

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

VIII. О ПОЛИЭФИРАХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ И НЕКОТОРЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИОКСИСОЕДИНЕНИЙ

B. V. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева

В предыдущих сообщениях [1—3] нами были рассмотрены полиэфиры различных фосфиновых кислот и алифатических гликолов, а также гидрохинона. Было показано, что физические свойства фосфорсодержащих полиэфиров зависят от природы диоксисоединения. Полиэфиры фосфиновых кислот и алифатических гликолов представляют собой вязкие жидкости, тогда как полиэфиры тех же кислот и гидрохинона — твердые вещества. Изучение влияния строения исходной кислоты на свойства фосфорсодержащих полиэфиров показало, что природа радикала, находящегося у атома фосфора, вызывает существенное изменение физических свойств ароматических фосфорсодержащих полиэфиров. Представляло интерес проследить изменение физических свойств фосфорсодержащих полиэфиров в зависимости от строения исходного ароматического диоксисоединения. С этой целью нами были синтезированы полиэфиры метилфенил- и феноксифосфиновых кислот и таких ароматических диолов, как, гидрохинон, резорцин, 4,4'-диоксидифенил и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан. Полиэфиры были получены поликонденсацией дихлорангидридов фосфиновых кислот с ароматическими диоксисоединениями. Реакцию проводили нагреванием эквимолекулярной смеси соответствующего дихлорангидрида и ароматического диоксисоединения. Для более быстрого удаления образующегося в процессе реакции хлористого водорода через реакционную массу пропускали азот. Температуру бани, в которую помещали поликонденсационную пробирку, повышали постепенно от 140 до 200°, а именно: при 140° выдерживали в течение 4 часов, при 170°—7 часов, при 180°—1 час, при 190°—1 час и при 200°—3 часа. Катализатор — металлическое олово, взятое в количестве 1% от веса исходных компонентов, добавляли в реакционную массу при 170°. У полученных полиэфиров определяли удельную вязкость 0,5%-ных растворов в трикрезоле, температуру размягчения и температуру образования нити. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как явствует из данных табл. 1, на свойства фосфорсодержащих полиэфиров существенное влияние оказывает строение ароматического диоксисоединения. На примере полиэфиров гидрохинона и резорцина можно видеть, что наиболее высокими температурами размягчения обладает *n*-изомер. Так, полиэфир гидрохинона и метилфосфиновой кислоты имеет температуру размягчения 63—65°, а полиэфир резорцина и этой же кислоты 36—38°. Различие в температурах размягчения их, очевидно, связано с различной степенью симметрии их молекул, а следовательно, с более или менее плотной упаковкой молекул. Подобное явление наблюдал один из нас совместно с Виноградовой и Беляковым у полиэфиров изомерных фталевых кислот [4].

Введение в цепь полиэфира двух ароматических ядер, соединенных непосредственно друг с другом в *n*-положении, резко повышает темпера-

Таблица 1

Полиэфиры фосфиновых кислот и ароматических диоксисоединений

Диоксисоединение	Свойства полиэфира			
	т-ра размягчения, °C	т-ра образования нити, °C	η _{уд}	внешний вид
Метилфосфиновая кислота				
Гидрохинон	63—65	73—74	0,05	Хрупкий, прозрачный
Резорцин	36—38	48—49	0,05	То же
4,4'-Диоксидифенил	110—113	120	0,07	» »
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	88—90	100—105	0,07	» »
Фенилфосфиновая кислота				
Гидрохинон	83—85	94—95	0,09	Хрупкий, прозрачный
Резорцин	55—57	66—67	0,05	То же
4,4'-Диоксидифенил	120—122	128—130	0,05	» »
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	55—57	60—62	0,06	» »
Феноксифосфиновая кислота				
Гидрохинон	23	—	0,1	Каучукоподобный
Резорцин	17	—	0,06	То же
4,4'-Диоксидифенил	55	69	0,05	Хрупкий, прозрачный
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	12	—	0,03	Каучукоподобный

туру размягчения полиэфира. Так, полиэфир 4,4'-диоксидифенила и метилфосфиновой кислоты имеет температуру размягчения 110—113°, тогда как полиэфир гидрохинона и этой же кислоты—всего 63—65°. Особенно резко изменяются свойства полиэфира 4,4'-диоксидифенила и феноксифосфиновой кислоты, представляющего собой твердое хрупкое прозрачное вещество с температурой размягчения 55—57°, в отличие от полиэфира гидрохинона и той же кислоты, обладающего каучукоподобными свойствами и размягчающегося при 20°. Если же ароматические ядра отделены друг от друга хотя бы одним атомом углерода, как это имеет место у синтезированных нами полиэфиров 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана, температуры размягчения их снижаются. Так, полиэфир 4,4'-диоксидифенила и метилфосфиновой кислоты имеет температуру размягчения 110—113°, а полиэфир 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и той же кислоты 88—90°.

Для всех изученных нами ранее случаев полиэфиры метилфосфиновой кислоты и ароматических диоксисоединений имели более низкие температуры размягчения, чем полиэфиры фенилфосфиновой кислоты. В случае же полиэфиров 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана полиэфиры, содержащие в своей цепи остатки метилфосфиновой кислоты, имеют более высокую температуру размягчения, чем полиэфиры, содержащие в своей цепи остатки фенилфосфиновой кислоты. Возможно, что наличие боковой фенильной группы одновременно с двумя боковыми метильными группами нарушает плотность упаковки, вследствие чего снижается температура размягчения полиэфира. Полиэфиры метил- и фенилфосфиновых кислот и ароматических диоксисоединений представляют собой твердые хрупкие прозрачные вещества, которые растворяются в хлороформе, дихлорэтане, крезоле и не растворяются в ацетоне, диоксане, бензоле.

Интересно сравнить свойства фосфорсодержащих полиэфиров с соответствующими полиэфирами, не содержащими в своей молекуле атома фосфора, как, например, поликарбонаты [5, 6]. В табл. 2 сравниваются температуры размягчения синтезированных нами фосфорсодержащих полиэфиров и соответствующих поликарбонатов.

Таблица 2

Температуры размягчения поликарбонатов и фосфорсодержащих полиэфиров

Структурная формула,	Т-ра размягчения, °C	Структурная формула	Т-ра размягчения, °C
$-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	39	$-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-$	55
$-(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	-52	$-(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{O}-$	-35
$-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}-$	стекло	$-\text{C}(\text{O})\text{O}\text{---}$ 	
$-(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}-$	-35	$-\text{C}(\text{O})\text{O}\text{---}$ 	
$-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}-$	59	$-\text{C}(\text{O})\text{O}\text{---}$ 	197
$-(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}-$	-66	$-\text{C}(\text{O})\text{O}\text{---}$ 	36
$-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$	55	$-\text{C}(\text{O})\text{O}\text{---}$ 	220
$-(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{O}-$	-60	$-(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})\text{O}\text{---}$ 	55

Как видно из табл. 2, введение атома фосфора в молекулу полиэфира снижает температуру размягчения последнего. Очевидно, наличие атома фосфора в макромолекуле увеличивает гибкость полимерной цепи, и температура размягчения полиэфира снижается.

Выводы

- Синтезированы полиэфиры метилфосфиновой, фенилфосфиновой и феноксифосфиновой кислот и ароматических диоксисоединений: гидрохинона, резорцина, 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана.
- Свойства полученных фосфорсодержащих полиэфиров определяются строением исходных компонентов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 IX 1958

ЛИТЕРАТУРА

- B. B. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 632.
- B. B. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 880.
- B. B. Коршак. Доклад на международном симпозиуме в Праге, III, 156, 1957.
- B. B. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 730.
- H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.
- W. H. Carothers, F. J. Van Natta, J. Amer. Chem. Soc., 52, 314, 1930.

STUDIES ON ORGANOPHOSPHORUS POLYMERS. VIII. POLYESTERS OF PHOSPHONIC ACIDS AND SOME AROMATIC DIOXYCOMPOUNDS*V. V. Korshak, I. A. Gribova, M. A. Andreeva***S u m m a r y**

Polyesters of methyl-, phenyl- and phenoxyphosphonic acids as well as of such aromatic dioxycompounds as hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dioxydiphenyl and 4,4'-dioxydiphenyl-2,2-propane have been synthesized by the polycondensation of dichloroanhydrides of phosphonic acids and aromatic dioxycompounds. The polyesters of phosphonic acids and aromatic dioxycompounds are brittle solids, soluble in chloroform, dichloroethane and creso.

The softening temperature of the polyester has been shown to depend upon the nature of the initial acid and upon the structure of the aromatic dioxy compound.

The polyesters of phenylphosphonic acid possess higher softening temperatures than polyesters of methyl and of phenoxyphosphonic acids. The incorporation of an unsymmetrical dioxycompounds into the polyester molecule lowers the softening temperature, the highest value belonging to polyesters of 4,4' -dioxydiphenyl.