 мл 3 н. раствора NaOH (0,2 моля). К образовавшемуся раствору натриевой соли АФК, охлажденному до 0°, вводили попаременно 13,5 мл хлорангидрида метакриловой кислоты (20%-ный избыток) и 2 н. раствор NaOH так, чтобы pH было равно 9–10. Затем из реакционной смеси,нейтрализованной до pH 7, отгоняли в вакууме воду, а сухой остаток экстрагировали спиртом. После удаления спирта получали МАФК в видеmono-Na-соли, которую переводили в кислоту путем пропускания водного раствора через катионит; выход 75%, т. пл. 145°.

Найдено, %: С 33,24; Н 5,81; N 7,15. C₆H₁₁NO₃NaP. Вычислено, %: С 33,49; Н 5,65; N 7,24.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Пудовик, Ж. органич. химии, 22, 462, 1952.
2. J. Finkelstein, J. Chem. Soc., 68, 2397, 1946.

УДК 541.64:547 (39+37)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛОКСИ-2-ЭТОКСИЭТАНА И АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

O. Н. Михантьева, B. B. Михантьев

В ряде работ [1, 2] показано, что образование комплексов исходных мономеров с другими веществами может быть использовано в качестве эффективного средства химической активации мономеров и управления полимеризационными процессами. При этом влияние комплексообразователя на скорость процесса сводится не только к изменению скорости образования инициирующих радикалов и самого механизма инициирования, но и к увеличению вероятности продолжения кинетической цепи в результате реализации особых стерических условий для реакции мономеров и радикалов, являющихся лигандами одного координационного комплекса.

Цель настоящего исследования — изучение сополимеризации 1-винилокси-2-этоксиэтана (ВЭЭ) [3] и акрилонитрила (АН) при УФ-облучении в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и комплексообразователя ZnCl₂. Для доказательства факта образования сополимеров был использован метод селективной экстракции, надежность которого подтверждалась количественным разделением искусственно приготовленной смеси гомополимеров винилового эфира и АН. Увеличение содержания ВЭЭ в реакционной смеси уменьшало выход сополимера, звенья которого при этом оставались обогащенными АН (таблица).

В процессе сополимеризации под действием УФ-облучения, по-видимому, возникали пиридиноидные структуры за счет перестройки нитрильной