

УДК 541.64:547(241+39)

**СОПОЛИМЕРЫ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНТИОНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
С 1,1,2-ТРИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНОМ И ЭТИЛОВЫМ
ЭФИРОМ α -ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Гололобов Ю. Г., Климентова Н. В., Магер К. А.,
Супрун А. П., Петровский П. В., Полякова А. М.,
Машляковский Л. Н., Прорубщиков А. Ю.,
Комарова Л. И., Казанцева В. В.

Исследована радикальная сополимеризация диметилового эфира 2-метил-1,3-бутадиентионфосфоновой кислоты с 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиеном и этиловым эфиrom α -цианакриловой кислоты. Спектрами ИК и ЯМР (^1H и ^{31}P) установлено, что полимеризация фосфорсодержащего мономера и сополимеризация при его избытке протекает преимущественно в положение 3, 4. Показано, что одновременное присутствие фосфора и хлора в сополимерах обусловливает их пониженную горючесть: значения кислородного индекса находятся в пределах 21–45. Из растворов сополимеров в хлорированных и ароматических углеводородах могут быть получены эластичные и прочные пленки.

Известно, что диеновые фосфорсодержащие мономеры гораздо активнее вступают в реакцию сополимеризации, чем их виниловые аналоги [1].

В настоящем сообщении приведены результаты сополимеризации диметилового эфира 2-метил-1,3-бутадиентионфосфоновой кислоты (МБТФ) с 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиеном (ТХБ) и с этиловым эфиrom α -цианакриловой кислоты (ЭЦА) в массе, а также данные по строению и свойствам образующихся сополимеров.

МБТФ, ТХБ и ЭЦА синтезировали по известным методикам [2–4]. МБТФ, т. кип. 75–76°/399 Па, d_4^{20} 1,092, n_D^{20} 1,5394; ТХБ: т. кип. 32°/665 Па, d_4^{20} 1,3745, n_D^{20} 1,5345; ЭЦА: т. кип. 63°/399 Па, d_4^{20} 1,0921, n_D^{20} 1,4385.

Сополимеризацию проводили в стеклянных вакуумированных ампулах в присутствии радикальных инициаторов (0,5–1 мол.% от суммы мономеров) в интервале температур 3–120° в течение 3–10 ч. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из хлороформа, бензола, ацетона, нитрометана в спирт и сушили в вакууме до постоянного веса. Исследование строения полимеров проводили методами ИК- и ЯМР (^1H и ^{31}P)-спектроскопии. Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P -9–10%-ных растворов полимеров в CDCl_3 получали на спектрометре «Bruker WP-200-SY» с рабочими частотами 200,13 и 81,01 МГц, с использованием ГМДС ($\delta=0,05$ м. д.) и 85%-ной H_3PO_4 в качестве внутреннего и внешнего эталонов соответственно.

Спектр ЯМР ^1H мономера ЭЦА ($\text{CH}_2=\overset{\text{CH}}{\underset{|}{\text{C}}} \text{—COOC}_2\text{H}_5$): 1,337 м. д., т, $^3J_{\text{HH}}=7,1$ 3Н, CH_2 ; 4,318 м. д., к, $^3J_{\text{HH}}=7,1$ 2Н, CH_2 ; 6,796 м. д., 7,068 м. д., два с, $2\text{H}=\overset{\text{CH}}{\underset{|}{\text{CH}}}_2$, $^2J_{\text{HH}} \leqslant 0,3$ Гц. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в виде пленок (10–15 мкм) в области 600–3600 см^{–1}. Пленки для физико-механических испытаний получали из хлороформа, хлористого метилена или бензола толщиной 50–70 мкм.

При сополимеризации указанных мономеров были получены новые сополимеры с фосфором в боковой цепи в виде жестких блоков, вязкотекучих масс, каучуков и порошков, что в значительной степени определяется условиями реакции, а также структурой образующихся макромолекул.

Как следует из табл. 1, МБТФ и ТХБ вступают примерно с одинаковой активностью в реакцию сополимеризации и состав сополимеров мало отличается от состава исходной смеси мономеров. Вместе с тем модификация МБТФ звеньями ТХБ не только увеличивает ММ полимеров, но придает также эластичность пленкам (табл. 2). Сочетание звеньев ЭЦА с МБТФ дает возможность синтезировать сополимеры различной химиче-

Таблица 1
Сополимеризация МБТФ с ТХБ и ЭЦА

Исходный состав смеси мономеров МБТФ : сомономер, мол. доли	Выход *, %	Содержание МБТФ в сополимере, мол. %	T_c°	η^{**} при 25° , дл/г
1,1,2-Трихлор-1,3-бутадиен				
1 : 0	60/70	100	55	0,12
4 : 1	50/77	80,1	64	0,33
1 : 1	45/71,3	58,3	60	0,44
1 : 4	55/83,5	18,7	70	0,70
Этил- α -цианакрилат				
1 : 4	55	70	105	0,50
1 : 1	50	52	95	0,43
4 : 1	40	25	80	0,29

* Инициатор — ДАК, в числителе 0,5, в знаменателе 1 мол.%; 60°; 10 ч.

** Приведенная вязкость 1%-ного раствора для сополимеров с ТХБ в бензole; для сополимеров с ЭЦА — в нитрометане.

Таблица 2

Механические характеристики пленок сополимеров МБТФ с ТХБ

Содержание МБТФ в сополимере, мол. %	Разрывное напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Растворитель
100	Пленки хрупкие	—	—
80	26,0 23,0 16,0	1,5 1,5 3,0	C ₆ H ₆ CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂
50	2,0 8,0 30,0	490,0 82,0 1,2	C ₆ H ₆ CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂
20	3,3 4,0 14,0	640,0 620,0 24,0	C ₆ H ₆ CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂

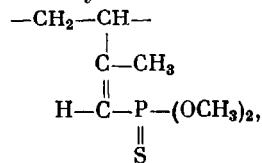
ской структуры, увеличить температуру стеклования и получить новые клеи холодного отверждения [5].

Сополимеры растворимы в хлорированных и ароматических углеводородах, а также в ацетоне, ТГФ и нитрометане, причем растворимость сополимеров не изменяется при хранении.

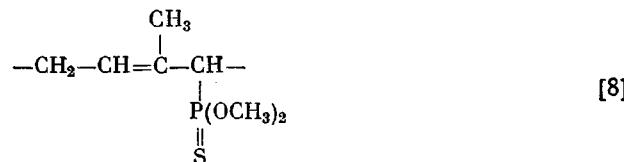
В литературе имеются сведения о полимеризации замещенных 1,3-бутадиенов и производных 1,3-алкадиенфосфоновых кислот как в 3,4- так и 1,4-положения [6–8]. Ранее было показано, что радикальная полимеризация диметиловых эфиров фосфоновой кислоты протекает преимущественно (на 60–69%) по 3,4-присоединению [8]. При изучении сополимеризации 1,3-алкадиенфосфоновых кислот со стиролом и метилметакрилатом авторы статьи [9] наблюдали протекание сополимеризации в основном в 3,4-положение.

В спектрах ПМР полимера МБТФ олефиновые протоны, протоны метокси- и метильных групп проявляются соответственно в области 4,5–5,7 м.д., при 3,66 (${}^3J_{\text{PH}}=13$ Гц), при 1,66 и 1,91 м.д., а метиновые и метленовые протоны наблюдаются в виде широкого сигнала в области 1–4 м.д.

В спектре ЯМР ${}^{31}\text{P}$ наблюдаются два уширенных сигнала ядер ${}^{31}\text{P}$ с центрами при 103,7 и 85,3 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1,0:1,4, что свидетельствует о наличии звеньев как 3,4-



так и 1,4-присоединения



Такое же отношение интегральных интенсивностей наблюдается для сигналов олефиновых протонов при 5,214 м.д. ($^2J_{\text{PH}}=21$ Гц) и 5,519 м.д. этого гомополимера, отнесенных нами к метиновым протонам 3,4- и 1,4-звеньев $-\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{P}-(\text{OCH}_3)_2$ и $-\text{C}=\text{CH}-$ соответственно. Отсюда следует, что со-

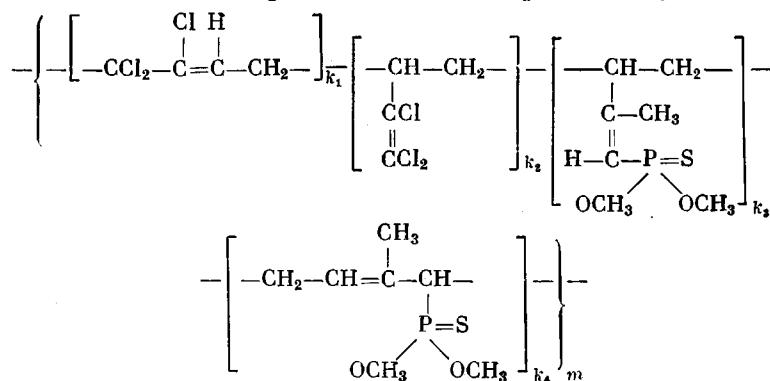


держание звеньев с атомом фосфора в геминальном положении по отношению к олефиновому протону (3,4-положение) составляет 58%, а с олефиновым протоном в основной цепи (1,4-присоединение) 42%. Повышенное содержание звеньев 3,4-присоединения, по-видимому, определяется влиянием фосфорсодержащей группировки у концевого атома углерода на процесс полимеризации вследствие стерических препятствий, а также малой способности к стабилизации растущего аллильного радикала.

При радикальной полимеризации ТХБ в основном реализуются структуры 1,4-(85–90%) и 3,4-(15–10%) присоединения [10, 11].

Сополимеризация ТХБ с МБТФ может протекать с образованием 1,4-присоединения у ТХБ и 3,4-присоединения у МБТФ по типу «голова к хвосту», возможно также образование структур 3,4-присоединения у ТХБ и 1,4-присоединения у МБТФ, а также аномальное присоединение типа «голова к голове», «хвост к хвосту» и образование различных пространственных изомеров.

Реальная цепь сополимера может быть построена следующим образом:

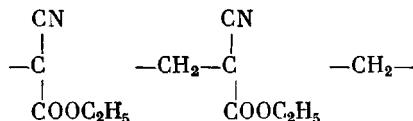


В спектре ЯМР ^{31}P сополимера, содержащего по данным элементного анализа 81% звеньев ТХБ, наблюдается два сигнала ядер ^{31}P с центрами при 100,1 и 86,6 м.д. с отношением интегральных интенсивностей 2,4:1 соответственно.

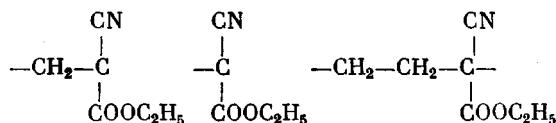
В спектре ПМР этого сополимера в области, характерной для олефиновых протонов, наблюдаются следующие сигналы: 6,612; 6,449; 5,849 м.д. ($^2J_{\text{PH}}=21$ Гц) и 5,448 м.д. с относительными интегральными интенсивностями 9; 3,5; 1 и 2 соответственно. Первые два из них отвечают олефиновым протонам ТХБ ($-\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), находящимся в *транс*- (72%) и *цик*- положении (28%) к атому хлора. Следует отметить, что хим. сдвиг олефинового протона аналогичной группы $-\text{CCl}=\text{CH}-$ в полигексахлорбутадиене имеет близкое значение 6,65 м.д. [10]. Два других сигнала, как отмечено выше, принадлежат олефиновым протонам фосфорсодержащих звеньев МБТФ 3,4- и 1,4-присоединения. Их относительное содержание составляет 33,5 и 66,5% соответственно. Содержание хлорированных звеньев по данным ПМР составляет 81% и согласуется с данными элементного анализа.

В спектре ЯМР ^{31}P сополимера с избытком звеньев МБТФ (80%) отношение интегральных интенсивностей сигналов с центрами при 102,0 и 85,2 м.д. равно 1,5. Исходя из соотношения интегральных интенсивностей сигналов олефиновых протонов в спектре ПМР можно заключить, что содержание звеньев ТХБ, а также 3,4- и 1,4-звеньев МБТФ составляет 19,52 и 29% соответственно, т. е. при избытке МБТФ у последнего в сополимере преобладает структура 3,4-присоединения. В звеньях же ТХБ реализуется в основном 1,4-присоединение, но наблюдается избыток (70%) *цис*-изомеров олефиновых протонов к атому хлора.

Гомополимер ЭЦА может строиться по типу «голова к хвосту»



или аномально «голова к голове» или «хвост к хвосту»



В спектре ПМР гомополимера ЭЦА кроме сигналов карбэтоксигрупп (1,365; 4,305 м.д. $^3J_{\text{HH}}=6,5$ Гц) наблюдается уширенный синглетный сигнал метиленовых протонов основной цепи нормального строения «голова к хвосту» и АВ-квадруплет метиленовых протонов основной цепи аномального строения ($\delta_A=2,942$, $\delta_B=2,840$ м.д., $^2J_{\text{HH}}=14$ Гц), в которой метиленовая группа непосредственно связана по крайней мере с одним асимметрическим углеродным атомом, причем содержание их составляет 60 и 40% соответственно.

Сополимер МБТФ с ЭЦА (содержание МБТФ 25%, по данным элементного анализа) на основании ПМР-спектра состоит из звеньев МБТФ 3,4-присоединения (11%) и 1,4-присоединения (19%), количество звеньев ЭЦА 70%, из них аномально построенных 25%.

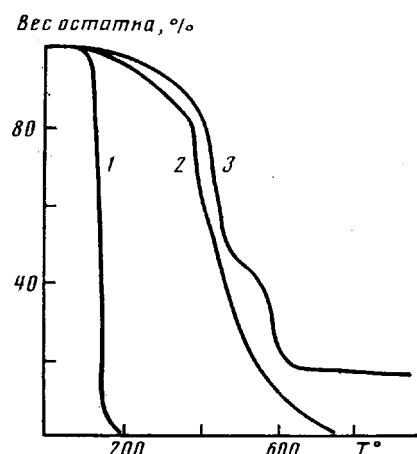
Таким образом, при избытке МБТФ в сополимерах реализуется в основном структура 3,4-присоединения, соотношение звеньев такое же, как и при гомополимеризации.

Кривые ТГА гомополимера ЭЦА (1) и сополимеров МБТФ с ТХБ (2) и с ЭЦА (3). Мольное соотношение МБТФ: сополимер = 80 : 20 (2) и 75 : 25 (3)

В спектрах наблюдаются также сигналы, характеризующие аномальное построение цепи присоединения по типу «голова к голове» и «хвост к хвосту», а также *цис*-изомерию метильной группы к тионфосфоновой.

В ИК-спектрах всех исследуемых сополимеров отсутствуют полосы, обусловленные диеновой группировкой. Вместе с тем наблюдаются полосы связи $\text{C}=\text{C}$: 1590 ($-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), 1645 ($-\text{CCl}=\text{CH}-$) и 1619 cm^{-1} полимБТФ в положении 3,4 [8].

Соотношение интенсивностей полос 1590 и 1645 cm^{-1} в сополимерах такое же, как в гомополимере ТХБ; это подтверждает вывод о том, что соотношение звеньев ТХБ 1,4- и 3,4-присоединения в сополимерах с МБТФ такое же, как в гомополимере ТХБ, а в МБТФ (при его избытке) в сополимере реализуется преимущественно 3,4-присоединение (наблюдается одна полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ при 1619 cm^{-1}). В спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для CH



(3004 см⁻¹), P=S (614,632 и 786 см⁻¹), P-O-CH₃ (1027, 1052, 1173–1186 см⁻¹) и C-Cl (800 см⁻¹).

В ИК-спектрах сополимеров МБТФ с ЭЦА присутствуют полосы поглощения, характерные как для МБТФ, так и для ЭЦА (C=O: 1720–1750 см⁻¹, CN: 2250–2260 см⁻¹).

Полученные сополимеры стабильны при нагревании в атмосфере воздуха до 220–250°. При 240° наблюдается 5–10%-ная потеря веса полимера (рисунок). Одновременное присутствие фосфора и хлора в сополимерах обуславливает их пониженную горючность, причем некоторые сополимеры не горят в пламени горелки, плавятся с разложением, образуя карбонизованный остаток. Значения кислородного индекса сополимеров находятся в пределах 21–45. Из растворов сополимеров в хлорированных и ароматических углеводородах могут быть получены эластичные и прочные пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гефтер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М., 1960. С. 288.
2. Машляковский Л. Н., Загудаева Т. А., Ионин Б. И., Охрименко И. С., Петров А. А. // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 11/12. С. 2648.
3. Matsuda T., Yumoto T. // Bull. Chem. Soc. 1967. V. 40. № 8. P. 1991.
4. Коршак В. В., Полякова А. М., Магер К. А., Семянцев В. Н. А. с. 696013 СССР // Б. И. 1979. № 41. С. 96.
5. Гололовов Ю. Г., Полякова А. М., Магер К. А., Сусакина Т. И., Трухан И. А., Войтекунас Ю. Б., Машляковский Л. Н., Прорубщиков А. Ю. А. с. 1208058 СССР // Б. И. 1986. № 4. С. 143.
6. Marata K., Terada A. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. P. 2219.
7. Wei P. E., Millman G. E. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. P. 2305.
8. Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Догадина А. В., Ионин Б. И., Смирнов С. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 308.
9. Макаров К. А., Машляковский Л. Н., Шенков С. Д., Охрименко И. С., Николаев А. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 9. С. 675.
10. Супрун А. А., Соболева Т. А. // Высокомолек. соед. 1964. № 6. С. 1128.
11. Matsuda T., Fujii S. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. P. 2617.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
30.V.1986

COPOLYMERS OF DIMETHYL ESTER OF 2-METHYL-1,3-BUTADIENE-THIOPHOSPHONIC ACID WITH 1,1,2-TRICHLORO-1,3-BUTADIENE AND ETHYL ESTER OF α -CYANACRYLIC ACID

Gololobov Yu. G., Klementova N. V., Mager K. A., Suprun A. P.,
Petrovskii P. V., Polyakova A. M., Mashlyakovskii L. N.,
Prorubshchikov A. Yu., Komarova L. I., Kazantseva V. V.

Summary

Radical copolymerization of dimethyl ester of 2-methyl-1,3-butadiene-thiophosphonic acid with 1,1,2-trichloro-1,3-butadiene and ethyl ester of α -cyanacrylic acid has been studied. It has been shown by IR and ¹H and ³¹P NMR spectroscopy that polymerization of phosphorus-containing monomer and copolymerization for its excess proceed presumably into the 3,4-position. The simultaneous presence of phosphorus and chlorine in copolymers decreases their combustibility: the values of the oxygen index range from 21 to 45. The elastic and strong films can be obtained from copolymers solutions in chlorinated and aromatic hydrocarbons.