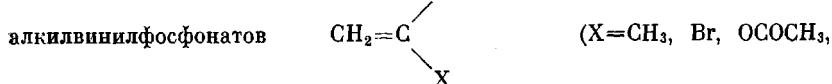


УДК 541.64:547.341

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  $\alpha$ -ЗАМЕЩЕННЫХ  
ВИНИЛФОСФОНАТОВ**

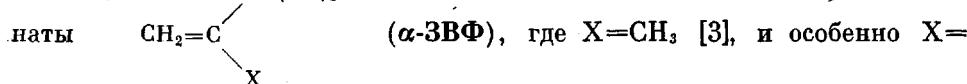
*Левин Я. А., Фридман Г. Б., Гурская В. Ш.,  
Газизова Л. Х., Шульгиндин С. В., Иванов Б. Е.*

Исследована радикальная сополимеризация ряда  $\alpha$ -замещенных ди-



$\text{COOC}_2\text{H}_5; R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) со стиролом, метилметакрилатом и диэтилванилфосфонатом. Установлено, что для получения сополимеров с этим типом фосфорсодержащих мономеров наиболее пригодны несопряженные и малосопряженные сомономеры. Рассмотрено влияние структурных факторов на константы сополимеризации.

Радикальная сополимеризация диалкилвинилфосфонатов изучена достаточно подробно [1, 2], однако, за исключением ди- $\beta$ -хлорэтилового эфира, винилфосфонаты не являются легко доступными мономерами. Значительно более доступны  $\alpha$ -замещенные в винильной группе винилфосфонаты



$=\text{OCOCH}_3$  [4]. Поэтому представляет несомненный интерес получение количественных данных о сополимеризационной способности этого типа фосфорсодержащих мономеров как с точки зрения оценки возможности модификации ими крупнотоннажных полимеров методом сополимеризации, [5], так и выяснения вопроса о вкладе групп  $\text{PO(OR)}_2$  и  $\text{X}$ , присоединенных к одному атому углерода винильной группы, в реакционную способность этих «гибридных» мономеров и соответствующих макрорадикалов. Имевшиеся до сих пор данные относятся к  $\alpha$ -фенилвинилфосфоновой кислоте [6] и пока не могут быть интерпретированы достаточно строго из-за ионогенности этого мономера. Данные по сополимеризации других  $\alpha$ -ЗВФ носят качественный характер [1, 7, 8].

Мы исследовали радикальную сополимеризацию ряда  $\alpha$ -ЗВФ ( $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Br}, \text{OCOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) со стиролом (Ст), метилметакрилатом (ММА), винилацетатом (ВА) и диэтилвинилфосфонатом (ДЭВФ). Дополнительно исследована также необходимая для сравнения система ДЭВФ — MMA.

ДЭВФ синтезирован по методике [9], его  $\alpha$ -ацетоксипроизводное — по [4] с использованием в качестве катализатора  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ;  $\alpha$ -карбозокси производное — по [10],  $\alpha$ -бромпроизводное — согласно [11], диметилизопропенилфосфонат — из соответствующего дихлорангидрида [3] и метанола в присутствии триэтамина. Способы очистки и контроля чистоты этих мономеров, органических сомономеров, растворителей и инициаторов, методики подготовки и проведения опытов по сополимеризации, очистки и анализа сополимеров соответствуют указанным в работе [2], за исключением следующего.

Сополимеры диэтил- $\alpha$ -ацетоксиvinилфосфоната и ДЭВФ представляют собой вязкие жидкости, изученные газохроматографическим методом (хроматограф «Цвет-5» с катарометром, стеклянная колонка  $1 \text{ m} \times 3,5 \text{ mm}$ , неподвижная фаза ПФМС-4 на хеласорбе AW, температура  $175^\circ$ , газ-носитель — азот  $40 \text{ ml/min}$ , определение концентраций методом стандартных смесей). Остальные сополимеры представляли собой бесцветные порошки, поэтому сополимеризацию исследовали препаративно. Температура и продолжительность сополимеризации, увеличивающаяся с ростом содержания в смеси фосфорного компонента, указаны в таблице. При  $60^\circ$

в качестве инициатора применяли ДАК (в системах со Ст, ММА, ДЭВФ –  $8 \cdot 10^{-2}$  моль/л, в системах с ВА –  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л), при  $70^\circ$  – перекись бензоила  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Начальные скорости сополимеризации составляли (%/ч): Ст – 5,3; ММА – 25; ВА – 15. Для очистки сополимеры переосаждали из бензола в петролейный эфир.

Константы сополимеризации в системах с ВА и в системе диэтилизопропенилфосфонат – Ст определяли по Файнеману – Россу (выходы 2–9%), в остальных системах – по Майо – Льюису (выход менее 15%, обычно 8–12%, кроме системы с карбетоксипроизводным, где выход достигал 20%). Расчет проводили аналитически по способу [12]; применение к некоторым системам графического способа [13] дало те же результаты.

Параметры сополимеризации  $C_2H=C\begin{cases} PO(OR) \\ X \end{cases} (M_1)$

$M_1$		$M_2$	$T^\circ$	Продолжительность, ч	$r_1$	$r_2$	$e_1$	$Q_1$
X	R							
H	$C_2H_5$							
III $\bar{e}_1=0,92$ , $n^*=6$ ,	$\bar{Q}_1=0,074$ $R=0,99$	MMA	70	1–2	$0,04 \pm 0,02$	$11,1 \pm 0,2$	1,28	0,09
$CH_3$	$CH_3$	Ст	60	3–54	$0,23 \pm 0,05$	$8,6 \pm 0,6$	–	–
V $\bar{e}_1=1,12$ , $n=3$ ,	$\bar{Q}_1=0,033$ $R=0,95$	MMA	60	4–49	0,2	30	–	–
		ВА	60	0,3–174	$0,99 \pm 0,13$	$0,14 \pm 0,01$	0,57	0,05
Br	$C_2H_5$	MMA	70	1,75–5,5	$0,04 \pm 0,04$	$1,25 \pm 0,15$	2,11	1,16
$OCOCH_3$	$C_2H_5$	Ст	60	1–20	0 ± 0,05	$3,88 \pm 0,37$	–	–
IV $\bar{e}_1=0,51$ , $n=4$	$\bar{Q}_1=0,076$ $R=0,86$	MMA	60	0,5–7	$0,01 \pm 0,01$	$4,70 \pm 0,60$	2,65	0,34
		ВА	60	0,5–15	$0,60 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,02$	0,87	0,09
		ДЭВФ	60	8,5	$0,55 \pm 0,20$	$0,62 \pm 0,30$	2,08	0,45
$COOC_2H_5$	$C_2H_5$	MMA	70	0,75–1,3	$0,05 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,05$	2,11	1,16
$COOCH_3$	$C_2H_5$	MMA	70		0,2 **	1,3 **	1,54	0,90

\* Кроме указанной здесь величины  $r_2$ , в системе с MMA для вычисления  $\bar{e}_1$ ,  $\bar{Q}_1$  использованы также значения  $r_2$  в системах со Ст, ВА, метилакрилатом и акрилонитрилом из работ [2, 14 – 16], отобранные согласно процедуре Гринли [17].

\*\* Вычислено по данным работы [8].

Из рис. 1 видно, что исследованные пары сомономеров распадаются на две группы. Первая включает системы с сопряженными мономерами (Ст, ММА). При любых соотношениях этих мономеров и  $\alpha$ -ЗВФ сополимеры обогащены нефосфорными звеньями. Более пригодны для сополимеризации с  $\alpha$ -ЗВФ малосопряженные и несопряженные мономеры – ДЭВФ и ВА, образующие с  $\alpha$ -ЗВФ вторую группу систем, которые в значительном интервале соотношений составов дают сополимеры, обогащенные фосфорсодержащими звеньями по сравнению со смесью мономеров.

Константы сополимеризации, приведенные в таблице, показывают, что макрорадикалы  $\alpha$ -ЗВФ легче присоединяются к сопряженным мономерам, чем к собственным, но это отношение меняется на обратное при переходе к сомономерам второй группы. Сравнение констант  $r_2$  из таблицы и известных констант сополимеризации в других системах показывает, что по отношению к макрорадикалам Ст, ММА и ВА  $\alpha$ -ЗВФ, как и незамещенные в винильной группе винилфосфонаты [2], занимают промежуточное положение между сопряженными и несопряженными мономерами. Это согласуется и с поведением изопропенилфосфонатов ( $X=CH_3$ ) по отношению к низкомолекулярному фенильному радикалу [18].

В таблице приведены также вычисленные обычным способом параметры Алфрея – Прайса для тех из исследованных систем, где их вычисление было возможно ( $e_1$ ,  $Q_1$ ), и усредненные по Люсси – Гринли [17] параметры  $\bar{e}_1$ ,  $\bar{Q}_1$  (римская цифра – номер группы надежности по классификации Гринли [17],  $n$  – число принятых в расчет систем,  $R$  – коэффициент корреляции). Кроме обычных преимуществ расчета по Люсси – Гринли, для фосфорорганических мономеров эта схема особенно выгодна так как для

них очень часто, например, в рассматриваемых системах первой группы константы сополимеризации, характеризующие фосфорсодержащий макрорадикал ( $r_1$ ), малы и определены с большей относительной погрешностью, чем константы, относящиеся к макрорадикалу нефосфорного мономера ( $r_2$ ), которые только и входят в уравнение Люсси. Кроме того, для расчета  $\bar{e}$  и  $\bar{Q}$  по Люсси – Гринли возможно использование систем с  $r_1 \cdot r_2 > 1$  и с  $r_1 = 0$ . Три такие системы также встречаются среди обсуждаемых в этой статье.

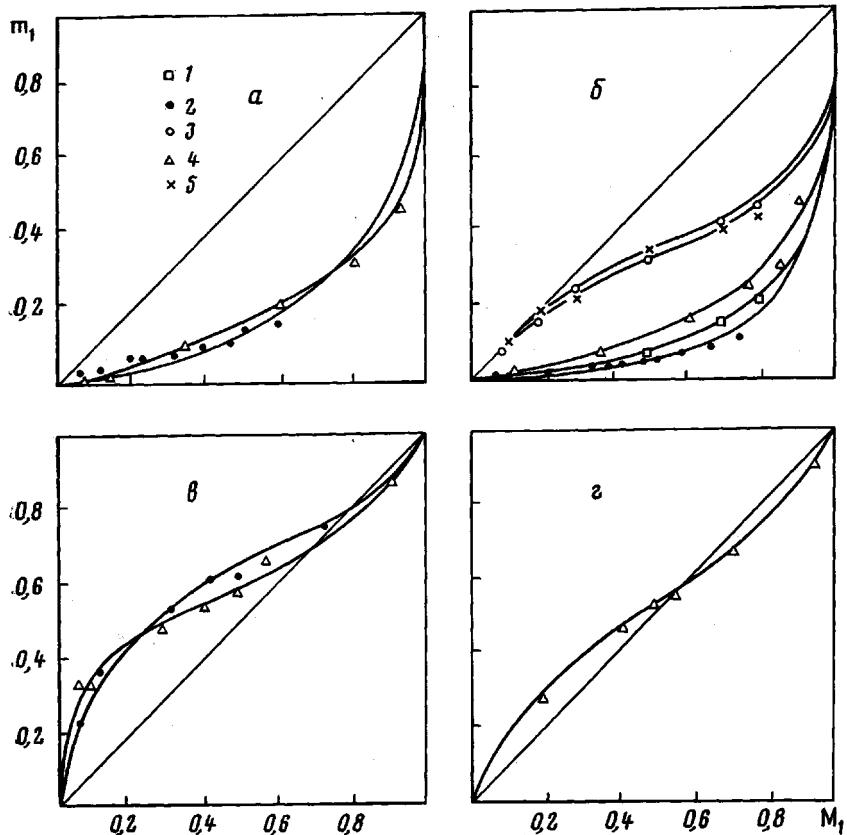


Рис. 1. Зависимости состава сополимера от состава исходной смеси  $M_1$  –  $\alpha$ -ЗВФ: 1 –  $X=H$ ,  $R=C_2H_5$ ; 2 –  $X=CH_3$ ,  $R=CH_3$ ; 3 –  $X=Br$ ,  $R=C_2H_5$ ; 4 –  $X=OCOCH_3$ ,  $R=C_2H_5$ ; 5 –  $X=COOC_2H_5$ ,  $R=C_2H_5$ ;  $M_2$ : а – Ст, б – ММА, в – ВА, г – ДЭВФ

Как величины  $e_1$ ,  $Q_1$ , так и  $\bar{e}_1$ ,  $\bar{Q}_1$  указывают на то, что  $\alpha$ -ацетокси- и  $\alpha$ -метилвинилфосфонаты, подобно незамещенным винилфосфонатам [2], являются электроноакцепторными мономерами. Судя по величинам  $e_1$ ,  $Q_1$ , в системах с MMA  $\alpha$ -карбалкоксифосфонаты – также электроноакцепторные мономеры, но сильно сопряженные. Сильное сопряжение имеет место именно с карбалкоксигруппой, так как способность к сопряжению присоединенной к тому же атому углерода винила фосфоновой группы весьма мала, о чем свидетельствует величина  $Q_1$  в системе ДЭВФ – MMA (таблица). Тем не менее сополимеризация  $\alpha$ -карбалкоксивинилфосфонатов с MMA больше напоминает поведение ДЭВФ ( $r_1 \ll r_2$ ), чем метакрилатов. Это следствие повышенной электроноакцепторности ( $e_1$ )  $\alpha$ -карбалкоксивинилфосфонатов за счет введения двух резко электроотрицательных групп.

Интересно сравнить поведение диэтил- $\alpha$ -ацетоксивинилфосфоната с обоими «родоначальными» монозамещенными этиленами – ДЭВФ и ВА. При одинаковых значениях  $r_1$  константы  $r_2$  для системы с ДЭВФ почти на порядок больше, что отражает в первую очередь примерное равенство факторов резонансной стабилизации в обоих мономерах, содержащих фосфоно-

вую группу, и значительно меньшее, чем в них, сопряжение в ВА. Интересно, что  $\alpha$ -ацетоксилирование ДЭВФ, так же как и его ближайшего структурного органического аналога — этилакрилата [19], практически не приводит к изменению констант сополимеризации со Ст.

Как и для не замещенных в винильной группе винилфосфонатов [2], для большинства изученных систем с  $\alpha$ -ЗВФ имеет место широкий и глубокий минимум кривых зависимостей скоростей (выходов) сополимеризации от состава мономерной смеси (рис. 2). Однако системы  $\alpha$ -ацетоксивинилфосфоната со Ст и MMA ведут себя в этом отношении совершенно

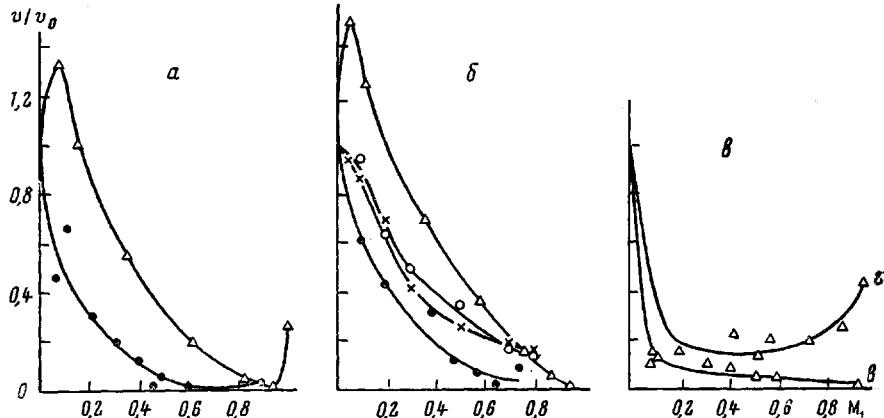


Рис. 2. Зависимости относительных скоростей сополимеризации от состава мономерных смесей. Обозначения как на рис. 1

отлично, образуя на кривых заметный максимум примерно при 0,05 мол. доли фосфорсодержащего мономера и показывая большие скорости сополимеризации при других соотношениях мономеров, чем в прочих системах. Причины такого различия пока неясны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sander M., Steininger E. J. Macromolec. Sci. C., 1967, v. 1, p. 1.
2. Левин Я. А., Фридман Г. Б., Иванов Б. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 845.
3. Левин Я. А., Газизова Л. Х., Горин Я. А. А. с. 250138 (СССР).— Опубл. в Б. И. 1969, № 26.
4. Kennedy J., Meauburn G. M. Chem. Ind., 1956, N 35, p. 930.
5. Иванов Б. Е., Левин Я. А. В кн.: Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976, с. 72.
6. Аловитдинов А. Б., Хамдамова Д. К., Курбанов А. И., Кучкаров А. Б. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 886.
7. Пудовик А. Н., Кузовлев Р. Г. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 737.
8. Пудовик А. Н., Кузовлев Р. Г. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 9, с. 1539.
9. Kosolapoff G. M. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, N 4, p. 1971.
10. Пудовик А. Н., Ястребова Г. Е., Никитина В. И. Ж. общ. химии, 1967, т. 37, № 12, с. 2790.
11. Кабачник М. И., Медведь Т. Я. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1959, № 12, с. 2142.
12. Езриелев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 8, с. 1670.
13. Kelen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, N 1, p. 1.
14. Arcus C. L., Matthews R. J. S. J. Chem. Soc., 1956, № 11, p. 4607.
15. Skwarski T., Wodka T. Polimery tworz. wielkocząsteczk., 1971, v. 16, № 5, с. 234.
16. Колесников Г. С., Родионова Е. Ф., Сафаралиева И. Г. Изв. АН СССР. Серия химич., 1963, № 11, с. 2028.
17. Greenly R. Z., J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 4, p. 505.
18. Левин Я. А., Абульханов А. Г., Нифедов В. П., Скоробогатова М. С., Иванов Б. Е. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 629.
19. Yamada B., Otsu T. J. Polymer Sci. A, 1969, v. 7, p. 2439.

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

Поступила в редакцию  
20.XI.1980

RADICAL COPOLYMERIZATION OF  $\alpha$ -SUBSTITUTED  
VINYL PHOSPHONATES

*Levin Ya. A., Fridman G. B., Gurskaya V. Sh.,  
Gazitsova L. Kh., Shulyndin S. V., Ivanov B. Ye.*

Summary

The radical copolymerization of some  $\alpha$ -substituted dialkylvinyl phosphonates:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{PO}(\text{OR})_2$  ( $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Br}, \text{OCOCH}_3, \text{COOC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) with styrene, methyl methacrylate and diethylvinyl phosphonate has been studied. It is found that the most suitable for the copolymerization with this type of phosphorous-containing monomers are the non-conjugated and slightly conjugated comonomers. The influence of structural factors on the copolymerization constants is discussed.