

УДК 546185:547.316.4

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ДИАЛКИЛ-*п*-(2-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-3-ИН) ФЕНИЛФОСФАТОВ

Л. Л. НИКОГОСЯН, А. М. ЕГИАЗАРЯН, К. П. КИРАМИДЖЯН,
 Н. М. МОРЛЯН и Р. О. МАТЕВОСЯН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ ИРЕА

Поступило 6 VII 1977

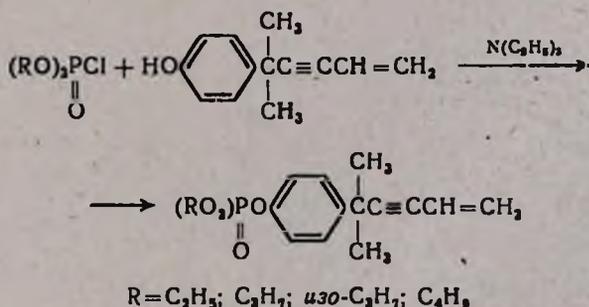
Осуществлен синтез диалкил-*п*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфатов, изучена их полимеризация в присутствии радикальных инициаторов.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 5.

Известно, что диалкил (арил) аллиловые эфиры фосфорной кислоты, имеющие одну аллильную группу, либо не способны к полимеризации, либо образуют низкомолекулярные продукты с малыми выходами [1—3].

Так как фосфорорганические полимеры обладают огнестойкостью, нам казалось интересным осуществить синтез диалкил (арил)винилацетиленовых эфиров фосфорной кислоты и изучить их способность к полимеризации в присутствии радикальных инициаторов.

С этой целью нами было изучено взаимодействие диалкилхлорфосфатов с 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-5-гексен-3-ином в присутствии триэтиламина при 25—30° в тетрагидрофуране.



Диалкил-*п*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфаты получены с выходами 60—70%, охарактеризованы данными элементного анализа и ИК спектров, содержащих поглощения в областях 2220 (C≡C), 1600—1610 (C=C), 1230 (P=O) и 1140—1150 см⁻¹ (P—OR).

Полученные мономеры полимеризованы в блоке в присутствии перекиси бензоила (ПБ) или динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК).

Для нахождения оптимальных условий полимеризации диалкил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата было изучено влияние концентрации и природы инициатора (рис. 1), а также температуры реакции (рис. 2) на выход полимера.

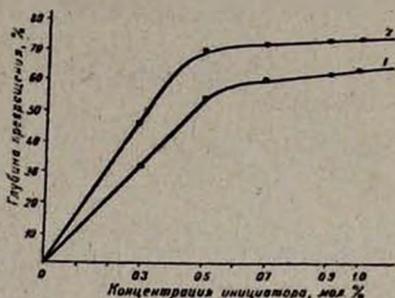


Рис. 1. Зависимость глубины блочной полимеризации диэтил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата от концентрации инициатора при 80°, время 1 час; 1 — ПБ; 2 — ДАК.

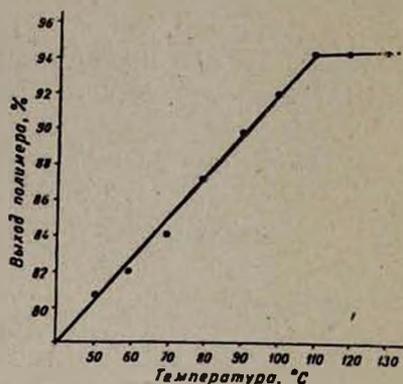


Рис. 2. Температурная зависимость выхода растворимого полимера при блочной полимеризации диэтил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата в присутствии 0,5 мол. % ДАК, время полимеризации 30 мин.

Как видно из полученных данных, скорость полимеризации диэтил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата при одинаковых концентрациях ПБ и ДАК больше в случае последнего (рис. 1). Показано также, что максимальный выход полимера в изученных нами условиях (рис. 2) достигается при 120°, причем в этих условиях желатинизации не наблюдается.

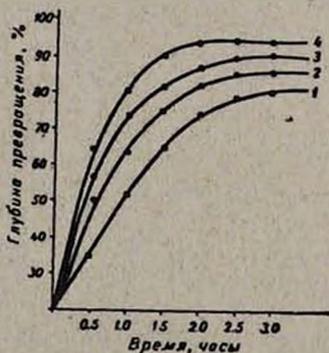


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации диалкил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфата: 1 — дибутил; 2 — днзопропил; 3 — нзопропил, 4 — диэтил при 80° в присутствии 1 мол. % ДАК.

Изучена кинетика полимеризации диалкил-*л*-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфатов. Полученные данные (рис. 3) указывают на уменьшение скорости полимеризации как при увеличении длин алкильного радикала, так и при его разветвлении.

Все полученные полимеры представляют собой вязкие, огнестойкие вещества, хорошо растворимые в ацетоне, бензоле, толуоле, не растворимые в воде, петролейном эфире.

Характеристические вязкости $[\eta]$ полимеров, определенные в бензоле при 20°, лежат в пределах 0,03—0,05, указывающих на то, что они являются низкомолекулярными. Остаточная ненасыщенность полимеров, определенная бром-броматным методом [4], при расчете на единицу мономера (100%) составляет 50—51%.

По данным ИК спектров, полимеры имеют поглощение в областях 1645 (C=C) и 2228 см^{-1} (C≡C).

На основании полученных данных, по-видимому, можно предположить, что ранее предложенный цепной циклический механизм полимеризации алифатических и ароматических винилэтинилкарбинолов [4,5] можно распространить и на диалкил(арил)винилацетиленовые эфиры фосфорной кислоты.

Экспериментальная часть

Диалкил-п-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфаты. К раствору 0,1 моля 2-метил-2-(п-оксифенил)-5-гексен-3-ина и 0,1 моля триэтиламина в 50 мл тетрагидрофурана при 25—30° и интенсивном перемешивании добавляли в течение 30 мин. раствор 0,1 моля диалкилхлорфосфата в 20 мл тетрагидрофурана. После 5-часового перемешивания при этой температуре солянокислый триэтиламин отфильтровывали, 2 раза промывали сухим эфиром. После удаления растворителей остаток перегоняли в вакууме (табл.).

Таблица

Диалкил-п-(2-метил-5-гексен-3-ин)фенилфосфаты

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	Р	С	Н	Р
C ₂ H ₅	70	180—183/4	1,0680	1,5155	63,07	6,98	9,45	63,35	7,14	9,95
C ₃ H ₇	57	180—182/1	1,0581	1,5045	64,87	7,85	8,71	65,14	7,71	8,85
изо-C ₃ H ₇	65	172—174/1	1,0570	1,5050	64,76	7,58	8,69	65,14	7,71	8,85
C ₄ H ₉	65	203—205/3	1,0369	1,4950	66,37	7,85	7,71	66,66	8,20	8,20

Полимеризацию арилвинилацетиленовых эфиров фосфорной кислоты в массе проводили в ампулах в присутствии ПБ и ДАК. После введения компонентов ампулу перед запаиванием продували азотом и вакуумировали при охлаждении. Запаиваемые ампулы термостатировали при данной температуре в течение определенного времени. Образовавшиеся полимеры освобождали от непрореагировавшего мономера перегонкой с водяным паром и сушили в вакууме (10—20 мм) при 60—70° до постоянного веса.

ԴԻԱԼԿԻԼ-պ-(2-ՄԵԹԻԼ-5-ՀԵՔՍԵՆ-3-ԻՆ)ՖԵՆԻԼՖՈՍՖԱՏՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Լ. ՆԻԿՈԳՈՍՅԱՆ, Ա. Մ. ԵՂՎԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Պ. ՔԻՐԱՄԻՋՅԱՆ,
Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ և Ռ. Զ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ

Նոր տեսակի հրակայուն պոլիմերներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրվել է ֆոսֆորական թթվի մի քանի ալիլվինիլացետիլենային եթերների սինթեզը և ռադիկալային պոլիմերացումը:

Նկատվել է, որ այս միացությունները շատ ավելի արագ են պոլիմերանում, քան նրանց համապատասխանող արիլալիլային եթերները, առաջացնելով հրակայուն պոլիմերներ:

SYNTHESIS OF DIALKYL-*p*-(2-METHYL-5-HEXEN-3-YNE)-
PHENYLPHOSPHATES AND INVESTIGATION OF THEIR
RADICAL POLYMERIZATION

L. L. NIKOGHOSSIAN, A. M. EGHAZARIAN, K. P. KIRAMIJIAN,
N. M. MORLIAN and R. H. MATEVOSSIAN

Some arylvinylacetylenic esters of phosphoric acid have been synthesized and their radical polymerization has been investigated. It has been established that these compounds polymerize much more readily than the corresponding arylallyl esters producing heat-resistant polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. C. Britton, C. L. Moyle, Пат США 2275041; [С. А. 36, 4135 (1942)].
2. Г. Камал, В. А. Кухтин, ДАН СССР, 89, 309 (1953).
3. A. D. Tou, R. S. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 76, 2191 (1954).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 347, 571 (1969); 17, 319, 329 (1964).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 68 (1965).