

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 9, с. 1463–1468

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64.547.341

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ТРИПРОПЕНИЛФОСФИНОКСИДА С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

© 2002 г. Т. В. Раскулова, С. В. Малышева, Б. А. Сухов,
А. К. Халиуллин

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 29.11.2001 г.
Принята в печать 28.03.2002 г.

Исследована радикальная сополимеризация смеси три(*E*-пропен-1-ил)-, ди(*E*-пропен-1-ил)(*Z*-пропен-1-ил)-, ди(*E*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)фосфиноксидов с винилацетатом, стиролом и метилакрилатом, приводящая к образованию растворимых продуктов. Значения констант сополимеризации и параметров *Q*—е Алfreя—Прайса свидетельствуют о меньшей реакционной способности фосфороганических мономеров по сравнению с базовыми. Установлено, что процесс радикальной сополимеризации сопровождается изомеризацией ди(*E*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)фосфиноксида в ди(*Z*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)фосфиноксид. Пространственное расположение метильного радикала (*Z*- или *E*-) в три(пропен-1-ил)фосфиноксиде оказывает заметное влияние на реакционную способность последнего в радикальной сополимеризации.

Интерес к практическому применению фосфороганических полимеров определяется главным образом высокой огнестойкостью получаемых на их основе материалов [1]. Введение в полимеры антиприренов, хотя и не способно полностью предотвратить их разрушение при контакте с пламенем, существенно уменьшает скорость его распространения и в перспективе позволит получать самозатухающие материалы. Этот эффект усиливается, когда антиприрен входит в состав полимерного продукта [2]. В качестве подобных антиприренов часто используют непредельные фосфороганические соединения, которые могут быть вовлечены в реакцию сополимеризации с другими винильными мономерами [3]. Кроме того, сополимеры непредельных фосфороганических

соединений широко используют в качестве сорбентов для разделения тяжелых металлов, а также редкоземельных и трансуранных элементов и их изотопов [4].

Наиболее изученной в настоящее время является радикальная сополимеризация непредельных фосфороганических соединений с винильными мономерами [5–8]. Однако приводимый в литературе материал касается в основном производных винилфосфоновых [9, 10], бутадиен- и изопренфосфоновых кислот [11–13] и винилфосфатов [14]. Сополимеризация винилфосфинов и винилфосфиноксидов исследована только на примере винилдифенилфосфинов и винилдифенил-, винилди(изобутил)фосфиноксидов [15].

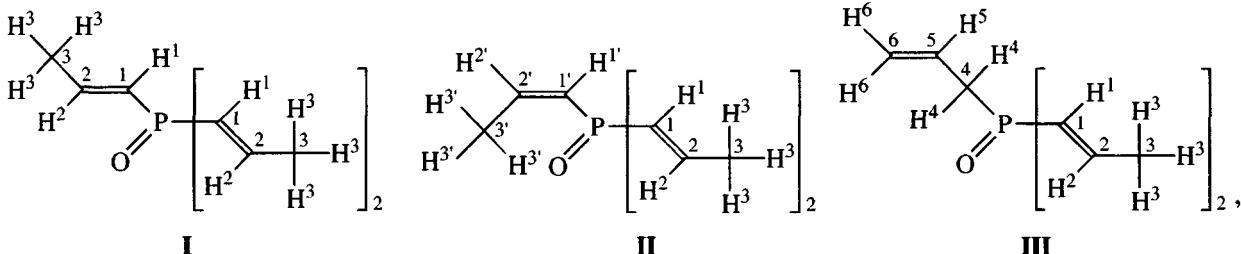
На наш взгляд, не менее интересным представляется изучение реакционной способности фос-

E-mail: khal@irioch.irk.ru (Раскулова Татьяна Валентиновна).

форсодержащих мономеров, имеющих в своем составе аллильные или пропенильные группировки. Авторами [16] разработан способ получения трипропенилфосфиноксидов, заключающийся в реакции красного фосфора с аллилгалогенидами в условиях межфазного катализа. Эти

соединения при предварительных испытаниях уже проявили свойства антиприренов [17].

Цель настоящей работы – исследование радикальной сополимеризации со стиролом, винилацетатом и метилакрилатом смеси изомеров трипропенилфосфиноксидов (**ФО**)



где I – три(*E*-пропен-1-ил)фосфиноксид; II – ди(*E*-пропен-1-ил)(*Z*-пропен-1-ил)фосфиноксид; III – ди(*E*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)фосфиноксид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смесь трипропенилфосфиноксидов получали по методике [16]. Соотношение компонентов (I–II : III) в смеси составляло 58:42 мас.%. Стирол, метилакрилат и винилацетат перед проведением сополимеризации очищали перегонкой при атмосферном давлении ($T_{\text{кип}} = 145.2^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5469$; $T_{\text{кип}} = 80.2^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4117$; $T_{\text{кип}} = 72.3^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20} = 1.3953$ соответственно). Ацетон очищали согласно работе [18]. ДАК перекристаллизовывали из метанола.

Радикальную сополимеризацию проводили ампульным методом при 70°C в растворе в ацетоне. Предварительно ампулы вакуумировали ($p = 10^{-3}$ мм рт. ст.). В качестве инициатора использовали ДАК (концентрация – 1% от массы сомономеров). Время реакции 3 ч.

Полученные сополимеры очищали переосаждением из ацетона в хлороформ и высушивали в вакууме до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа (массовая доля Р). Относительную вязкость определяли в ацетоне при 25°C , пересчет в характеристическую вязкость проводили согласно работе [19].

Строение сополимеров изучали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{31}P . Спектры ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{31}P регистрировали на спектрометре “Bruker DPX-400” (рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно) с шумовой развязкой от протонов и с релаксационной задержкой 2.5 с. Импульс 90° . Растворитель ацетон- d_6 . Для

отнесения сигналов в спектрах ЯМР использовали индивидуальные фосфиноксиды, которые выделяли методом препаративной газожидкостной хроматографии (хроматограф ПАХВ-07, колонка 1000×10 мм, твердая фаза Cherasorb (0.25–0.36 мм), жидккая – полифенилметилсилоксан (15%), газ-носитель гелий).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные сополимеры представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (ацетоне, ДМСО, ДМФА).

Во всех исследуемых системах участие ФО в сополимеризации обеспечивается за счет раскрытия двойных связей как в пропен-1-ильных, так и в пропен-2-ильных фрагментах: в спектрах ЯМР ^{31}P всех исследованных сополимеров имеются сигналы атомов фосфора, связанного с пропен-1-ильным и пропен-2-ильным фрагментами. При этом смещение сигналов в слабое поле (по сравнению с исходной смесью ФО) свидетельствует о раскрытии двойных связей в окружении атома фосфора: 14.21–14.85 (11.9) м. д. для пропен-1-ильного и 21.07–22.81 (19.2) м. д. для пропен-2-ильного фрагментов (рис. 1). Сравнение спектров ЯМР ^{13}C исходной смеси ФО и сополимеров показывает, что в составе сополимеров ФО – винилацетат имеются двойные связи как пропен-1-ильного, так и пропен-2-ильного фрагментов, что свидетельствует о раскрытии в процессе сополимеризации только одной кратной связи в каждом фрагменте (табл. 1). Иными словами, сополимеры ФО и винилацетата должны иметь линейное строение.

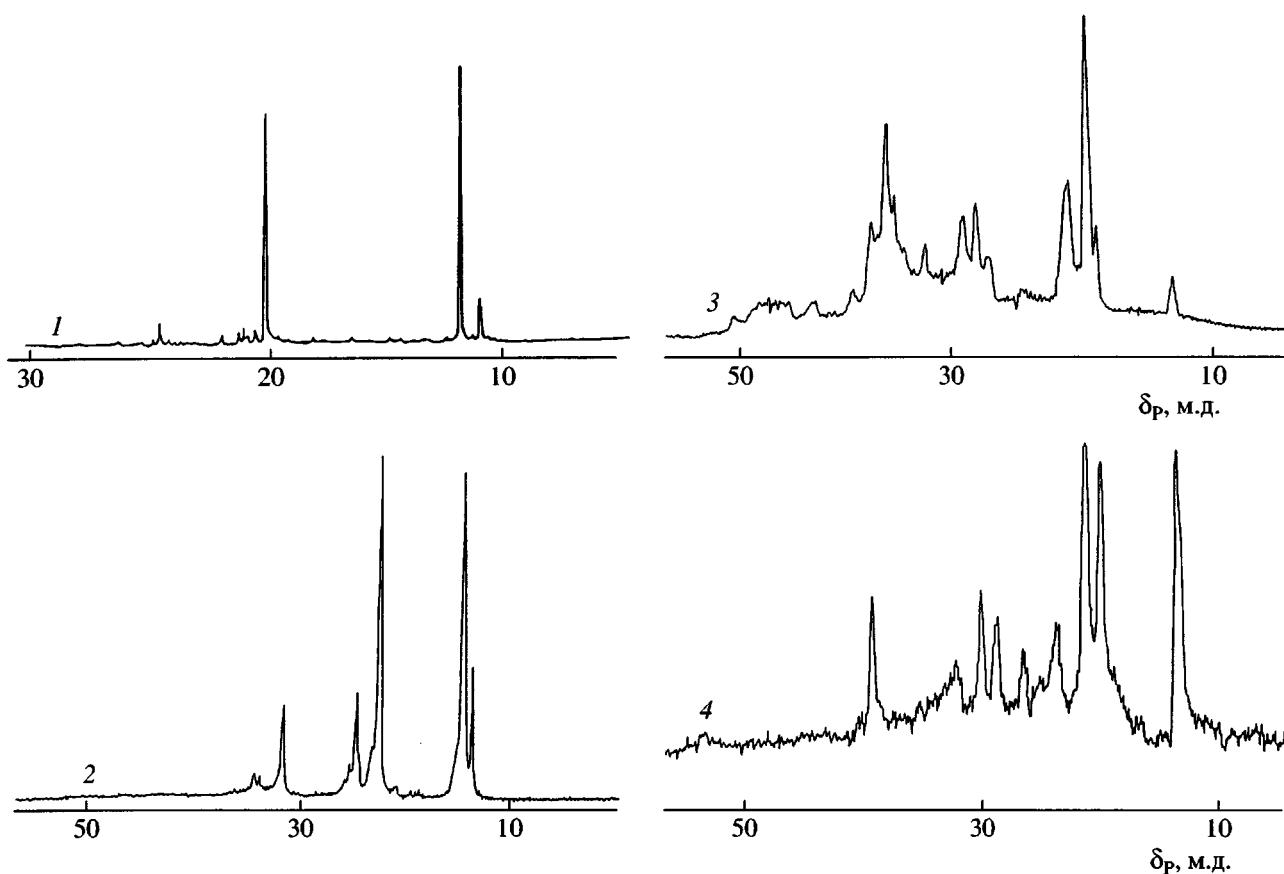
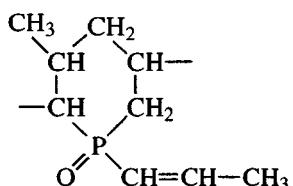


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{31}P мономерного ФО (1) и сополимеров ФО со стиролом (2), винилацетатом (3), метилакрилатом (4). Сополимеры получены при составе исходной смеси 50 : 50 мол. %.

При сополимеризации в системах ФО–стирол и ФО–метилакрилат раскрываются практически все двойные связи ФО. На это указывает отсутствие в спектрах ЯМР ^{13}C сигналов в областях 37.71, 128.62 м. д. и 125.34, 143.81 м. д., характерных для двойных связей в пропен-2-ильном и пропен-1-ильном фрагментах соответственно (табл. 1).

Образование растворимых продуктов (несмотря на трифункциональность исходных ФО) может свидетельствовать о формировании циклических сополимеров. Известно, например, что при полимеризации диаллилфосфиноксидов могут образовываться продукты циклического строения [20]. Протекание таких процессов в нашем случае должно привести к появлению в составе макромолекул шестичленных фосфорсодержащих циклов



В случае образования таких шестичленных циклов хим. сдвиг сигнала атома фосфора находился бы в области 40 м. д. [21]. Действительно, в спектрах ЯМР ^{31}P сополимеров ФО с метилакрилатом и стиролом присутствуют сигналы в этой области ($\delta = 38.95$ и 39.02 м. д. соответственно).

Во всех исследованных системах ФО являются менее реакционноспособными, чем базовые винильные мономеры, при этом содержание фосфорорганического компонента в сополимерах изменяется симбатно его содержанию в исходной мономерной смеси (рис. 2).

В системах ФО–стирол и ФО–метилакрилат реакционная способность ФО гораздо ниже, чем в системе ФО–винилацетат, на что указывают константы сополимеризации и величины параметра $1/r_1$ (табл. 2). Подобное повышение активности фосфорсодержащих мономеров при сополимеризации с винилацетатом было ранее отмечено для некоторых производных винилфосфоновой кислоты [9] (например, для диметоксивинилфосфоната, диэтоксивинилфосфоната и т.п.) и может быть объяснено, по-видимому, большей активно-

Таблица 1. Хим. сдвиги атомов углерода ФО в спектрах ЯМР ^{13}C исходной смеси и сополимеров (состав исходных смесей при получении сополимеров 50 : 50 мол. %)

Соединение	Значения δ_{C} , м.д.; $J_{\text{P}-\text{C}}$, Гц			
	исходная смесь ФО	сополимер ФО–винилацетат	сополимер ФО–стирол	сополимер ФО–метилакрилат
I	20.06 д (C ³ , 18.2)	20.195 (C ³)	19.985 (C ³)	19.287 (C ³)
	125.34 д (C ¹ , 103.4)	36.719 (C ^{6*})	35.535 (C ^{6*})	34.537 (C ^{6*})
	143.81 д (C ² , 2.5)	37.417 (C ⁴)	37.512 (C ⁴)	37.713 (C ⁴)
	125.34 д (C ^{1,I'} , 103.4)	38.476 (C ^{1*})	41.434 (C ^{1*})	41.003 (C ^{1*})
II	20.06 д (C ³ , 18.2)	39.191 (C ^{5*})	44.136 (C ^{5*})	50.956 (C ^{5*} , C ^{2*})
	20.90 д (C ³ , 7.4)	41.045 (C ^{2*})	45.245 (C ^{2*})	174.982
	143.81 д (C ² , 2.5)	115.800	127.143	
	143.82 д (C ² , 1.6)	119.776 (C ⁶)	128.841	
III	20.06 д (C ³ , 18.2)	124.834 (C ¹)	145.885 (C ²)	
	37.35 д (C ⁴ , 70.0)	129.064 (C ⁵)	146.416	
	118.53 д (C ⁶ , 11.6)	145.074 (C ²)		
	125.34 д (C ¹ , 103.4)	173.822		
	128.62 д (C ⁵ , 8.8)			
	143.82 д (C ² , 2.5)			

* Хим. сдвиги атомов углерода при двойных связях ФО, раскрывшихся в результате сополимеризации.

стью радикалов винилацетата (по сравнению с радикалами стирола и метилакрилата) по отношению к мономерам непредельных фосфорорганических соединений.

Следует отметить, что ФО II в сополимеризации со стиролом и метилакрилатом практически не участвует. Об этом свидетельствует отсутствие в спектрах ЯМР ^{31}P продуктов сигнала в области 11.06 м. д. (рис. 1), имеющегося в спектре исходной смеси ФО.

Исследуемые три(пропенил)fosфиноксиды можно рассматривать как аналоги 1,2-дизамещенных этенов, скорость радикальной гомополимеризации Z- и E-изомеров которых, как правило, существенно отличается в силу влияния стерических факторов [22]. При этом Z-изомеры полимеризуются со значительно меньшей скоростью, чем E-изомеры. Аналогичным образом низкая активность ФО II в сополимеризации может быть обусловлена в основном влиянием стерических факторов. Однако он образует сополимеры с более активным сомономером – винилацетатом.

Сравнение спектров ЯМР ^{31}P исходной смеси ФО и сополимеров, полученных во всех исследованных системах, указывает на протекание в ходе сополимеризации процесса изомеризации ФО: E-пропен-1-ильные группы ФО III изомеризуются в

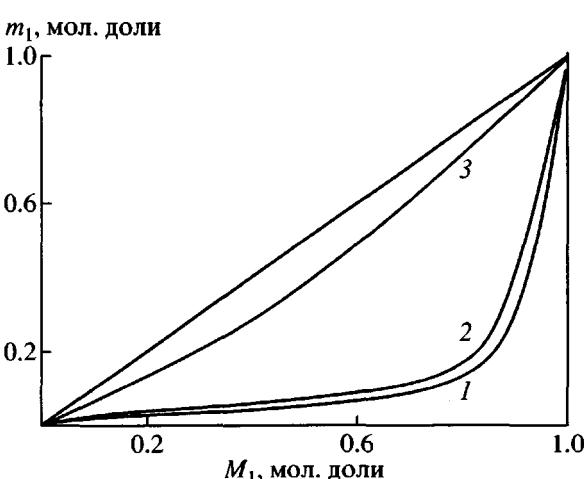


Рис. 2. Кривые состава сополимеров ФО (M_1) с метилакрилатом (1), стиролом (2) и винилацетатом (3).

Таблица 2. Общие закономерности сополимеризации ФО (M_1) с винильными мономерами ([ДАК] – 1 мас. %, 70°C)

M_2	Содержание звеньев ФО, мол. доли		[η], дL/g	Константы сополимеризации	$1/r_1$	Q_1	e_1	Средняя длина блоков	
	в исходной смеси M_1	в сополимере m_1						L_1	L_2
Метилакрилат	0.20	0.02	0.32	$r_1 = 0.001 \pm 0.09$	1000	0.134	3.16	1	59
	0.40	0.04	0.31	$r_2 = 14.53 \pm 0.033$				1	23
	0.50	0.06	0.29					1	16
	0.70	0.09	0.27					1	7
Стирол	0.40	0.04	0.25	$r_1 = 0.001 \pm 0.003$	1000	0.014	1.79	1	20
	0.50	0.07	0.24	$r_2 = 12.5 \pm 0.034$				1	14
	0.60	0.08	0.22					1	9
	0.70	0.09	0.19					1	6
Винилацетат	0.20	0.17	0.20	$r_1 = 0.385 \pm 0.036$	2.6	0.011	0.67	1	6
	0.40	0.30	0.19	$r_2 = 1.18 \pm 0.032$				1	3
	0.50	0.38	0.17					1	2
	0.60	0.49	0.15					2	2

Z-пропен-1-ильные. Изомеризацию подтверждает появление в спектрах ЯМР ^{31}P сополимеров сигнала в области 23–24 м. д., характерного для ди(*Z*-пропен-1-ил)(пропен-2-ил)фосфиноксида (рис. 1).

Реакционная способность ФО коррелирует с изменениями Q – e параметров схемы Алфрея–Прайса. Уменьшение полярности ФО (e) и сопряжения фосфиноксидной группы с двойной связью (Q) приводит к повышению реакционной способности в радикальной сополимеризации (табл. 2).

На основании рассчитанных констант относительной активности была рассчитана средняя длина блоков звеньев L в составе сополимеров (табл. 2). Сополимеры в системах ФО–стирол и ФО–метилакрилат состоят из длинных блоков звеньев второго сомономера и единичных звеньев ФО; сополимеры ФО с винилацетатом – из блоков звеньев обоих сомономеров, причем длина блоков зависит от состава исходной мономерной смеси.

Таким образом, проведенные исследования показали, что изученные непредельные ФО являются перспективными мономерами для получе-

ния модифицированных полимерных продуктов методами радикальной (ко)полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов Б.Е., Левин А.Я. // Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976. С. 72.
- Кодолов В.И. Горючность и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976.
- Мухамедгалиев М.А., Миркамилов Т.М., Хакимов А.М. // Пласт. массы. 1999. № 71. С. 36.
- Pin M., Bassi A. J. // Acta Analyt. Chem. 1993. V. 281. № 4. P. 361.
- Гефтер Е.Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Круковский С.П. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1966. С. 147.
- Sander M., Steininger E. // J. Macromol. Sci. C. 1967. V. 1. P. 7.
- Шульяндин С.В., Левин А.Я., Иванов Б.Е. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 9. С. 1653.
- Марк Г., Имергут В., Янг Л., Бейнон К. // Сополимеризация / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1971. С. 486.

10. Левин А.Я., Фридман Г.Б., Иванов Б.Е. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 845.
11. Шулындина С.В., Борисова Н.Х., Иванов Б.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 6. С. 410.
12. Машляковский Л.Н., Макаров К.А., Соловьева Т.К. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 10. С. 712.
13. Шулындина С.В., Борисова Н.Х., Губанов Э.Ф., Иванов Б.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 10. С. 752.
14. Hagashi K. // Macromol. Chem. 1978. В. 179. № 7. S. 1753.
15. Rabinowitz R., Marcus R., Pellan J. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 9. P. 1233.
16. Трофимов Б.А., Малышева С.Ф., Гусарова Н.К., Дмитриев В.И., Казанцева Т.И., Рахматуллина Т.Н., Ларин М.Ф., Витковский В.Ю., Вяльых Е.П. Пат. 1641825 Россия. 1989. // Б. И. 1991. № 14.
17. Рахматуллина Т.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский ин-т химии СО РАН, 1989.
18. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1972.
19. Берлин А.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1336.
20. Berlin E., Butler G.B. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 7. P. 2712.
21. Гусарова Н.К., Шайхутдинова С.И., Дмитриев В.И., Малышева С.Ф., Арбузова С.Н., Трофимов Б.А. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 7. С. 1096.
22. Oudian G. Principles of Polymerization. New York: McGraw-Hill Book Company, 1970.

Copolymerization of Tripropenylphosphine Oxide Isomers with Vinyl Monomers

T. V. Raskulova, S. V. Malysheva, B. A. Sukhov, and A. K. Khaliullin

*Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—The free-radical copolymerization of a mixture composed of tri(*E*-propen-1-yl), di(*E*-propen-1-yl)(*Z*-propen-1-yl), and di(*E*-propen-1-yl)(propen-2-yl)phosphine oxides with vinyl acetate, styrene, and methyl acrylate which affords soluble products was studied. The values of reactivity ratios and the Alfrey–Price *Q*–*e* parameters provide evidence that the reactivity of organophosphorus monomers is lower compared to the basic monomers. It was established that the copolymerization process is accompanied by the isomerization of di(*E*-propen-1-yl)(propen-2-yl)phosphine oxide to di(*Z*-propen-1-yl)(propen-2-yl)phosphine oxide. The spatial position of a methyl radical (*Z* or *E*) in tri(*E*-propen-1-yl)phosphine oxide shows a strong effect on the reactivity of this comonomer in the free-radical copolymerization.