

**СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ  
ДИХЛОРАНГИДРИДОВ 2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ  
И МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТ С ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ**

**A. C. Моисеенко, О. Ф. Часник, Л. Н. Машляковский,  
И. С. Охрименко**

Одним из общих методов получения фосфорсодержащих полиэфиров является поликонденсация дихлорангидридов кислот фосфора с гликолями или двухатомными фенолами. Именно этот путь синтеза полиэфиров наиболее удобен в случае использования дихлорангидридов фосфоновых кислот с реакционноспособными двойными связями, так как позволяет проводить процесс в мягких условиях.

В настоящей работе исследована поликонденсация дихлорангидрида 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой (I) с диэтиленгликолем (ДЭГ) и сополиконденсация I и дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты (II) с ДЭГ в растворе в дихлорэтане.

I синтезировали по ранее разработанному методу [1]; т. кип.  $78^{\circ}/2 \text{ torr}$ ;  $n_D^{20}$  1,5400;  $d_4^{20}$  1,2887. Технический II перегоняли непосредственно перед применением; т. кип.  $45^{\circ}/2 \text{ torr}$ ; т. пл. 32—33° (лит. данные [2]: т. пл. 33°). ДЭГ марки ч.д.а. перегоняли.

Смешанные и индивидуальные олигоэфиры I, II и ДЭГ получены по методике, описанной в работе [3]. Концентрация исходных реагентов составляла 1,2 моль/л. Полученные олигоэфиры — прозрачные вязкие жидкости, растворимые в ацетоне, диоксане, бензоле, хлороформе, стироле и нерастворимые в гексане, циклогексане, петролейном и серном эфирах.

Исследование процессов поликонденсации I и II с ДЭГ позволило установить, что реакционная способность указанных дихлорангидридов близка.

Так, среднее значение константы скорости  $k_2^{40} \cdot 10^4$  для I и II составляет 5,3 и 5,6 л/моль·сек соответственно. Из рис. 1 видно, что кривые 1 (II) и 3 (I), характеризующие зависимость степени завершенности поликонденсации от времени, несколько отличаются друг от друга. Кривая 2, описывающая зависимость со местной поликонденсацией I и II в равномольном соотношении, расположена между кривыми 1 и 3. Следовательно, можно ожидать, что при совместной поликонденсации I и II с ДЭГ будут образовываться смешанные олигоэфиры с чередующимися остатками метил- и метилбутадиенфосфоновой кислот (даже при учете различий в реакционной способности используемых дихлорангидридов). Свойства смешанных олигоэфиров представлены в таблице.

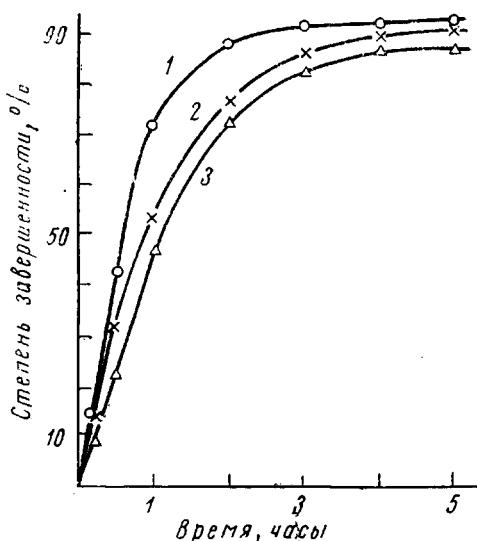


Рис. 1. Зависимость степени завершенности поликонденсации ДЭГ с дихлорангидридами фосфоновых кислот от времени при  $40^{\circ}$ : 1 — II, 2 — равномольная смесь I и II, 3 — I

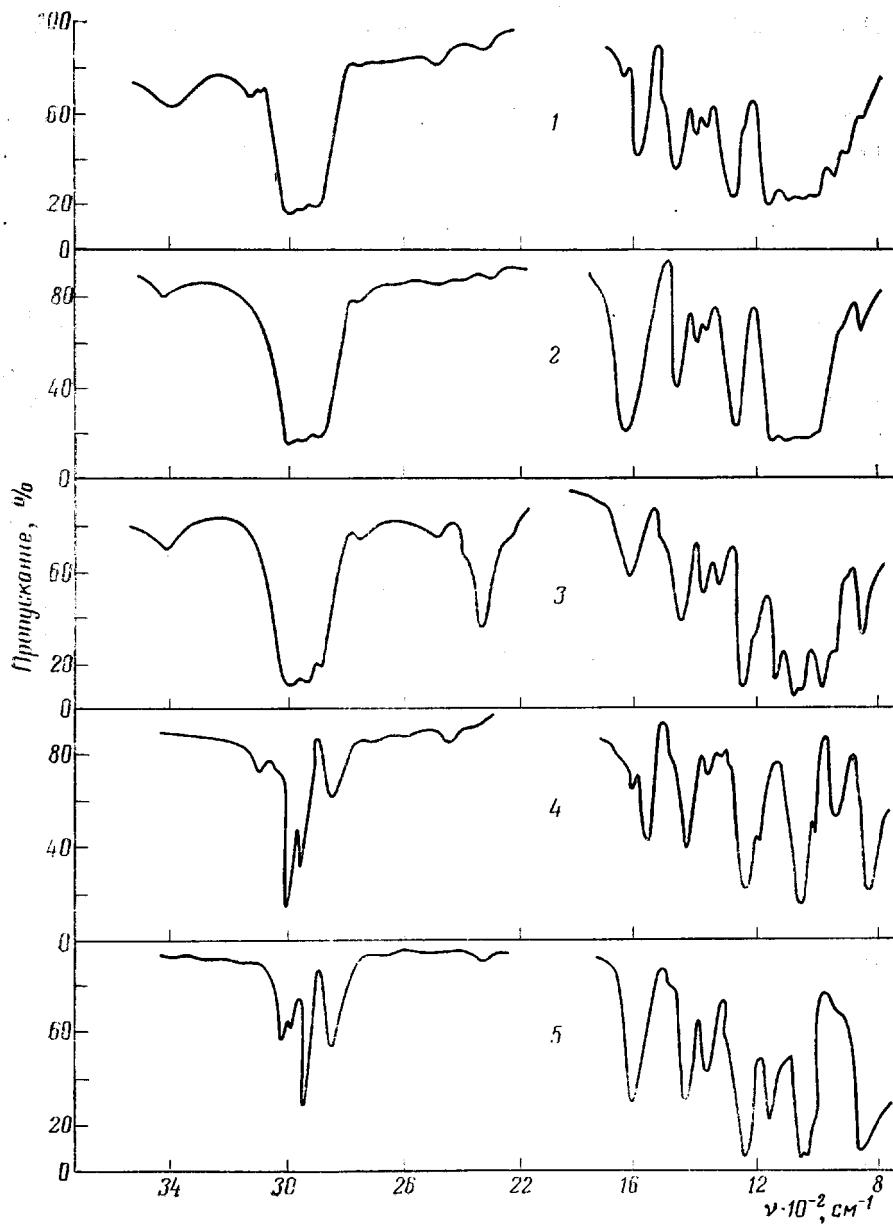


Рис. 2. ИК-спектры производных I:

1 — олигоэфир из смеси ДЭГ, I и II (1,0 : 0,5 : 0,5); 2 — гидрированный олигоэфир 1; 3 — бромированный олигоэфир 1; 4 — диметиловый эфир 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты; 5 — бромированный эфир 4

Строение полученных продуктов подтверждают данные ИК-спектроскопии и значения бромных чисел. Из рис. 2 видно, что в спектрах смешанных олигоэфиров I, II и ДЭГ (спектр 1) присутствуют полосы поглощения фосфорильной группы ( $1257\text{ cm}^{-1}$ ), связи Р—O—C (1136 и  $1072\text{ cm}^{-1}$ ), концевых гидроксильных групп ( $3396\text{ cm}^{-1}$ ) и валентных колебаний сопряженных двойных связей (1576 и  $1625\text{ cm}^{-1}$ ). Кроме того, в ИК-спектрах имеются максимумы валентных колебаний связей C—H в группах  $\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}-$  ( $3094$  и  $3030\text{ cm}^{-1}$  соответственно [6]).

Наличие в молекулах олигоэфиров сопряженных двойных связей подтверждается также данными каталитического гидрирования на катализаторе 5% Pd/CaCO<sub>3</sub> (рис. 3). После довольно быстрого поглощения  $\sim 50\%$

## Олигоэфиры метилбутадиен- и метилфосфоновой кислот и диэтиленгликоля

Мольное соотношение I : II в исходной смеси дихлорангидридов	$\bar{M}_n$ (методом обрат- ной эбулиоско- пии [4])	$d_4^{20}$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$n_D^{20}$	$P, \%$	Бромное число, $\text{г}/100 \text{ г}$ [5]
0,0:1,0	1100	1,165	1,4618	18,24	—
0,5:0,5	1080	1,204	1,5022	16,04	43,3
0,7:0,3	1120	1,223	1,5108	15,09	57,2
1,0:0,0	810	1,225	1,5256	13,69	90,6

теоретического количества водорода наблюдается замедление процесса. В то же время в ИК-спектре образующегося продукта (рис. 2, спектр 2) присутствует интенсивная полоса валентных колебаний  $C=C$  ( $1628 \text{ см}^{-1}$ ), хотя полоса поглощения при  $1576 \text{ см}^{-1}$  исчезает. Очевидно, как и в случае диметилового эфира метилбутадиенфосфоновой кислоты [7], присоединение водорода происходит в положении 3,4 с сохранением  $\alpha,\beta$ -этиленовой связи ввиду ее стерического экранирования.

Аналогичное явление отмечено и в случае присоединения брома по двойным связям смешанных олигоэфиров и диметилового эфира метилбутадиенфосфоновой кислоты. На ИК-спектрах бромированных смешанного олигоэфира (рис. 2, спектр 3) и чистого диметилового эфира (рис. 2,

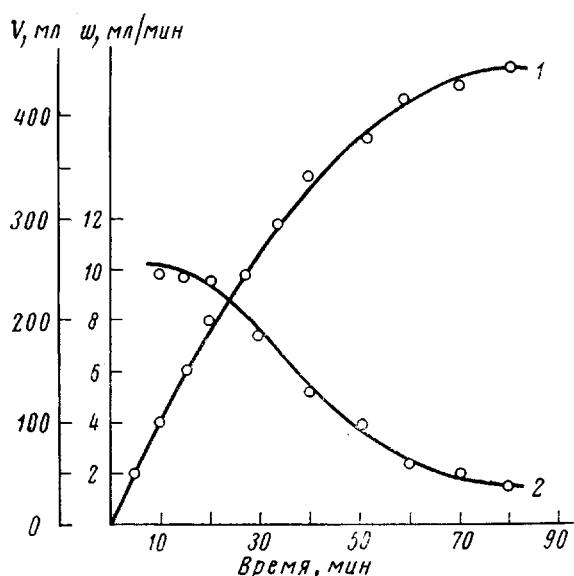


Рис. 3. Зависимость количества присоединенного водорода от времени при гидрировании олигоэфира на основе I и II (1:1) и ДЭГ в соотношении 0,5:0,5:1,0 при 20°:

1 — количество присоединенного водорода  $V$ ; 2 — скорость присоединения водорода  $w$

спектр 5) отмечено возрастание интенсивности поглощения при  $1625 \text{ см}^{-1}$  в отличие от интенсивности поглощения исходного диметилового эфира (рис. 2, спектр 4).

Полученные олигоэфиры фосфоновых кислот, содержащие сопряженные диеновые радикалы, были подвергнуты структурированию при 18 и 75° в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. При этом оказалось, что при введении в олигоэфир на основе равномольной смеси I и II 3 вес. % гидроперекиси изопропилбензола и 0,7 вес. % липолеата кобальта (считая на металлический кобальт) образуются твердые гибкие покрытия с высоким содержанием гель-фракции ~95% за 2 часа при 75° и

более 84% за 10 час. при 18°. С увеличением содержания I в исходной смеси до 70 мол. % не наблюдается заметного повышения степени структурирования. Так, за 2 часа при 75° содержание нерастворимого полимера в этом случае составило 96%, а за 10 час. при 18° ~ 86%. Изменений эластических свойств покрытий при этом не отмечено. Покрытия на основе олигоэфиров I и ДЭГ, полученные в описанных условиях, оказались чрезвычайно хрупкими.

При внесении в пламя газовой горелки олигоэфиры воспламеняются, а при вынесении, моментально самозатухают.

Таким образом, синтезированные олигоэфиры оказались весьма реакционноспособным классом соединений. Как известно, смешанные полиэфиры метил- и винилфосфоновой кислот и дифенилпропана вообще не подвергаются полимеризации, тогда как аналогичные диэтиленгликоловые олигоэфиры образуют сетчатые полимеры с невысоким содержанием геля даже при содержании остатков винилфосфоновой кислоты > 50 мол. % [8].

Полученные в настоящей работе олигоэфиры можно использовать в качестве пленкообразователей, формирующихся в трехмерные покрытия при невысоких температурах за счет наличия в боковых цепях сопряженных диеновых группировок.

Рубежанский филиал Ворошиловградского  
машиностроительного института

Поступила в редакцию  
19 III 1976

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 35, 1577, 1965.*
2. *Е. Л. Гефтер, Фосфорсодержащие мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.*
3. *Л. Н. Машляковский, А. С. Мусеенко, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., A11, 882, 1969.*
4. *О. Г. Тараканов, И. Г. Гусев, Пласт. массы, 1969, № 11, 47.*
5. *И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 84.*
6. *Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 37, 1307, 1967.*
7. *Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 55.*
8. *В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Г. М. Попова, Высокомолек. соед., 4, 58, 1962.*