

УДК 541.64:547.341

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ
3,4-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕН-2-ФОСФОНАТОВ**

**Лыков А.Д., Машляковский Л.Н., Репкин В.Ю.,
Охрименко И.С.**

Изучена радикальная полимеризация до глубоких конверсий эфиров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфоновой кислоты. Установлено, что реакционная способность мономеров увеличивается с увеличением электроноакцепторных свойств и уменьшением размеров аллоксильных заместителей у атома фосфора. Во всех случаях образуются с высоким выходом высокомолекулярные ($M_w \approx 400\,000$) растворимые разветвленные полимеры. Установлено, что макромолекулы содержат только звенья 1,4-конформации. Полимеры в зависимости от природы заместителя у атома фосфора представляют собой твердые прочные пластики или эластичные каучукоподобные продукты.

1,3-Алкадиен-1-фосфонаты образуют при радикальной полимеризации высокомолекулярные растворимые жесткие гомополимеры [1, 2], напоминающие скорее пластики, чем эластомеры. Эти необычные для полидиенов свойства могут быть обусловлены как влиянием объемистых полярных фосфорсодержащих группировок, понижающих гибкость макромолекул, так и в значительной степени нерегулярностью структуры полимерных цепей, которые содержат 60—69% 3,4-звеньев и 40—31% 1,4-звеньев [3]. Повышенное содержание 3,4-звеньев определяется специфическим влиянием фосфорсодержащей группировки у концевого атома углерода на процесс полимеризации вследствие стерических препятствий 1,4-присоединению и малой способности к стабилизации растущего аллильного макрорадикала. Поэтому естественно ожидать существенного изменения микроструктуры и свойств полимеров при использовании в качестве исходных мономеров «фосфонопренов» — 1,3-алкадиенов с фосфорсодержащей группировкой в положении 2 диеновой системы [4].

В настоящем сообщении приведены результаты изучения радикальной полимеризации, строения и свойств гомополимеров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов (ДБФ) $\text{CH}_2=\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]-\text{CCl}=\text{CHCl}$, где R = $=\text{CH}_3$ (ДБФ-1), C_2H_5 (ДБФ-2), C_3H_7 (ДБФ-3), изо- C_3H_7 (ДБФ-4), C_4H_9 (ДБФ-5), C_6H_5 (ДБФ-6).

Синтез ДБФ, описан нами ранее [5]. Для полимеризации использовали свежеперегнанные мономеры с константами, приведенными в работе [5].

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в блоке в атмосфере аргона или воздуха при температуре $70 \pm 0,1^\circ$. В качестве инициатора использовали ДАК, очищенный перекристаллизацией из метанола (т. пл. 104°), в количестве 1,0 мол. %. Конверсию определяли гравиметрически, полимеры очищали трехкратным переосаждением дистилловым эфиrom или гексаном из растворов в CHCl_3 и сушили в вакууме до постоянного веса. Вязкость определяли в CHCl_3 при 20° в вискозиметре Уббеледе, молекулярные массы — методом светорассеяния в ТГФ.

Термомеханические кривые снимали на консистометре Хенпелера при нагрузке $7,5 \cdot 10^4$ Па (для ПДБФ-5 при $1,0 \cdot 10^4$ Па) и скорости нагревания 1 град/мин. Механические характеристики пленок полимеров, высушенных до постоянной массы в вакууме, определяли на динамометре «Поляни» при скорости деформации 4,1 мм/мин. Определение диэлектрических характеристик проводили согласно ГОСТ 6433.2-71 и ГОСТ 6433.4-71. Кривые термораспада снимали на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 град/мин.

ИК-спектры пленок поли-ДБФ толщиной 15—30 мкм снимали на спектрофотометре UR-20 в области 600 — 3600 см $^{-1}$. Спектры ЯМР- ^1H 5%-ных растворов полимеров в CCl_4 или в CDCl_3 и ^{31}P концентрированных растворов в CCl_4 записывали на спектрометре «Tesla BS-497» (100 МГц) и на приборе, сконструированном в ЛТИ им. Ленинского комсомола (16,2 МГц) соответственно. Химические сдвиги ^1H определяли относительно тетраметилсилана, ^{31}P — относительно 85%-ной H_3PO_4 .

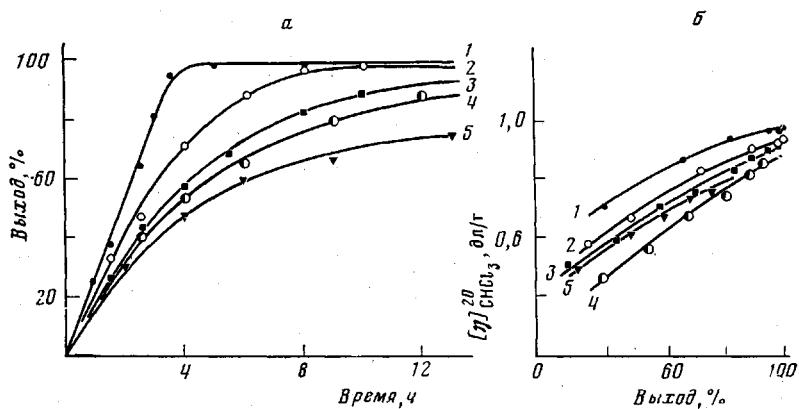


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от продолжительности реакции (а) и $[\eta]$ от глубины полимеризации ДБФ (б) в массе в атмосфере аргона при 70°, [ДАК] = 1,0 мол. %. Номера кривых соответствуют номерам мономеров и полимеров

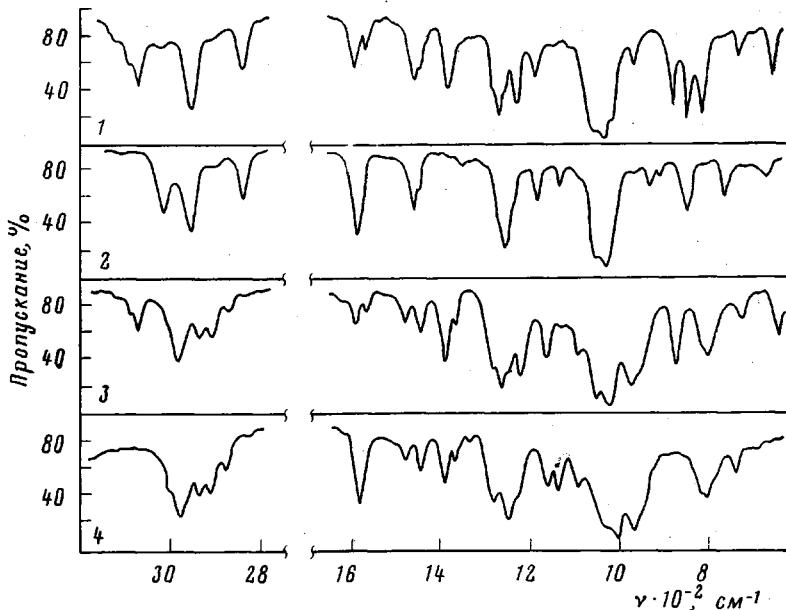


Рис. 2. ИК-спектры мономеров и полимеров: 1 – ДБФ-1, 2 – ПДБФ-1, 3 – ДБФ-2, 4 – ПДБФ-2

ДБФ, в отличие от неспособных к гомополимеризации фосфорсодержащих бутадиенов с двумя фосфоновыми группировками в положениях 2 и 3 диеновой системы [6], являются весьма реакционноспособными мономерами. В условиях радикальной полимеризации в инертной атмосфере или в присутствии кислорода воздуха они образуют с высоким выходом высокомолекулярные ($M_w \approx 400\ 000$) растворимые полимеры. Кинетические кривые, полученные при полимеризации ДБФ до глубоких степеней превращения (рис. 1, а), свидетельствуют о повышении реакционной способности мономеров с увеличением электроноакцепторных свойств и уменьшением размеров алкооксильных заместителей у атома фосфора в ряду ДБФ-1 > ДБФ-2 > ДБФ-3 > ДБФ-4 > ДБФ-5. Возрастание $[\eta]$ полимеров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов (ПДБФ) с увеличением глубины полимеризации (рис. 1, б) указывает на образование разветвленных полимеров вследствие реакций передачи цепи на полимер с участием аллильных атомов хлора и водорода, а также возможного присоединения по остаточным двойным связям макромолекул. Несмотря на это, гелеобразования не наблюдается вплоть до 100 %-ной конверсии.

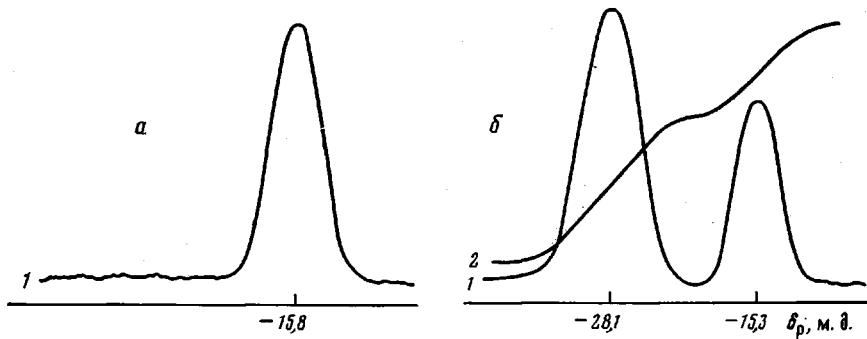


Рис. 3. Спектры ЯМР- ^{31}P полимеров диметиловых эфиров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфоновой (*а*) и 2-хлор-1,3-бутадиен-1-фосфоновой кислот (*б*) (10%-ные растворы в дейтерохлороформе, 24°; 16,2 МГц): 1 — основной спектр, 2 — интегральная запись спектра; содержание 1,4-звеньев, %: *а* — 100, *б* — 60 (3,4-звеньев 40%)

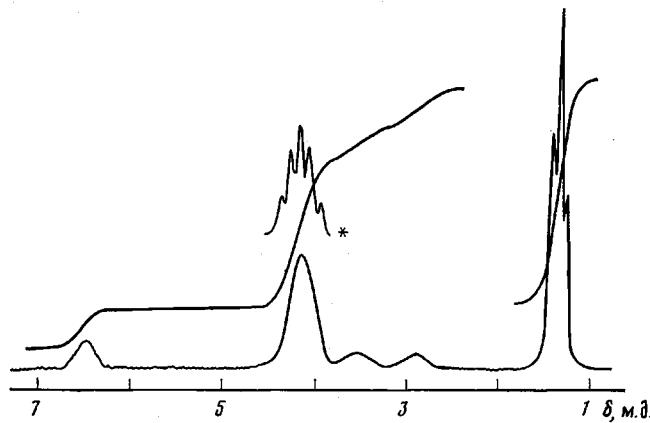
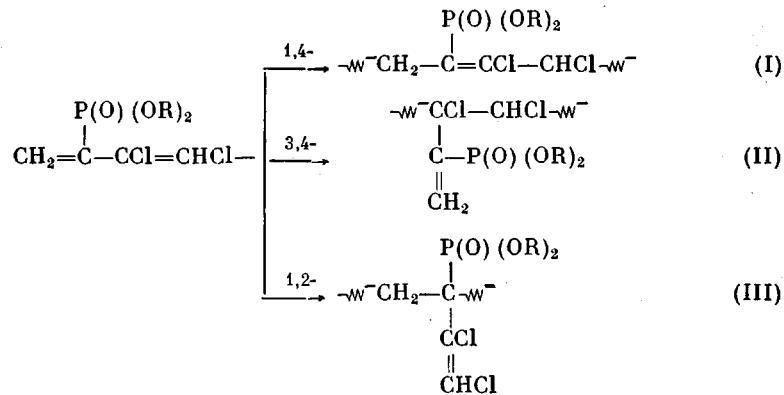


Рис. 4. Спектр ПМР полимера ПДБФ-2. Звездочка – 150°, в дейтеродиметилформамиде

При полимеризации ДБФ макромолекулярные цепи могут содержать звенья различной структуры



Для выяснения типа присоединения мономерных звеньев в поли-ДБФ мы использовали методы ЯМР-¹Н и ³¹Р и ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены ИК-спектры ДБФ-1 и ДБФ-2 и соответствующих полимеров. Их сравнение свидетельствует об исчезновении в результате полимеризации полос поглощения сопряженной диеновой группировки (1565 см^{-1}), а также валентных и внеплоскостных деформационных колебаний С—Н конечной метиленовой группы (3090 и 870 см^{-1}), что позволяет сделать заключение об отсутствии в поли-ДБФ звеньев 3,4-строения (II). В спектре ПДБФ-1 также исчезают полосы поглощения аналогичных колебаний в группе $=\text{CHCl}$ (3073 и 803 см^{-1}). Это может свидетельствовать и об

отсутствии 1,2-звеньев (III). В случае остальных поли-ДБФ поглощение в области 795—803 см⁻¹ сохраняется, очевидно, в результате наложения нескольких колебаний с близкой частотой. Вместе с тем правомерность исключения звеньев 1,2-структуры дополнительно подтверждается отсутствием в ИК-спектрах поли-ДБФ полосы поглощения 1222 см⁻¹ деформационных колебаний С—Н фрагмента —CCl=CHCl [7], наблюдающейся в спектрах исходных мономеров.

Полоса поглощения остаточной двойной связи (1588—1594 см⁻¹) в спектрах всех рассматриваемых поли-ДБФ характеризуется повышенной

Таблица 1

Химические сдвиги ядер ³¹P 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов, их полимеров и модельных соединений

Соединение	δ , м. д.	Фрагмент структуры полимера	δ , м. д.
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CCl}=\text{CHCl}$ $\quad \quad \quad \text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$		$\sim \text{W}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CCl}-\text{CHCl-W}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	
$\text{R}=\text{CH}_3$	-15,0	$\text{R}=\text{CH}_3$	-15,8 *
C_2H_5	-12,4	C_2H_5	-12,6
C_3H_7	-12,0	C_3H_7	-12,4
C_4H_9	-13,0	C_4H_9	-13,5
$\text{ClCH}_2-\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\quad \quad \quad \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	-13,1	$\sim \text{W}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{W}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	-28,1 *
$\text{BrCH}_2-\text{C}=\text{CCl}-\text{CHClBr}$ $\quad \quad \quad \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	-13,3	$\sim \text{W}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{W}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CCl}=\text{CHP}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	-15,3 *

* Спектры сняты в растворе в CDCl_3 .

интенсивностью и уменьшением частоты на 50—70 см⁻¹ по сравнению с частотой $\nu_{\text{C=C}}$ в спектрах соединений фосфора, где кратная связь находится в β-положении к фосфорильной группе [8, 9]. Это указывает на сопряжение двойной связи с группой Р=О и наличие у sp^2 -гибридизованного углеродного атома хлора [10], что согласуется с 1,4-структурой звеньев поли-ДБФ (I).

Убедительное подтверждение присутствия в макромолекулярных цепях лишь одного типа звеньев получено с помощью ЯМР-³¹P спектроскопии. На рис. 3, а в качестве примера приведен спектр ЯМР-³¹P ПДБФ-1. Аналогичные спектры получены и для остальных полимеров. Как видно, в спектре наблюдается только один сигнал ядер фосфора, в то время как при наличии в цепях поли-1,3-алкадиен-1-фосфонатов 3,4- и 1,4-звеньев им соответствуют два четких сигнала (рис. 3, б), отличающиеся по химическому сдвигу на 10—18 м.д. [3]. Сравнение величин химических сдвигов ³¹P (табл. 1, рис. 3) поли-ДБФ, исходных мономеров, а также специально синтезированных модельных соединений и полимера диметил-2-хлор-1,3-бутадиен-1-фосфоната, макромолекулы которого состоят из двух типов звеньев (табл. 1), позволяет однозначно отнести этот сигнал к резонансу ядер фосфора у двойной связи в структуре I поли-ДБФ. Таким образом, подтверждается вывод, сделанный на основании изучения ИК-спектров, об образовании полимеров с 1,4-конфигурацией звеньев.

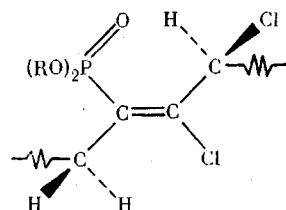
Данные ЯМР-¹H спектроскопии полимеров также подтверждают 1,4-полимеризацию ДБФ. Как видно из рис. 4, в спектре ПДБФ-2 наблюдаются четкие сигналы протонов этоксигруппы (триплет $\delta_{\text{CH}_3}=1,38$ м.д., $I_{\text{HH}}=-7,0$ Гц и $\delta_{\text{CH}_2}=4,16$ м.д.) и три уширенных за счет спин-спинового взаимодействия сигнала с хим. сдвигами 6,48; 3,61 и 2,88 м.д. Количественное соотношение протонов, соответствующих этим сигналам, составляет 1 : 1 : 1 : 4 : 6 (определенено путем интегральной записи спектра), т. е. согласуется с 1,4-структурой.

Пики при 3,61 и 2,88 м.д. можно отнести к неэквивалентным протонам $-\text{CH}_2-$ в 1,4-звеньях, а пик 6,48 м.д.— к резонансу протонов $-\text{CHCl}-$.

Обращает внимание необычно сильный низкопольный сдвиг этого сигнала, поскольку известно, что в полихлоралкадиенах протонам $-\text{CHCl}-$ во фрагменте $-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CCl}-$ соответствует сигнал 4,98–5,00 м.д. [11]. Учет вклада атома хлора в β -положении в химический сдвиг протона $-\text{CHCl}-$ в группе $-\text{CHCl}-\text{CCl}=\text{CCl}-$ по эмпирической аддитивной схеме Примаса, Арнданта, Эриста и Боммера [12] не меняет положения, так как он сравнительно невелик (+0,30 м.д.). Характерно, что даже пики протонов $-\text{CH}=$ в группе $-\text{CH}=\text{CCl}-$ полихлоралкадиенов расположены в области 5,50–6,00 м.д. [11].

Сигнал 6,48 м.д. поли-ДБФ не может быть отнесен и к резонансу протонов $\text{ClCH}=$ в 1,2-звеньях (III) не только на том основании, что их отсутствие доказано выше с помощью ЯМР- ^{31}P и ИК-спектроскопии, но также потому, что в исходных мономерах химический сдвиг протона в группе $\text{ClCH}=\text{CCl}-$ равен 7,20 м.д.

Вместе с тем сильный низкопольный сдвиг сигнала протона $-\text{CHCl}-$ легко объяснить, если допустить, что 1,4-звенья поли-3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов имеют *транс*-конфигурацию



В этом случае геометрия звена благоприятствует проявлению сильного полярного эффекта фосфородержащей группы, вследствие чего сигнал протона $-\text{CHCl}-$ смещается в слабое поле. Ранее было установлено, что величина подобного сдвига под влиянием группы $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ в Z-изомерах 2-метил-1,3-бутадиенфосфонатов (по сравнению с E-изомерами, где такой эффект отсутствует) составляет 1,0–1,2 м.д., что хорошо согласуется с теоретически вычисленным значением [13]. Следовательно, если принять химический сдвиг протона $-\text{CHCl}-$ в структуре $-\text{CHCl}-\text{CCl}=\text{CCl}-$ равным 5,30 м.д., как было показано выше, и учесть его смещение в слабое поле на 1,0–1,2 м.д. под влиянием фосфородержащей группы в звеньях 1,4-*транс*-конфигурации поли-ДБФ, то для протона $-\text{CHCl}-$ поли-ДБФ получим хим. сдвиг 6,30–6,50 м.д., что совпадает с экспериментальным сдвигом 6,48 м.д.

Таким образом, данные ЯМР- ^1H и ^{31}P и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что при радикальной полимеризации фосфонопренов образуются полимеры более регулярного строения, чем в случае полимеризации 1,3-алкадиен-1-фосфонатов, которые в пределах точности эксперимента содержат только 1,4-звенья, по-видимому, *транс*-конфигурации.

Поли-ДБФ после переосаждения и сушки в вакууме представляют собой твердые прочные пластики или эластичные каучукоподобные полимеры (ПДБФ-5) (табл. 2), хорошо растворимые в хлорированных и ароматических углеводородах, ТГФ, диоксане, ДМФ. Широкий интервал их высокоэластического состояния, достигающий 100°, характерен для высокомолекулярных аморфных полимеров. С увеличением длины алcoxильного заместителя у атома фосфора возрастает экранирование полярной фосфорильной группы, сопровождающееся уменьшением межмолекулярного взаимодействия и существенным повышением гибкости макромолекулярных цепей. Соответственно этому происходит понижение T_c , уменьшение прочности полимеров и увеличение их относительного удлинения при разрыве вплоть до 660% (табл. 2). Введение разветвленного изопропильного радикала (ПДБФ-4) или объемистой фенильной группы (ПДБФ-6), напротив, приводит к повышению жесткости цепи. Важно отметить, что вследствие регулярности структуры макромолекул и высокой молекулярной массы полифосфонопрены на 1–2 порядка превосходят по эластичности полимеры 1,3-алкадиен-1-фосфонатов [4]. Этим же обуслов-

Таблица 2

**Свойства полимеров 3,4-дихлор-1,3-бутадиен-2-фосфонатов
и пленок на их основе**

Свойства	Полимер					
	ПДБФ-1	ПДБФ-2	ПДБФ-3	ПДБФ-4	ПДБФ-5	ПДБФ-6
d , кг/м ³	1500	1390	1320	1310	1260	1470
[η], дL/г	0,81	0,89	0,80	0,85	0,76	0,64
T_c , °	106	69	40	78	14	103
T_t , °	208	164	124	159	103	152
σ_p , МПа	51	30	25	36	4	49
ε_p , %	125	215	320	55	660	30
Γ_{10}^*	218	244	244	220	239	300
Γ_{50}^{**}	448	446	406	344	385	452
$\rho_v \cdot 10^{-12} ***$, Ом·м	2	4	7	10	—	50
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	2,6	2,9	3,0	2,7	—	2,4

* Температура 10%-ной деструкции; ** 50%-ной деструкции. *** ρ_v — удельное объемное электрическое сопротивление.

лены и большие вынужденно-эластические деформации поли-ДБФ, находящихся в стеклообразном состоянии.

Поли-ДБФ стабильны при нагревании в атмосфере воздуха до 150—200°, при 220—240° наблюдается 10%-ная убыль массы полимеров, обусловленная их дегидрохлорированием. Вследствие этого образцы достаточно быстро темнеют и начинают терять эластичность. Вместе с тем при температурах порядка 300° скорость разложения резко понижается, и дальнейшая деструкция полимеров происходит с меньшей интенсивностью. Одновременное присутствие в поли-ДБФ атомов фосфора и хлора придает им высокую огнестойкость: полимеры не горят в пламени горелки, а разлагаются, образуя карбонизованный остаток. ПДБФ-5 мгновенно затухает при вынесении из пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Богданова Л. В., Охрименко И. С. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 7, с. 563.
2. Березина Г. Г., Машляковский Л. Н., Охрименко И. С., Лебедев В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 87.
3. Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Догадина А. В., Ионин Б. И., Смирнов С. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 308.
4. Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Догадина А. В., Ефанов В. А., Ионин Б. И., Охрименко И. С., Петров А. А., Кугянин Л. И. А. с. 717073 (СССР).—Опубл. в Б. И. 1980, № 7, с. 125.
5. Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Вафина Г. С., Ионин Б. И., Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 8, с. 1703.
6. Шулындина С. В., Яковleva С. В., Санатуллин Х. Г., Иванов Б. Е. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 4, с. 272.
7. Ордуханян К. А., Тонаоян В. Д., Петросян Р. А., Багдасарян Р. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, № 6, с. 1111. Рукопись деп. в ВИНТИ, М., Деп. № 1149-79.
8. Пудовик А. Н., Коновалова И. В. Ж. общ. химии, 1961, т. 31, № 5, с. 1693.
9. Словохотова Н. А., Анисимов К. Н., Куницкая Г. М., Колобова Н. Е. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1961, № 1, с. 71.
10. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971, с. 39.
11. Супрун А. П., Воинцева И. И., Соболева Т. А., Шашков А. С., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1106.
12. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М.: Мир, 1974, с. 27.
13. Тимофеева Т. Н., Машляковский Л. Н., Ионин Б. И., Петров А. А. Ж. общ. химии, 1969, т. 39, № 5, с. 1048.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
11.II.1981

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERS
OF 3,4-DICHLORO-1,3-BUTADIENE-2-PHOSPHONATES**

***Lykov A. D., Mashlyakovskii L. N., Repkin V. Yu.,
Okhrimenko I. S.***

S u m m a r y

The radical polymerization of esters of 3,4-dichloro-1,3-butadiene-2-phosphonic acids up to high degree of conversion has been studied. An increase of reactivity of monomers with increasing of electron-acceptor properties and decreasing of the size of alcoxyl substituents near the phosphorus atom was established. For all the cases the high-molecular ($M_w=400\,000$) soluble branched polymers were formed. It was found that macromolecules contained only the units of 1,4-configuration. Depending on the nature of the substituent near the phosphorus atom the products were solid firm plastics or elastic rubber-like polymers.