

УДК 541.64:547.241

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФОСФОРАЗОТСОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИМЕРОВ**

*Шулындин С.В., Былъев В.А., Губанов Э.Ф.,  
Санатуллин Х.Г., Диколенко Э.П., Валеева Т.Г.,  
Иванов Б.Е.*

Исследована радикальная сополимеризация бис-диэтилфосфонобутадиена-1,3 с имидами малеиновой кислоты. Изучена кинетика реакции сополимеризации и определены константы сополимеризации мономеров. Показано, что реакционная способность имидов малеиновой кислоты по отношению к фосфорсодержащему макрорадикалу повышается с увеличением электроотрицательности заместителей при атоме азота. Установлена корреляция относительной активности имидов с индукционными константами Гамметта и Тафта. Изучена теплостойкость и термостабильность полученных полимеров.

Полимеры и сополимеры на основе имидов малеиновой кислоты обладают высокой термостойкостью, устойчивостью к различным окислителям и радиационному облучению [1]. Известно также, что совместное присутствие в полимере атомов Р и N оказывает синергическое действие на повышение огнестойкости материала [2]. В связи с этим получение растворимых фосфоразотсодержащих полимеров и изучение их свойств представляет определенный интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию радикальной сополимеризации 2,3-бис-(диэтилфосфон)бутадиена-1,3 (I) с N-замещенными имидами малеиновой кислоты (II) и изучению теплостойкости и термостабильности полученных полимеров. В качестве имидов малеиновой кислоты были использованы малеимид (II<sub>a</sub>), метилол- (II<sub>b</sub>), хлорметил- (II<sub>c</sub>), фенил- (II<sub>d</sub>), *n*-метоксифенил- (II<sub>e</sub>) и *n*-хлорфенилмалеимид (II<sub>f</sub>).

Синтез I, очистка растворителей, перекиси бензоила (ПБ) и методика сополимеризации аналогичны работе [3]. Получение и очистку II проводили согласно методикам [4–7]. Физико-химические константы мономеров соответствовали литературным данным.

Сополимеризацию проводили в растворе в ДМФ или в диоксане в присутствии 1% от веса мономеров II при 70°. Сополимеры очищали путем переосаждения в серный эфир. Истинность и однородность сополимеров доказывали фракционированием и установлением идентичности состава фракций. Состав сополимеров определяли по содержанию фосфора и азота, причем наблюдалось удовлетворительное соответствие между данными микронализа по обоим элементам. Предварительными опытами было показано, что реакционная способность изученных мономеров не зависит от природы и количества используемого растворителя.

Термомеханические кривые записывали на автоматической регистрирующей установке [8] с постоянной нагрузкой на образец. Термостабильность сополимеров оценивали по данным динамического ДТА и ТГА. Условия эксперимента включали нагревание образцов массой 0,04–0,05 г со скоростью 4,5 град/мин в воздушной среде или в токе аргона (скорость продувки 300–350 мл/мин). За химическими изменениями твердых остатков следили по ИК-спектрам. Образцы для съемок готовили путем прессования таблеток с КВг. Летучие продукты деструкции определяли методом ГЖХ на приборе «Хром-41» с катарометром в качестве детектора.

Кинетика сополимеризации I с II<sub>a</sub> подчиняется обычному уравнению радикальной полимеризации: скорость реакции пропорциональна кон-

центрации мономеров в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора, что указывает на бимолекулярный обрыв полимерных цепей и отсутствие реакции деградационной передачи цепи. Эффективная энергия активации процесса сополимеризации в интервале 60–80° равна 18,3 ккал/моль.

Для количественной оценки реакционной способности мономеров в реакциях сополимеризации на основании исследования зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси по интегральному уравнению Майо–Льюиса [9] были определены константы сополимеризации мономеров (степень конверсии в опытах не превышала 20%) (табл. 1).

Таблица 1  
Константы сополимеризации I ( $M_1$ ) с II ( $M_2$ ) в ДМФ при 70°

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1r_2$	$1/r_1$
II <sub>а</sub>	0,14±0,03	0,43±0,02	0,06	7,1
II <sub>б</sub>	0,12±0,03	0,49±0,03	0,06	8,3
II <sub>в</sub>	0,05±0,05	0,30±0,05	0,015	20,0
II <sub>г</sub>	0,05±0,02	0,42±0,07	0,02	20,0
II <sub>д</sub>	0,04±0,01	0,47±0,01	0,02	25,0
II <sub>е</sub>	0,03±0,01	0,41±0,05	0,01	33,3

Из данных табл. 1 следует, что для всех систем обе константы сополимеризации мономеров меньше единицы, а  $r_1r_2 \ll 1$ , т. е. сомономеры проявляют большую тенденцию к образованию сополимеров чередующегося строения.

Относительная реакционная способность алкилмалеимидов к полимерному радикалу I ( $1/r_1$ ) подчиняется уравнению Тафта:  $\lg 1/r_1 = 0,8\sigma^* + 0,47$  с реакционной константой  $\rho^* = 0,8$  (рис. 1, прямая *а*). Наличие линейной зависимости указывает на отсутствие стерического влияния заместителей, а относительно высокое значение константы  $\rho^*$  свидетельствует о сильном полярном влиянии заместителей в алкилмалеимидах.

Отчетливой зависимости между активностью арилмалеимидов и константами Гамметта не наблюдается, что обусловлено, по-видимому, значительным удалением заместителей от реакционного центра. Последнее обстоятельство уменьшает влияние полярных факторов и повышает роль резонансной составляющей. Действительно, наблюдается хорошая корреляция реакционной способности арилмалеимидов с модифицированным уравнением Гамметта [10]:  $\lg 1/r_1 = \rho\sigma + \gamma E_R$ , где  $\sigma$ ,  $E_R$  – индукционная и резонансная константы заместителей,  $\rho$ ,  $\gamma$  – реакционные константы, характеризующие чувствительность полярных и резонансных эффектов заместителей соответственно.

Уравнение корреляционной прямой (рис. 1, прямая *б*) имеет вид:  $\lg 1/r_1 = 0,27\sigma + 1,5E_R + 1,3$ . Следовательно, и индуктивный, и резонансный эффекты оказывают влияние на активность мономеров.

Отметим, что аналогичное совместное влияние полярного и резонансного эффектов наблюдалось при исследовании реакционной способности в реакциях сополимеризации *пара*-замещенных фенилметакрилатов [11] и фенилвинилкетонов [12] с близкими значениями констант  $\rho$  ( $\rho = 0,21$  и  $0,34$  соответственно).

Положительные значения реакционных констант  $\rho^*$  и  $\rho$  указывают на увеличение относительной реакционной способности малеимидов к макрорадикалу I с увеличением электроотрицательности заместителей при атоме азота, как это наблюдается для алкилакрилатов [13] и других мономеров [14–16].

Сополимеры I с II представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в ДМФ, диоксане, нерастворимые в ацетоне,  $\text{CCl}_4$ , хлороформе, воде. Полимеры обладают хорошим эффектом самозатухания по вынесению из пламени.

Температура стеклования сополимеров II<sub>a</sub> и II<sub>г</sub> снижается практически линейно по мере увеличения содержания фосфорного мономера ( $\sim 4$  град/моль I).

Оказалось, что значения температур стеклования  $T_c$  сополимеров I с II существенно зависят от их предыстории. Сопоставлялись свойства двух серий сополимеров: полученных высаживанием из раствора добавлением осадителя (серия А) и сформированных в виде пленки из раствора в ДМФ, являющегося «хорошим» растворителем для описанных сополимеров (серия Б). Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что разница

Таблица 2

**Изменение  $T_c$  сополимеров I с II в зависимости от состава и условий приготовления образцов**

Состав сополимеров, мол. %				$T_c, ^\circ\text{C}$ (расчетаны по [17, 18])		$T_c, ^\circ\text{C}$ (экспериментальные значения)	
I	II <sub>a</sub>	II <sub>в</sub>	II <sub>г</sub>	без учета Н-связей	с учетом Н-связей	серия А	серия Б
20	80	—	—	144	235	120	190
30	70	—	—	91	147	82	150
50	50	—	—	32	57	35	93
50	—	50	—	68	—	78	90
20	—	—	80	180	—	160	180

в величинах  $T_c$  для указанных серий может достигать 60–70°. Дополнительные опыты показали, что эта разница обусловлена не различным агрегатным состоянием образцов (порошок и пленка), а условием формирования их молекулярной структуры. На это указывало сохранение наблюдавшегося эффекта и в том случае, когда образцы серии Б подвергались предварительному измельчению до порошкообразного состояния.

Полученные результаты можно, по-видимому, рассматривать как отражение взаимосвязи, существующей между конформационным состоянием макромолекул в растворе и степенью их межмолекулярного взаимодействия в конденсированной фазе. При высаживании полимеров из раствора добавлением осадителя обычно реализуется глобулярная форма макромолекул, что в случае сополимеров I с II<sub>a</sub> должно приводить к уменьшению межмолекулярного взаимодействия за счет экранирования группировок, способных к образованию между собой водородных связей:  $>\text{NH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $>\text{P}=\text{O}$  (серия А). Условия формирования структуры в случае образцов серии Б способствуют развертыванию макромолекул, что, очевидно, увеличивает число межмолекулярных контактов в конденсированном состоянии полимера. Высказанные представления в определенной степени находят свое подтверждение в результатах расчета  $T_c$  сополимеров, проведенных по универсальной расчетной схеме [17] (использовали ранее найденные для атома фосфора инкременты [18]) с учетом (серия Б) и без учета (серия А) вклада водородных связей в межмолекулярное взаимодействие. Соответствующие данные приведены в табл. 2. Как видно, только при учете реального состояния (наличие или отсутствие межмолекулярных водородных связей) наблюдается определенное соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

В случае N-замещенных малеимидов, для которых образование межмолекулярных водородных связей исключено, условия приготовления образ-

дов, как и следовало ожидать, не играют столь заметной роли и наблюдаемая разница в значениях  $T_c$  не превышает 10–20°.

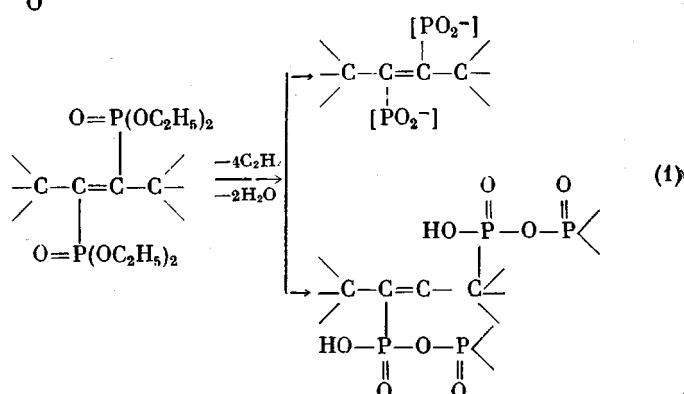
Как термическая, так и термоокислительная деструкции сополимеров I с IIa и IIg в интервале 200–400° протекают двухстадийно (рис. 2). На первом этапе распада (250–320°), носящем эндотермический характер, наблюдается определенное соответствие между величиной потери в весе образцов к концу стадии и содержанием фосфорных фрагментов в сополимере (рис. 3). Этот факт, а также одностадийность и экзотермичность процессов деструкции в указанном интервале сополимеров бутадиена с IIa (специально синтезированных для сравнения) (рис. 2, кривая 3) свидетельствуют о преимущественном участии в актах распада на первой стадии фосфорсодержащих группировок.

Происходящие при этом в случае термической деструкции изменения структуры находят свое отражение в ИК-спектрах образцов (рис. 4). Сильное ослабление полосы  $\nu_{P-O}$  при 1240  $\text{cm}^{-1}$  и появление поглощения в области 1140–1190  $\text{cm}^{-1}$  могут быть обусловлены образованием в процессе деструкции группировок типа  $\text{P}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$ , связанных между собой водородной связью [19]; в этой же области поглощает и ионизированная форма ( $\text{PO}_2^-$ ) [20]. В спектрах образцов, прогретых до конца первой стадии, отмечаются и другие признаки групп P–OH: широкая полоса поглощения в области 2200–2700  $\text{cm}^{-1}$  и обертон при 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Новые полосы в области 1000–1010 и 930–940  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены, по-видимому, проявлением валентных колебаний группировок  $\text{P}-(\text{O})\text{H}$  и  $\text{P}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{P}$  соответственно [20].

Анализ газовой фазы, образовавшейся при нагревании в режиме динамического нагревания сополимера I/IIa (содержание звеньев I 77,3 вес. %) до 285° в эвакуумированном до  $5 \cdot 10^{-3}$  tor объеме, показал присутствие этилена (основной компонент), а также двуокиси углерода (~5%).

После завершения первой стадии деструкции отмечалось повышение содержания фосфора в остатке (табл. 3).

Совокупность полученных данных указывает на то, что основным источником потери в весе на начальном этапе являются процессы дезалкилирования фосфонатных групп с последующей дегидратацией возникающих групп P–OH: при этом возможно образование группировок типа R-[ $\text{PO}_2^-$ ] или  $\text{P}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{P}$  [21, 22]



На рис. 3 приведена зависимость между величиной массы потери в весе и содержанием звеньев I в сополимере, рассчитанная в соответствии с предполагаемой схемой распада (1) (сплошная линия), а в табл. 3 – содержание фосфора в остатке. Видно, что схема не реализуется полностью.

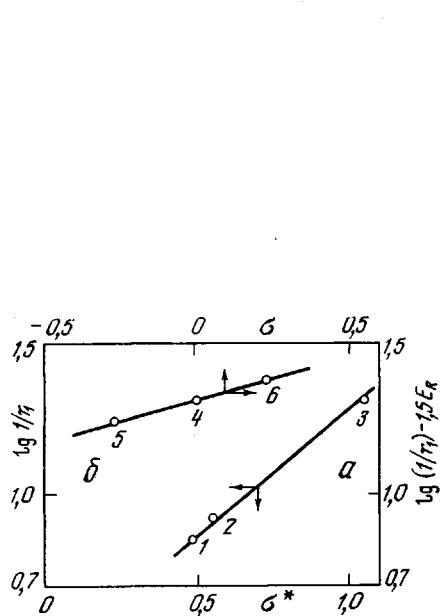


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость относительной реакционной способности малеимидов к макрорадикалу I от индукционных констант Гамметта и Тафта: 1 – II<sub>a</sub>, 2 – II<sub>b</sub>, 3 – II<sub>v</sub>, 4 – II<sub>g</sub>, 5 – II<sub>d</sub>, 6 – II<sub>e</sub>

Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые потери в весе сополимеров I с 72,5 вес.% II<sub>a</sub> (1, 1'), с 69,5 вес.% II<sub>g</sub> (2) и бутадиена с 50 вес.% II<sub>a</sub> (3); 1–3 – в инертной среде, 1' – на воздухе

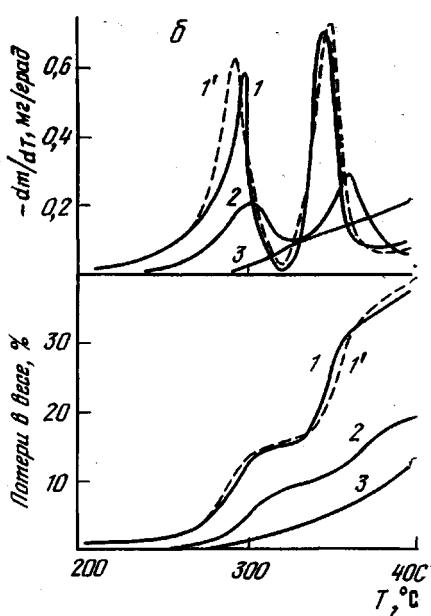


Рис. 2

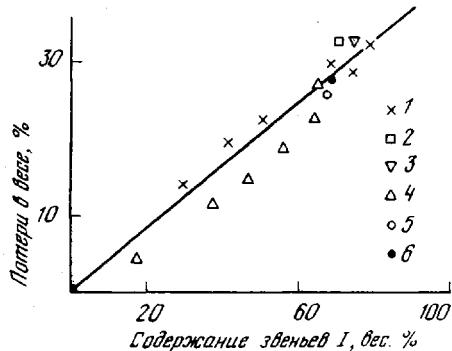


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость потери в весе на первой стадии термической деструкции от содержания звеньев I в сополимерах: 1 – II<sub>a</sub>, 2 – II<sub>b</sub>, 3 – II<sub>v</sub>, 4 – II<sub>g</sub>, 5 – II<sub>d</sub>, 6 – II<sub>e</sub>

Рис. 4. ИК-спектры исходных образцов сополимеров с II<sub>a</sub> (1) и II<sub>g</sub> (2) и прогретых в динамическом режиме в аргоне до конца первой стадии деструкции (3, 4)

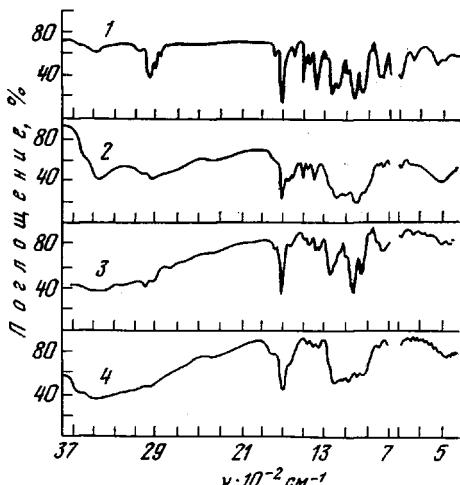
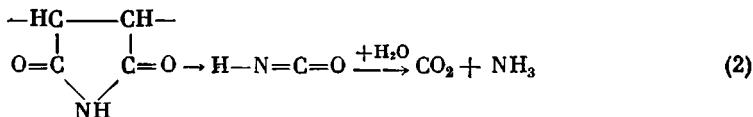


Рис. 4

По-видимому, дополнительным источником потерь в случае сополимеров I с II<sub>a</sub> является процесс частичной деградации имидных звеньев. Это, в частности, подтверждается фактом выделения двуокиси углерода, образующейся, вероятно, при взаимодействии продуктов распада имидных звеньев – изоцианатов [23] – с водой, выделяющейся в процессе дегидра-

тации групп Р—ОН



Пониженный по сравнению с расчетным уровень потери в весе сополимеров I с IIг связан, вероятно, со стерическими затруднениями протеканию процесса образования широфосфонатных связей.

Расчет кинетических параметров деструкции, проведенный по методу [24], дал удовлетворительные результаты только в случае сополиме-

Таблица 3

Содержание фосфора в образцах сополимеров I с II

Состав сополимеров, мол. %			Содержание Р, %		
I	IIа	IIг	начальное	к концу стадии	расчитанное по схеме (1)
50	50	—	14,7	16,7	21,4
49	—	51	12,2	12,9	16,8

ров I с IIг; первая стадия описывается кинетическим уравнением первого порядка со значениями эффективной энергии активации  $E_a$ , находящимися в зависимости от содержания I в пределах 37,4–42,7 ккал/моль. Близкие к указанным значения  $E_a$  получены и в случае сополимеров винилфосфонатов с этиленом [21].

Следует отметить, что замещение имидного водорода в Iа на  $\text{CH}_2\text{OH}$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы и введение заместителей типа  $\text{OCN}$  или  $\text{Cl}$  в *para*-положении фенильного кольца IIг не оказывают существенного влияния на величину потерь в весе на первой стадии деструкции (рис. 3).

Вторая стадия деструкции сополимеров (340–400°) независимо от характера газовой среды протекает экзотермически. В ИК-спектрах остатков сополимеров I с IIг, прогретых в динамическом режиме выше 320°, наблюдалось сильное понижение интенсивности полос  $\nu_{\text{C=O}}$  при 1710 и 1780  $\text{cm}^{-1}$ , амидной полосы при 1390  $\text{cm}^{-1}$  и ряда полос, характерных для монозамещенного фенильного кольца (700, 760, 1500, 1600  $\text{cm}^{-1}$ ), т. е. на этой стадии происходит интенсивный распад имидных звеньев, а в воздушной среде возможна также окислительная деструкция диеновых фрагментов.

Таким образом, путем сополимеризации 2,3-бис-диэтилфосфонобутадиена-1,3 с имидами малеиновой кислоты можно получать растворимые Р и N-содержащие полимеры, обладающие пониженной горючностью и термически устойчивые до 250°, что указывает на возможность использования их в качестве антиприренов полимерных материалов.

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

Поступила в редакцию  
18 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, В. К. Смирнов, В. А. Гольдин, Л. Ф. Мусиенко, Н. В. Веретенников, А. К. Виноградов, Сб. Радиационная химия, Атомиздат, 1972, стр. 277.
2. В. И. Кодолов, Горючность и огнестойкость полимерных материалов, «Химия», 1976.
3. С. В. Шулындик, Х. Г. Санатуллин, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., **B14**, 644, 1972.
4. Синтезы органических соединений, под ред. С. Мелвин, Ньюман, Д. Робертс, «Мир», 1964, вып. 12, стр. 161.
5. P. O. Tawney, R. H. Snyder, C. E. Bryan, R. P. Conger, F. S. Dovell, R. J. Velly, C. H. Stiteler, J. Organ. Chem., **25**, 56, 1960.
6. P. O. Tawney, R. H. Snyder, R. P. Conger, K. K. Leibbrand, C. H. Stiteler, A. R. Williams, J. Organ. Chem., **26**, 15, 1961.
7. W. R. Roderick, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1710, 1957.
8. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., **3**, 594, 1961.

9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., *66*, 1594, 1944.
  10. F. Jamamoto, F. Otsu, Chem. and Ind., 1967, 787.
  11. F. Otsu, F. Ito, J. Fujii, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, *41*, 204, 1968.
  12. F. Otsu, M. Inone, B. Jamada, F. Mori, Polymer Letters, *13*, 505, 1975.
  13. F. Otsu, F. Ito, F. Fukumizu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, *39*, 2257, 1966.
  14. F. Otsu, F. Ito, F. Fukumizu, Makromolek. Chem., *119*, 140, 1968.
  15. F. Otsu, F. Ito, M. Imoto, J. Polymer Sci., *C 16*, 2121, 1967.
  16. F. Otsu, H. Tanaka, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *13*, 2605, 1975.
  17. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., *A13*, 1917, 1971.
  18. Э. Ф. Губанов, С. В. Шулындина, Н. Х. Борисова, Б. М. Зуев, Высокомолек. соед., *A18*, 1413, 1976.
  19. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 220.
  20. N. B. Colthup, I. H. Daly, S. E. Wiberly, Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, New York—London, 1964, p. 300.
  21. С. М. Самойлов, Л. С. Семенова, Л. Б. Ицкенсон, Т. З. Цацкина, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., *A16*, 1873, 1974.
  22. N. Inagaki, K. Ioto, Polymer, *16*, 641, 1975.
  23. S. Matsui, H. Aida, Kobunshi Kagaku, *28*, 330, 1971.
  24. A. Broido, J. Polymer Sci., *7*, A-2, 1761, 1969.
- 

## THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHOSPHORUS-CONTAINING AND NITROGENATED POLYMERS

*Shulyndin S. V., Byl'ev V. A., Gubanov E. F., Sanatullin Kh. G.,  
Dikolenko E. P., Valejeva T. G., Ivanov B. E.*

### Summary

Radical copolymerization of bis-diethylphosphonbutadiene-1,3 with imides of maleic acid is studied, as well as the kinetics of copolymerization reaction and the constants of the copolymerization of monomers are determined. It is shown that the reactivity of maleic acid imides in relation to phosphorus-containing macroradical increases by increasing the electrical negativity of substituents at a nitrogen atom. A correlation of relative activity of imides with the Hummet and Taft induction constants is found. Thermostability and thermal resistance of the polymers obtained are studied.

---