

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ  
ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА 3-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ  
КИСЛОТЫР. К. ЛУЛУКЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН,  
А. А. ДУРГАРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 VI 1981

Изучены полимеризация и сополимеризация диэтилового эфира 3-хлор-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты со стиролом в присутствии динитрила азо- $\alpha, \alpha'$ -бис-изомасляной кислоты. Показано, что в обоих случаях реакция протекает по 1,4-положениям мономера.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 5.

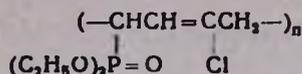
Среди других элементоорганических полимерных материалов в последнее время большой интерес вызывают фосфорорганические полимеры в связи с присущими им огнестойкостью, а в некоторых случаях и термостабильностью.

В литературе имеются ограниченные сведения о фосфорорганических производных таких широко изученных классических мономеров как 1,3-диены.

Машляжовским и др. исследованы свободно радикальная полимеризация и сополимеризация диметилловых эфиров 1,3- и 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновых кислот [1, 2]. Авторами установлено, что в полимеризации участвуют как 1,4- так и 3,4-звенья фосфоната, сополимеризация же происходит преимущественно по положениям 3,4.

Нами изучена полимеризация диэтилового эфира 3-хлор-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты (ДЭХБФ) в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты и перекиси бензоила, приводящая к растворимому полимеру с характеристической вязкостью 0,45.

В ИК спектре полимера отсутствуют полосы поглощения при 929 и 3110  $\text{см}^{-1}$ , характерные для концевой винильной группы, а также при 1576 и 1620  $\text{см}^{-1}$ , присущие сопряженной диеновой группировке исходного мономера. В нем имеется поглощение в области 1650  $\text{см}^{-1}$ , характерное для двузамещенной двойной связи. Приведенные спектральные данные говорят о протекании радикальной полимеризации по 1,4-положениям диенфосфоната с образованием полимера строения



В пользу 1,4-протекания реакции свидетельствуют и данные ПМР. В ПМР спектре полимера имеются триплет протонов  $\text{CH}_3$  группы с центром сдвига  $\tau=8,68$  ( $\text{CCl}_4$ ) и  $9,12$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ), широкая полоса протонов  $\text{CH}_2$  и  $\text{PCH}$  группы  $\tau=6,5-7,8$  ( $\text{CCl}_4$ ) и  $7,0-7,7$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ), нехорошо разрешенный мультиплет протонов  $\text{OCH}_2$  группы  $\tau=5,9$  ( $\text{CCl}_4$ ) и  $6,27$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ), а также мультиплет протонов  $=\text{CH}$  с центром сдвига  $\tau=4,6$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ).

По данным термогравиметрического анализа (ТГА), полученный полимер начинает терять в весе при  $140^\circ$ .

Нами изучена также сополимеризация ДЭХБФ со стиролом в массе в присутствии 1 мол. % ДАК при  $75 \pm 0,2^\circ$  (табл.). Показано, что указанные мономеры сополимеризуются с образованием растворимого полимера с характеристической вязкостью 0,25 и 0,28.

Таблица

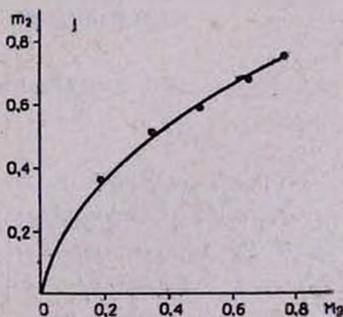
Сополимеризация О,О-диэтил-3-хлор-1,3-бутадиенилфосфоната со стиролом в массе в присутствии 1 мол. % ДАК при  $75 \pm 0,2^\circ$

Моли ДЭХБФ в исходной смеси	Моли ДЭХБФ в конце реакции	Мольная доля ДЭХБФ в исходной смеси	Продолжительность реакции, ч	% превращения	Содержание Р в сополимере, %	Мольная доля ДЭХБФ в сополимере
0,001	0,0007	0,19	6	17,9	7,56	0,36
0,0021	0,0014	0,35	4,5	25,0	9,62	0,51
0,0026	0,001	0,5	2	56,9	10,43	0,59
0,0028	0,0009	0,65	2	65,8	11,33	0,68
0,0044	0,0022	0,76	4,5	50,4	11,91	0,76

Согласно данным ИК спектров, сополимеризация протекает также по 1,4-положениям диенфосфоната.

На основании данных таблицы с помощью интегрального уравнения состава сополимера [3] графически определены константы сополимеризации, оказавшиеся равными  $r_1 = 0,22$ ;  $r_2 = 0,62$ .

Рис. Зависимость состава сополимера ( $m_2$  — мольная доля ДЭХБФ в сополимере) от состава смеси мономеров ( $M_2$  — мольная доля ДЭХБФ в смеси мономеров) при сополимеризации ДЭХБФ со стиролом в массе в присутствии 1 мол. % при  $75 \pm 0,2^\circ$ .



На рисунке рассчитанная кривая сопоставлена с экспериментальными данными.

## Экспериментальная часть

Характеристические вязкости определялись вискозиметром Уббе-лоде при 25°. ТГА осуществлялся на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы Паулик-Паулик—Эрдей. Скорость подъема температуры 5°/мин.

ИК спектры снимались в виде хлороформных растворов или тонких пленок на спектрофотометрах ИКС-14, ИКС-14А, ПМР спектры — на спектрометре «Perkin Elmer Р-12» с рабочей частотой 60 МГц и внешним стандартом ГМДС.

Стирол марки «ч.» перед употреблением промыт 5% раствором бисульфита натрия, 10% раствором едкого натра и дистиллированной водой до нейтральной реакции, высушен над безводным сульфатом кальция и перегнан в атмосфере азота при 48°/10 мм [4].

Диэтиловый эфир 3-хлор-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты получен по прописи [5]. ДАК перекристаллизован из метанола.

Полимеризация диэтилового эфира 3-хлор-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты. 1,9 г (0,0084 моля) свежеперегнанного ДЭХБФ нагревалось в присутствии 0,5 мол. % ДАК 22 ч при 75±0,2°. Смесь растворялась в ацетоне и осаждалась CCl<sub>4</sub>, эфиром и сушилась в вакууме 15 мм при 50° до постоянного веса. Получено 1,6 г (84,2%) полимера, растворимого в хлороформе, CCl<sub>4</sub>, ацетоне и не растворимого в гексане и эфире. Найдено %: С 43,25; Н 6,48; Р 13,55. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>PO<sub>3</sub>Cl. Вычислено %: С 42,76; Н 6,23; Р 13,80.  $[\eta] = 0,45$  дл/г.

Сополимеризация ДЭХБФ со стиролом в массе. Опыт проводился аналогично предыдущему. В зависимости от состава исходной смеси мономеров менялась продолжительность реакции. Полученные данные приводятся в таблице. Полученный сополимер трижды переосаждался эфиром из тетрахлоруглеродного раствора (в конце осаждения добавлялось небольшое количество гексана) и сушился до постоянного веса.

Сополимер растворим в хлороформе, четыреххлористом углероде и ацетоне, не растворим в гексане и эфире.

### 3-ՔԼՈՐ-1,3-ՔՈՒՏԱԴԻԵՆՖՈՏՖՈՆԱԹՔԻ ԴԻԷԹԻԼԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ

Ռ. Կ. ԼՈՎՈՒԿՅԱՆ, Ռ. Չ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ,  
Ա. Չ. ԳՈՒՐԳՈՒՅԱՆ Ե Մ. Չ. ՌՋԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-քլոր-1,3-քուտադիենֆոսֆոնաթքի դիէթիլէթերի պոլիմերումը և սոպոլիմերումը ստիրոլի հետ ազո- $\alpha, \alpha'$ -բիսիզոկարապաթքի դիէթիլէթերի ներկայութեամբ: Ցույց է տրված, որ երկու դեպքում էլ սեակցիան ընթացում է մոնոմերի 1,4-դիրքերի հաշվին:

# POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF DIETHYL 3-CHLORO-1,3-BUTADIENPHOSPHONATE WITH STYRENE

R. K. LULUKIAN, R. A. ARAKELIAN, M. Zh. OVAKIMIAN,  
A. A. DVRGARIAN and M. G. INJIKIAN

The polymerization and copolymerization of diethyl 3-chloro-1,3-butadienephosphonate with styrene in the presence of azo- $\alpha,\alpha$ -bis-isobutyric acid dinitrile has been investigated. It has been shown that in both instances the reaction proceeds at positions 1,4 of the monomer.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, А. В. Догадина, Б. Н. Ионин, С. А. Смирнов, ВМС, А18, 308 (1976).
2. К. А. Макаров, Л. Н. Машляковский, С. Д. Щенков, Н. С. Охрименко, А. Ф. Николаев, ВМС, Б13, 675 (1971).
3. T. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
4. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 350.
5. Р. К. Лулукиян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 563 (1981).