

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

XXVII. О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ
И НЕКОТОРЫХ ДИОКСИСОЕДИНЕНИЙ

*В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева,
Г. М. Попова*

Ранее взаимодействием дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями нами были синтезированы различные фосфорсодержащие гетероцепные полиэфиры, которые в случае алифатических гликолов представляют собой вязкие жидкости, а в случае ароматических диоксисоединений — твердые стеклообразные вещества, обладающие сравнительно невысокими температурами размягчения, изменяющиеся в пределах 20—120° в зависимости от строения исходных компонентов [1—3].

Представляло интерес ввести в молекулу фосфорсодержащих полиэфиров винильные группы, наличие которых в структуре полиэфиров позволяет модифицировать их свойства. В связи с этим нами были синтезированы гетероцепные полиэфиры, содержащие в своем составе остатки винилфосфиновой кислоты. Ввиду малой доступности дихлорангидрида винилфосфиновой кислоты представляло интерес получить смешанные полиэфиры из дихлорангидридов винил- и метилфосфиновой кислот. Смешанные гетероцепные полиэфиры винилфосфиновой кислоты до настоящего времени в литературе не описаны.

Нами были получены смешанные полиэфиры метил- и винилфосфиновой кислот и таких диоксисоединений, как диэтиленгликоль и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан (диан). Молярное отношение диоксисоединение : сумма дихлорангидридов кислот составляло 1 : 1. Соотношение дихлорангидридов кислот в исходной смеси было различным.

Смешанные полиэфиры метил- и винилфосфиновых кислот и диэтиленгликоля были синтезированы по методике, описанной нами ранее [1]. В табл. 1 представлены свойства смешанных полиэфиров метил- и винилфосфиновой кислот и диэтиленгликоля.

Полиэфиры метил- и винилфосфиновой кислот и диэтиленгликоля представляют собой бесцветные вязкие жидкости, обладающие низкими температурами замерзания.

Таблица 1

Полиэфиры метилфосфиновой и винилфосфиновой кислот и диэтиленгликоля

Молярное соотношение в исходной смеси дихлорангидридов		Темпера- тура раз- мягчения, °C	Бромное число ¹ , g/100 g	Молярное соотношение в исходной смеси дихлорангидридов		Темпера- тура раз- мягчения, °C	Бромное число ¹ , g/100 g
CH ₃ POCl ₂	CH ₂ =CHPOCl ₂			CH ₃ POCl ₂	CH ₂ =CHPOCl ₂		
1,0	—	-39	—	0,6	0,4	-44	30,2
0,9	0,1	-37	7,7	0,5	0,5	-47	42,4
0,8	0,2	-41	16,3	—	1,0	-51	65,9

¹ Бромное число определяли во Кнупу [4].

Смешанные полиэфиры метил- и винилфосфиновых кислот и диана синтезировали по методике, описанной нами ранее [2]. В табл. 2 представлены свойства смешанных полиэфиров метилфосфиновой и винилфосфиновой кислот и диана.

Таблица 2

Полиэфиры метилфосфиновой и винилфосфиновой кислот и диана

Молярное соотношение в исходной смеси дихлорангидридов		Температура размягчения, °C	Приведенная вязкость
CH ₃ POCl ₂	CH ₂ =CHPOCl ₂		
1,0	0	55—56	0,1
0,9	0,1	39—40	0,06
0,8	0,2	55—56	0,05
0,5	0,5	52—53	0,08
—	1,0	41—42	Не растворим в трикрезоле

Полиэфиры метил- и винилфосфиновой кислот и диана представляют собой твердые, прозрачные, хрупкие вещества, растворимые в дихлорэтане, хлороформе, трикрезоле, нерастворимые в серном эфире, бензоле, диоксане.

Таблица 3

Структурирование полиэфира, полученного из 90 мол. % CH₃POCl₂, 10 мол. % CH₂=CHPOCl₂ и 100 мил. % диэтиленгликоля

(Бромное число линейного полиэфира 7,8 г/100 г)

Инициатор	Концентрация инициатора, вес. %	Условия проведения опыта	Температура реакции, °C	Продолжительность нагревания, часы	Бромное число, г/100 г
Перекись бензоила	1	В запаянной ампуле в атмосфере азота	60	15	6,7
Перекись трет. бутила	1	То же	60	15	7,9
Динитрил азоизомасляной кислоты	1	» »	60	15	8,2
То же	1	В открытой пробирке	60	15	8,5
» »	1	В запаянной ампуле в атмосфере азота	60	30	5,7
» »	1	В открытой пробирке. Инициатор добавлен в виде раствора в ацетоне	60	30	5,8
» »	2	В растворе в дихлорэтане	83—84	10	5,9

Полученные полиэфиры фосфиновых кислот, содержащие в своем составе винильные группы, были подвергнуты структурированию нагреванием с инициаторами радикальной полимеризации для исследования возможности получения новых фосфорсодержащих полимеров.

Для изучения условий структурирования полиэфиров диэтиленгликоля нами был выбран смешанный полиэфир, полученный при молярном соотношении дихлорангидридов винил- и метилфосфиновых кислот, равном 1 : 9. Структурирование проводили в различных условиях: в запаянных ампулах в атмосфере азота, в открытой пробирке, а также

в растворе. В качестве инициаторов были использованы перекись бензоила, перекись трет. бутила и динитрил азоизомасляной кислоты (ДНК). Все опыты, за исключением структурирования в растворе, были проведены при 60° и продолжительности 15 час. Результаты исследования приведены в табл. 3.

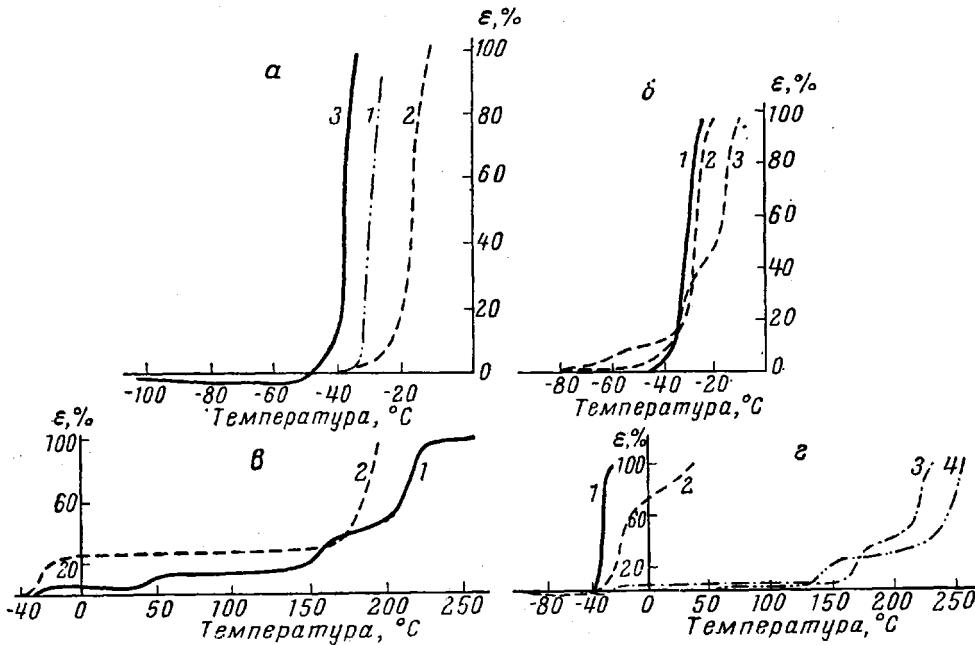


Рис. 1. Термомеханические кривые смешанного полиэфира: *α* — винилфосфиновой кислоты (10 мол. %), метилфосфиновой кислоты (90 мол. %) и диэтиленгликоля
β — винилфосфиновой кислоты (20 мол. %), метилфосфиновой кислоты (80 мол. %) и диэтиленгликоля
γ — винилфосфиновой кислоты (40 мол. %), метилфосфиновой кислоты (60 мол. %) и диэтиленгликоля
δ — винилфосфиновой кислоты (50 мол. %), метилфосфиновой кислоты (50 мол. %) и диэтиленгликоля
 1 — линейный полиэфир; 2 — полиэфир после нагревания с динитрилом азоизомасляной кислоты (ДНК) в течение 30 час.; 3 — полиэфир после нагревания с ДНК в растворе в дихлорэтане в течение 10 час.
α — винилфосфиновой кислоты (20 мол. %), метилфосфиновой кислоты (80 мол. %) и диэтиленгликоля
 1 — линейный полиэфир; 2 — полиэфир после нагревания с 1% ДНК, добавленного в виде раствора
 3 — полиэфир после нагревания с 2% ДНК, добавленного в виде раствора
γ — винилфосфиновой кислоты (40 мол. %), метилфосфиновой кислоты (60 мол. %) и диэтиленгликоля
 1 — полиэфир после нагревания с 2% гидроперекиси трет. бутила в течение 25 час. в запаянной ампуле в атмосфере азота; 2 — то же, но в открытой пробирке
δ — винилфосфиновой кислоты (50 мол. %), метилфосфиновой кислоты (50 мол. %) и диэтиленгликоля
 1 — линейный полиэфир; 2 — полиэфир после нагревания с 1% ДНК, введенного в виде раствора;
 3 — полиэфир после нагревания с 2% перекиси бензоила; 4 — полиэфир после нагревания с 2% гидроперекиси трет. бутила

Как видно из табл. 3, полиэфиры диэтиленгликоля, полученные при соотношении дихлорангидридов винил- и метилфосфиновых кислот, равном 1 : 9, не структурируются в этих условиях. Это подтверждается и данными термомеханических исследований, приведенными на рис. 1, *α*. Продукты реакции — вязкие жидкости, растворимые в этаноле.

Из сравнения кривых, приведенных на рис. 1, *α*, видно, что характер термомеханических кривых полиэфиров, полученных из дихлорангидридов метил- и винилфосфиновых кислот, взятых в отношении 9 : 1, до и после структурирования не изменяется. Было исследовано структурирование полиэфира, полученного при молярном соотношении дихлорангидридов винил- и метилфосфиновой кислоты, равном 2 : 8, в присутствии ДНК, добавляемого в виде 10- и 20%-ного раствора его в дихлорэтане, а также гидроперекисей трет. бутила и кумола, которые в отличие от других применяемых нами инициаторов растворялись в смешанных

Таблица 4

Структурирование смешанных полиэфиров диэтиленгликоля, полученных при различном молярном соотношении дихлорангидридов винил- и метилфосфиновой кислот

Молярное соотношение дихлорангидридов в исходной смеси		Инициатор	Концен-трация инициатора, вес. %	Темпера-тура реакции, °C	Продол-житель-ность нагрева-ния, час.	Условия проведения опыта	Характеристика продукта
CH ₃ POCl ₂	CH ₂ =CHPOCl ₂						
0,8	0,2	Динитрил азоизомас-ляной кислоты	1	90	130	В колбе, в атмосфере азота. Инициатор добавлен в виде 10%-ного раствора в дихлорэтане	Вязкая жидкость желтоватого цвета
		То же	2	90	130	То же	То же
		Гидроперекись трет. бутила	2			В запаянной ампуле в атмосфере азота	» »
	0,4	Гидроперекись кумола	2			То же	» »
		Гидроперекись трет. бутила	2	80	25	В запаянной ампуле в атмосфере азота	Бесцветный, прозрачный, желатиноподобный
		То же	2	80	25	На воздухе	То же
0,6	0,4	Гидроперекись кумола	2			В запаянной ампуле в атмосфере азота	» »
		Динитрил азоизомас-ляной кислоты	1	70	40	В колбе в атмосфере азота. Инициатор добавлен в виде 10%-ного раствора в дихлорэтане	Гелеподобный, температура размягчения —30°
		Перекись бензоила	2	50—70	14	В запаянной ампуле в атмосфере азота	Желатиноподобный, температура размягчения 170—200°
	0,5	Гидроперекись трет. бутила	2	80	25	На воздухе	Желатиноподобный, но более твердый, чем предыдущий образец, температура размягчения 150—220°
		Динитрил азоизомас-ляной кислоты	1	60	15	В запаянной ампуле в атмосфере азота	Желатиноподобный, температура размягчения 200°

фосфорсодержащих полиэфирах диэтиленгликоля. Перекись бензоила, перекись трет. бутила и ДНК не растворяются в этих полиэфирах, что приводит к получению неоднородных продуктов. Результаты опытов приведены в табл. 4.

На рис. 1, б приведены термомеханические кривые для полиэфира, содержащего 20 мол. % остатков винилфосфиновой кислоты, до и после нагревания с инициаторами. Из сравнения кривых, приведенных на

рис. 1, а и б, видно, что изменение соотношения в полиэфире остатков винилфосфиновой и метилфосфиновой кислот с 1 : 9 до 2 : 8 также не приводит к получению структурированных полимеров.

Структурирование смешанных полиэфиров метил- и винилфосфиновых кислот и диэтиленгликоля мы наблюдали лишь для полиэфиров, полученных при содержании в них остатков винилфосфиновой кислоты, равном 40 мол. % и более. Так, полиэфиры, полученные при молярном соотношении дихлорангидридов винил- и метилфосфиновой кислот 0,4 : 0,6 и 0,5 : 0,5, после нагревания с инициаторами обра-

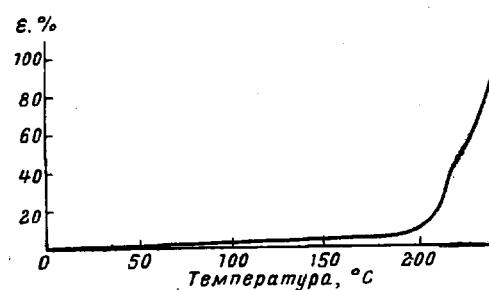


Рис. 2. Термомеханическая кривая полиэфира винилфосфиновой кислоты и диэтиленгликоля после нагревания его с 1 % ДНК

зуют желатиноподобные продукты, обладающие температурами размягчения, равными 150 — 200°. Данные исследования структурирования этих полиэфиров приведены в табл. 4 и на рис. 1, в и г.

Нами был получен также структурированный полимер однородного полиэфира винилфосфиновой кислоты и диэтиленгликоля, представляющий собой бесцветный желатиноподобный продукт с температурой размягчения около 200°. Его термомеханическая кривая представлена на рис. 2.

Исследование возможности структурирования смешанных полиэфиров метил- и винилфосфиновых кислот и диана проводили для полиэфиров, содержащих в своем составе 10, 20 и 50 мол. % винилфосфиновой кислоты, а также для однородного полиэфира винилфосфиновой кислоты и диана.

Для структурирования ароматических полиэфиров, содержащих остатки винилфосфиновой кислоты, были использованы различные инициаторы: перекись и гидроперекись трет. бутила, гидроперекись кумола, ДНК при различных условиях проведения реакции. Нагревание полиэфира с инициаторами проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота.

Были опробованы также различные способы введения инициатора в полиэфир. Поскольку полиэфиры фосфиновых кислот и ароматических диоксисоединений — твердые вещества, то введение в них инициаторов представляет некоторые трудности. При прибавлении инициатора к распушенному в порошок полиэфиру структурирования полиэфиров не происходило. Прибавление инициатора к расплаву полиэфира также не приводило к желаемому результату.

Нами проведено также структурирование ароматических полиэфиров, содержащих 50 и 100 мол. % остатков винилфосфиновой кислоты, в растворе. Структурирование в растворе проводили следующим образом: к раствору полиэфира в смеси бензола и спирта добавляли бензольный раствор ДНК (5%). От полученного раствора отгоняли в вакууме растворители. Остаток после отгонки растворителей нагревали при 60 — 80° в течение 18 час. Полученные при этом продукты также не показывали свойства структурированных продуктов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Г. Л. Слонимского за проведение термомеханического исследования полимеров.

Выводы

1. Синтезированы смешанные полиэфиры метил- и винилфосфиновых кислот и таких диоксисоединений, как диэтиленгликоль и диан.
2. Исследована возможность структурирования полиэфиров, содержащих остатки винилфосфиновой кислоты.
3. Показано, что способность к структурированию в случае смешанных полиэфиров метил- и винилфосфиновой кислоты и диэтиленгликоля увеличивается с увеличением содержания в полиэфире винильных групп.
4. Смешанные полиэфиры метил- и винилфосфиновой кислоты и диана в изученных нами условиях не структурируются.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., 2, 427, 1960.
2. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 880.
3. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 631.
4. К. А. Андрианов, Д. А. Кардашов, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Госхимииздат, 1946, стр. 134.

PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERS.

XXVII. HETEROCHAIN POLYESTERS OF VINYLPHOSPHINIC ACID AND SOME DIHYDROXY COMPOUNDS

V. V. Korshak, I. A. Gribova, M. A. Andreeva, G. M. Popova

S u m m a r y

The possibility has been investigated of synthesizing heterochain polyesters of vinylphosphinic acid by the polycondensation of vinylphosphinyl dichloride with diethyleneglycol and 4,4'-dihydroxyphenyl-2,2-propane. Mixed polyesters of vinyl- and methylphosphinic acids have been prepared. The structuration of homogeneous and mixed polyesters with varying amounts of vinylphosphinic acid residues has been investigated. Homogeneous polydiethylene glycolvinylphosphinate forms a gelatinous product with softening temperature ca. 200° as a result of structuration in the presence of radical polymerization initiators. Structuration of mixed polyesters of methyl- and vinylphosphinic acids takes place only when the vinylphosphinic acid residue is 40% or more. Under the experimental conditions mixed polyesters of methyl- and vinylphosphinic acids and 4,4'-dihydroxyphenyl-2,2-propane do not structurize.