

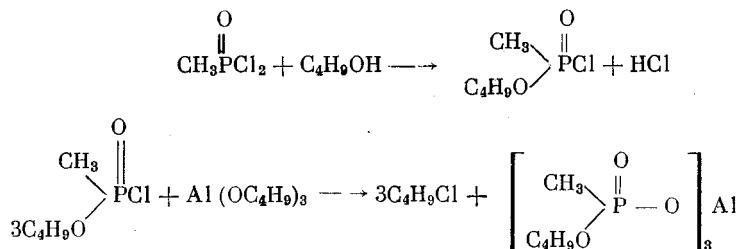
ПОЛИМЕТИЛБУТОКСИФОСФИНАЛЮМООКСАНЫ

К. А. Андрианов, В. М. Новиков

Ранее была показана возможность образования полимеров с главными цепями молекул, состоящими из атомов алюминия и кислорода, обрамленных триалкилсилоксановыми группами [1].

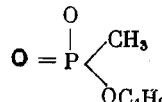
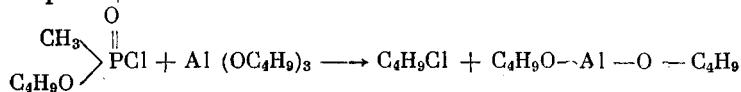
В данной работе рассматривается возможность синтеза фосфоралюминийорганических соединений и превращение их в полимеры с главными цепями молекул, состоящими из атомов алюминия и кислорода и обрамленных метилбутоксифосфиновыми группами.

Синтез фосфороалюминийорганических соединений был осуществлен этерификацией хлорангидрида метилфосфиновой кислоты бутанолом и последующим взаимодействием полученного хлорангидрида метилбутоксифосфиновой кислоты с бутилатом алюминия по следующей схеме:



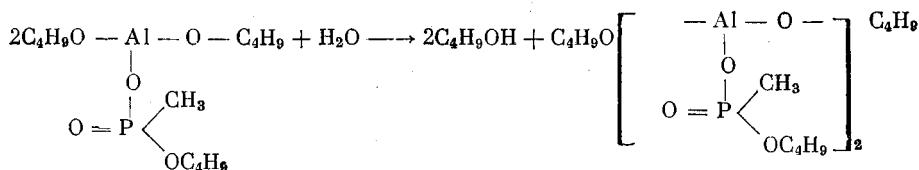
При первой реакции хлорангидрид метилбутоксифосфиновой кислоты был выделен в чистом виде с выходом 25,6 % от теории. При этом синтезе образуется значительный кубовый остаток, состоящий из трудно разделяемого продукта, вероятно, диметилбутоксициропофосфата. Вторая реакция протекает легко при температуре 110—140° с выделением хлористого бутила в количестве, близком к теоретическому. В результате реакции образуется три-(метилбутоксифосфин)алюминий с высоким выходом.

Так же легко протекает реакция при эквимолярном соотношении хлорангидрида метилбутоксифосфиновой кислоты и бутилата алюминия с неполным замещением его бутокси-групп и выделением хлористого бутила по реакции:



Однако выделить чистый метилбутоксифосфиндибутоксиалюминий из-за его большой способности к гидролизу не удалось. Был выделен димер

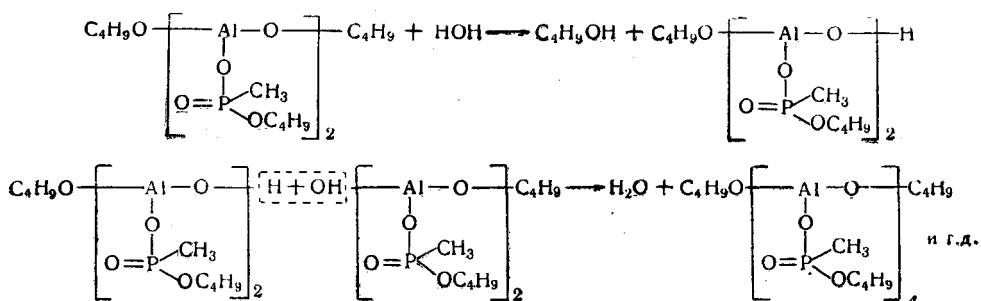
следующего состава:



Полученные новые продукты — твердые вещества: 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксан растворяется в ксиоле, бензole, бутиловом и этиловом спиртах и не растворяется в метиловом спирте; три-(метилбутоксифосфин)алюминий растворяется только в метиловом спирте. Исследование свойств этих соединений показало, что 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксан легко гидролизуется водой, а три(метилбутоксифосфин)алюминий устойчив к гидролизу даже при нагревании.

При действии воды на 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксан подвергаются гидролизу бутильные группы, связанные с атомом алюминия. В связи с этим была сделана попытка изучить гидролиз 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана более подробно с целью синтеза этим методом полимеров с главными цепями молекул, состоящих из атомов алюминия и кислорода, обрамленных метилбутоксифосфиновыми группами.

Опыты показали, что гидролиз 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана водой протекает с выделением бутилового спирта и сопровождается ростом вязкости продукта гидролиза. Этот процесс проходит, вероятно, по схеме:



При изучении гидролиза 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана, растворенного в ксиоле, было замечено, что при введении насыщенного водой бутанола в ксиольный раствор 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана раствор загустевает, но при стоянии или нагревании постепенно приобретает близкую к исходному раствору вязкость. Нагревание ксиольного раствора 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана в смеси с насыщенным водой бутанолом при 120° приводит к постепенному увеличению вязкости продукта, что указывает не только на гидролиз, но и на процесс уплотнения продуктов гидролиза. Увеличение вязкости раствора продуктов гидролиза сильно зависит от количества воды, взятой в реакцию гидролиза, и оно тем больше, чем больше взято воды.

На рис. 1 показаны экспериментальные данные, полученные при гидролизе 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана 1,0 и 2,0 молями воды. Продукт гидролизовали в ксиоле водным бутиловым спиртом. Из рис. 1 видно, что вязкость раствора при гидролизе 1,0 молем воды изменяется мало, а 2 молями значительно больше; однако общий рост вязкости при гидролизе 2 молями воды незначителен. Это можно объяснить тем, что присутствие в растворе и образование в процессе реакции бутилового

спирта приводит к тому, что равновесие реакции гидролиза и конденсации наступает очень рано. Такой вывод подтверждается тем, что полимеры, выделенные из растворов вакуумированием, а затем вновь растворенные, имели более высокие величины вязкости. Это видно из таблицы, где показана вязкость продуктов гидролиза 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана различными количествами воды до и после удаления растворителя.

Особенно сильное нарастание вязкости наблюдается у продуктов реакции, полученных при гидролизе 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана 1,5 и 2,0 молями воды. При гидролизе 2,5 молями воды продукт гидролиза после удаления растворителя теряет растворимость в ксилоле, объеме, растворяется только в смеси ксилола или бензола с метиловым спиртом. Вязкость раствора полимера, полученного гидролизом 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана 2,0 молями воды, увеличилась в несколько десятков раз.

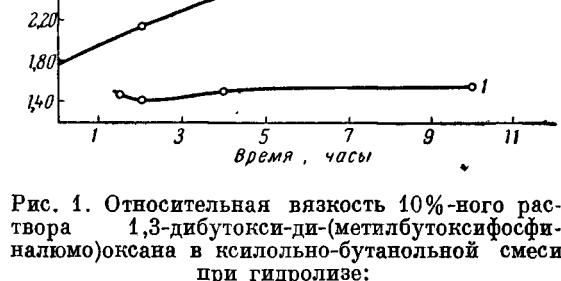


Рис. 1. Относительная вязкость 10%-ного раствора 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана в ксилольно-бутанольной смеси при гидролизе:

1—1,0 молям H_2O ; 2—2,0 молями H_2O

набухает в нем, сильно увеличиваясь в ксилоле, растворимые в ксилоле и бензоле. Вязкость раствора полимера, полученного гидролизом 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана 2,0 молями воды, увеличилась в несколько десятков раз.

Все полученные при гидролизе 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана полимеры были выделены из раствора отгонкой растворителя и представляли собой твердые вещества, растворимые в ксилоле и бензоле. При нанесении раствора на поверхность различных материалов и испарении растворителя они образуют твердые прозрачные хрупкие пленки.

Исследование термомеханических свойств полимеров, выделенных из ксилольно-бутанольных растворов, показало, что с увеличением количества воды, взятой для гидролиза 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана, температура стеклования (T_c) их увеличивается. T_c полимера, полученного гидролизом 0,5 моля воды лежит около 50° , а у полимера,

Таблица

Относительная вязкость 10%-ных растворов в ксилоле продуктов гидролиза 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана

Взято воды для гидроли- за (моляй)	Относительная вязкость 10%-ных растворов продуктов гидролиза в ксилоле	
	до отгонки растворителя	после отгонки растворителя
0,5	0,94	2,66
1,0	1,56	2,25
1,5	2,53	6,47
2,0	3,40	151,0

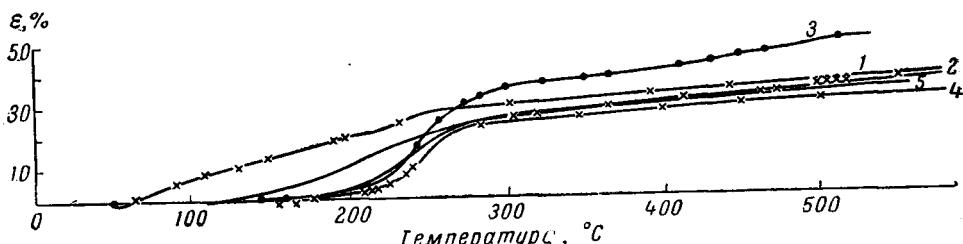


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров, полученных гидролизом 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана

1—0,5; 2—1,0; 3—1,5; 4—2,0 и 5—2,5 молями H_2O

полученного гидролизом 2,5 молями воды, она выше 150° (см. рис. 2). Все исследованные полимеры не текут даже при 650°. Это показывает, что у полученных полимеров очень высока температура плавления; она лежит выше исследованной области. Такой характер термомеханических криевых, вероятно, объясняется тем, что в процессе нагревания происходит структурирование полимера, которое, как показали наши опыты, одновременно сопровождается потерей полимером растворимости. Это подтверждается тем, что растворимый полимер после прогрева при 200° в течение двух часов теряет растворимость.

Экспериментальная часть

Хлорангидрид метилбутоксифосфиновой кислоты. В колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и капилляром для пропускания азота поместили 39,76 г (0,3 моля) хлорангидрида метилфосфиновой кислоты, добавили 40 г ксиола и при перемешивании при +15—20° прикалывали 0,3 моля бутилового спирта. Во время введения бутилового спирта выделялся хлористый водород, который удаляли током азота. Перегонкой в вакууме было выделено 13,13 г хлорангидрида метилбутоксифосфиновой кислоты (25,6 % от теории) с т. кип. 78—79°/9 мм.

Найдено %: С 35,18; Н 7,36; Cl 20,69; Р 17,59.
 $C_5H_{12}POCl_2$. Вычислено %: С 35,37; Н 7,08; Cl 20,93; Р 17,74

Три-(метилбутоксифосфин)алюминий. Синтез осуществляли двумя путями.

1. В двухгорлую колбу с термометром и отводом для сбора хлористого бутила, выделяющегося в процессе реакции, было помещено 1,23 г (0,005 моля) бутилата алюминия и 2,80 г (0,015 моля) хлорангидрида метилбутоксифосфиновой кислоты. При нагревании до 80° смесь быстро прореагировала с выделением 1,41 г (теоретическое количество 1,47 г) хлористого бутила. Полученный три-(метилбутоксифосфин)алюминий представляет собой твердый белый продукт, не плавящийся при нагревании до 650°, растворимый в метиловом спирте.

2. К 10,44 г (0,06 моля) хлорангидрида метилбутоксифосфиновой кислоты, помещенным в колбу с мешалкой и капельной воронкой, при 100° прикалывали раствор 4,90 г (0,02 моля) бутилата алюминия в 20 г ксиола. Получен твердый продукт, растворимый в метиловом спирте, но не растворимый в ксиоле и бензоле. Для выделения чистого три-(метилбутоксифосфин)алюминия продукт был растворен в метиловом спирте, переосажден водой, затем промыт водой, высущен и проанализирован. Переосажденный продукт растворяется в метиловом спирте.

Найдено %: С 38,14; Н 7,60; Р 19,34; Al 5,61.
 $C_{15}H_{36}P_3AlO_9$. Вычислено %: С 37,53; Н 7,50; Р 18,85; Al 5,02.

1,3-Дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)-оксан. Он был получен по методике 2. К 49,27 г (0,2 моля) бутилата алюминия, растворенного в 150,2 г ксиола, при 110—140°, прикалывали 34,09 г (0,2 моля) хлорангидрида метилбутоксифосфиновой кислоты. Получено 54,7 г (выход 84,5 % от теоретич.) 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана. Это твердое вещество хорошо растворяется в ксиоле, бензоле, бутаноле, слабо в этаноле. Продукт очень легко гидролизуется влагой воздуха и водой.

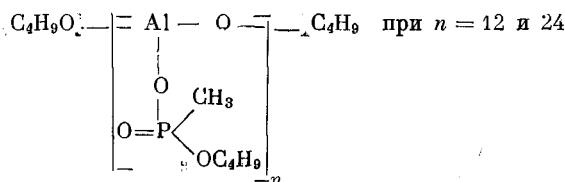
Найдено %: Al 11,02; 11,10; Р 11,15; 11,41.
 $C_{15}H_{42}P_2H_2C_9$. Вычислено %: Al 10,41; Р 11,96.

Гидролиз 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана. В ксиольный раствор 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана прибавляли насыщенный водой бутиловый спирт в таком количестве, чтобы ввести на 1 моль продукта 0,5; 1,0; 1,5;

2,0 и 2,5 моля воды. У приготовленных таким образом 10%-ных растворов продукта были определены вязкости, после чего 10%-ный раствор продукта помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, и нагревали при 120°. Через определенные промежутки времени брали пробы и определяли относительную вязкость 10%-ных растворов полимерных продуктов при 20° в вискозиметре Оствальда. Экспериментальные данные приведены на рис. 1.

При наступлении равновесия, т. е. в конце реакции 10%-ный раствор продукта гидролиза 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана помещали в аппарат для вакуумной перегонки и нагревали до 120°, после чего по мере отгонки растворителя постепенно понижали остаточное давление в системе до 7 мм. Были получены твердые, со слабой желтоватой окраской полимерные продукты, которые растворялись в ксилоле и бензоле.

У полимеров, полученных гидролизом 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана 1,0 и 1,5 молями воды, было определено содержание фосфора и алюминия, которое соответствует



Найдено %: С 32,32; Н 6,81; Al 12,42; P 15,15.
Для $n=12$. Вычислено %: С 33,22; Н 6,59; Al 13,17; P 15,12.

Найдено %: Al 14,15; P 14,65.
Для $n=24$. Вычислено %: Al 13,52; P 15,53.

1 г полимерного продукта, полученного после вакуумирования, растворили в 9 г ксилола и определяли относительную вязкость полученного 10%-ного раствора.

Термомеханические свойства полимеров, полученных гидролизом 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 молями воды, были изучены по ранее описанной методике [2].

В заключение авторы считают долгом выразить благодарность сотрудникам лаборатории Г. Л. Слонимского за любезно предоставленную помощь в снятии термомеханических кривых полимеров.

Выходы

1. Синтезированы хлорангидрид метилбутоксифосфиновой кислоты, три-(метилбутоксифосфин)алюминий и 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксан.

2. Исследован гидролиз 1,3-дибутокси-ди-(метилбутоксифосфиналюмо)оксана и показано, что он легко образует полимерные вещества, растворимые в органических растворителях. Растворы полимеров, нанесенные на поверхность твердого тела, после испарения растворителя образуют прозрачные, твердые, хрупкие пленки. Исследованы термомеханические свойства полученных полимеров и найдено, что температура стеклования возрастает с увеличением количества воды, взятой в реакцию гидролиза. Полученные полимеры имели температуру стеклования 50—150°, но они не показали течения до 650°.

3. Полимеры при нагревании легко претерпевают изменения, которые сопровождаются потерей растворимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Н. А. К у р а ш е в а, В. Г. Д у-
л о в а, Докл. АН СССР, 112, 1050, 1957.
2. Б. Л. Ц е т л и н, В. И. Г а в р и л о в, Н. А. В е л и к о в с к а я, В. В. К о ч-
к и н, Заводск. лаборатория, 22, 352, 1956.

POLYMETHYLBUTOXYPHOSPHINEALUMOXANES

K. A. Andrianov, V. M. Novikov

S u m m a r y

A description has been given of the synthesis of organophosphoaluminium compounds and of their conversion to polymers (polymethylbutoxyphosphinealumoxanes) by hydrolysis with water.

The thermomechanical properties of the polymers have been investigated and it has been found that the glass temperature lies in the region of 50—150° although the polymers exhibit no flow up to 650°.