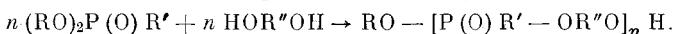


541.64 + 678.86.185

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ РЕАКЦИЕЙ
ПОЛИПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ*А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев*

Для синтеза фосфорсодержащих полиэфиров до настоящего времени использовалась преимущественно реакция хлорангидридов фосфиновых кислот с различными гликолями и двухатомными фенолами [1,2]. Полиэфиры были получены и при полимеризации циклических эфиров фосфиновых [3] и фосфорных [4] кислот. В ряде случаев было показано, что между циклическими эфирами и линейными полиэфирами в процессе реакции устанавливается определенное равновесие [5].

Целью настоящей работы являлось изучение реакций полипереэтерификации эфиров фосфиновых кислот и диалкилфосфористых кислот с гликолями, также приводящих к образованию фосфорсодержащих полиэфиров:



Эфиры фосфиновых кислот значительно доступнее по сравнению с хлорангидридами (последние обычно получаются при обработке фосфиновых эфиров пятихлористым фосфором) и получение полиэфиров на их основе является более простым и удобным методом. Синтез полиэфиров с гидроксильной группой при атоме фосфора через хлорангидриды вообще не представляется возможным.

Реакции полипереэтерификации, особенно в случае диоксисоединений алифатического ряда, изучены пока еще очень мало; имеются лишь данные патентного характера, указывающие на возможность получения этим путем вязких смол [6].

Изучение влияния температуры на скорость реакции полипереэтерификации и выход полиэфира проводили на примере диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты и этиленгликоля. Реагенты использовали в эквимолекулярных количествах; скорость реакции контролировали по количеству выделяющегося спирта. Для быстрого и полного удаления паров спирта через реакционную смесь пропускали сухой азот. Реакции проводили при 175, 180, 190 и 200°. Результаты представлены в таблице и на рис. 1, А.

Как видно, с повышением температуры возрастает скорость и степень завершенности реакции, увеличивается выход полиэфира*. Постепенно изменяется состав низкокипящих фракций: количество не вступивших в реакцию реагентов с повышением температуры значительно уменьшается, а образующегося в процессе реакции циклического продукта (этilenгликолевого эфира этилфосфиновой кислоты) несколько возрастает.

Молекулярные веса полученных полиэфиров определяли криоскопическим методом; они мало различаются между собой. Цепи полиэфиров состоят в большинстве случаев из двух остатков фосфорной компоненты и

* Степень завершенности реакции a рассчитывали по формуле $a = m/n$, где m — количество спирта, мл, выделившегося к определенному моменту времени, n — количество мл спирта, которое должно образоваться при полном протекании реакции.

гликоля. При дальнейшем нагревании полиэфиров при 180—200° в вакууме молекулярный вес их постепенно повышается; образуются полиэфиры, содержащие в цепи по три — четыре остатка исходных компонентов. Рост цепи в этом случае, очевидно, может происходить не только за счет реакции исходных веществ, но и за счет межмолекулярного взаимодействия полиэфиров, образующихся на первой стадии.

Взаимодействие диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты с гликолем

Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, часы	Степень завершенности реакции	Выделено в результате реакции, вес. %			Мол. вес полиэфира	Константа скорости реакции
			исходных продуктов	циклических продуктов	полиэфира		
175	10	0,30	43,8	3,5	52,7	353	$1,16 \cdot 10^{-5}$
180	10	0,45	31,4	4,8	63,8	342	$1,88 \cdot 10^{-5}$
190	10	0,57	7,5	6,5	86,0	376	$3,56 \cdot 10^{-5}$
200	10	0,65	4,7	7,7	87,6	369	$6,69 \cdot 10^{-5}$

Исходя из уравнения $kt = [1/(1 - a)] - 1$, где k — константа скорости реакции, t — время и a — степень завершенности реакции [7], были вычислены константы скорости реакции (см. таблицу), а также показано, что зависимость $(1 - a)^{-1}$ от времени до 50—60%-ного превращения выражается прямыми линиями (рис. 2). Изменения $\lg(1 - a)$ и $(1 - a)^{-2}$ от времени, соответствующие реакциям первого и третьего порядков, не

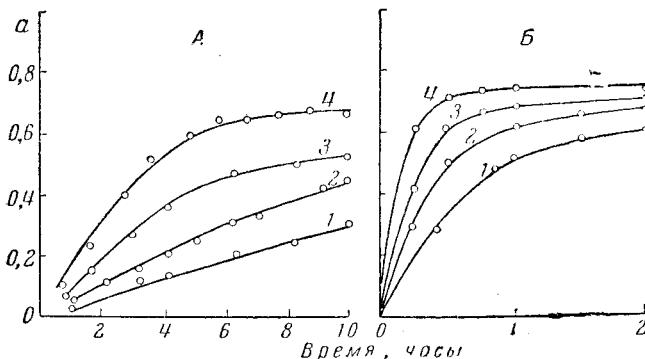


Рис. 1. Степень завершенности реакции a):
A — диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты с этиленгликолем при: 1 — 175°; 2 — 180°; 3 — 190°; 4 — 200°; B — диэтилфосфористой кислоты с пропиленгликолем-1,2 при: 1 — 130°; 2 — 140°; 3 — 145°; 4 — 150°

имеют в том же интервале линейной зависимости. Это подтверждает, что реакция диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты с этиленгликолем является реакцией второго порядка.

Изменение константы скорости реакции диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты с этиленгликолем от температуры реакции, как это видно из рис. 3, протекает в согласии с уравнением Аррениуса.

Энергия активации этой реакции, рассчитанная по формуле

$$A = 4,57 \cdot \frac{\lg k_1/k_2}{(1/T_2) - (1/T_1)}, \quad [8]$$

равна $29\ 200 \pm 1400$ кал/моль.

К подобным результатам приводят и кинетические исследования реакции диэтилфосфористой кислоты с пропиленгликолем-1,2. Реакции проводили при 130, 140, 145 и 150° в течение 3 час. Зависимость степени завершенности этих реакций от времени представлена на рис. 1, Б. Энергия активации реакции диэтилфосфористой кислоты с пропиленгликолем-1,2 равна $22\ 900 \pm 1200$ кал/моль.

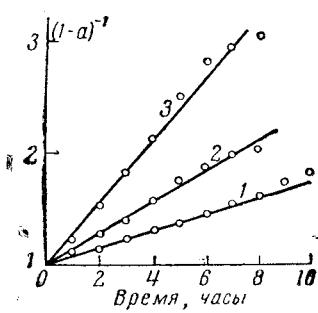


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $(1 - a)^{-1}$ от времени при реакции диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты с этиленгликолем:

1 — 180°; 2 — 190°; 3 — 200°

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты с этиленгликолем от обратного значения абсолютной температуры

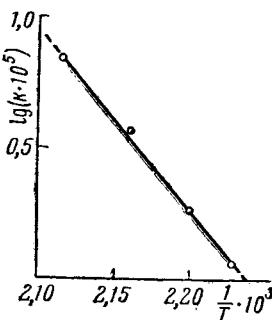


Рис. 3

Для исследования влияния природы гликоля на скорость поликонденсации изучали кинетику реакций диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты и диэтилфосфористой кислоты с этиленгликолем, диэтиленгликолем, тетраэтиленгликолем, гексаэтиленгликолем, пропиленгликолем-1,2, бутиленгликолем-1,3, бутиленгликолем-1,4, 2-бутиндилолом-1,4, диэтаноламином. Диэтилфосфористая кислота реагирует с гликолями, как это видно из рис. 1, значительно быстрее по сравнению с эфирами фосфиновых кислот; поэтому эти реакции проводили при 150° в течение 3 час., реакции диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты — при 200° в течение 10 час. Полученные результаты представлены на рис. 4 и 5.

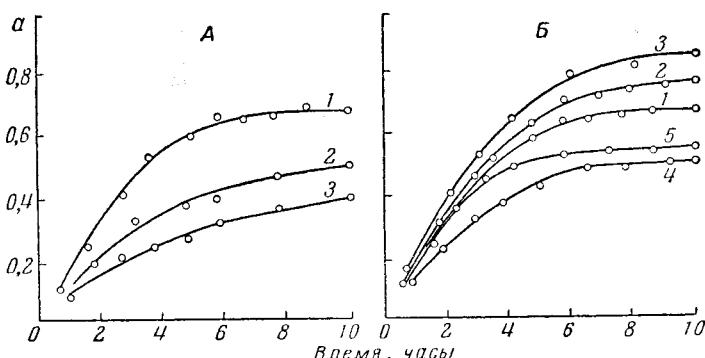


Рис. 4. Степени завершенности реакции (a) диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты при 200° с А: 1 — этиленгликолем, 2 — тетраэтиленгликолем, 3 — гексаэтиленгликолем; Б: 1 — этиленгликолем, 2 — пропиленгликолем-1,2, 3 — бутиленгликолем-1,3; 4 — диэтаноламином; 5 — 2-бутиндилолом-1,4

Скорости реакций гликолов с диэтилфосфористой кислотой и этиловым эфиром этилфосфиновой кислоты уменьшаются в ряду этиленгликоль $>$ диэтиленгликоль $>$ тетраэтиленгликоль $>$ гексаэтиленгликоль

и увеличиваются в ряду этиленгликоль < пропиленгликоль-1,2 < бутиленгликоль-1,3. Во всех случаях образуются вязкие полиэфиры; определение молекулярного веса их показало, что они состоят из двух-трех остатков исходных веществ.

Реакции диэтилфосфористой кислоты и фосфинового эфира с 2-бутандиолом-1,4 и диэтаноламином приводят к образованию очень густых, тем-

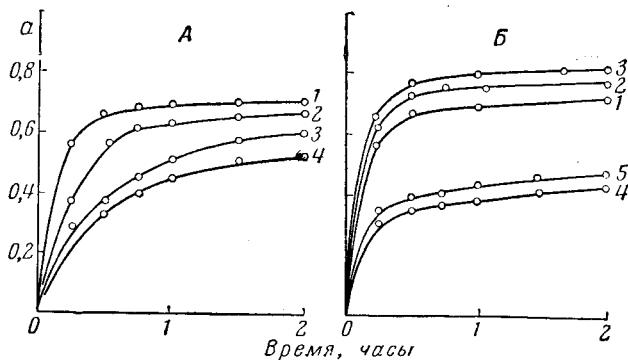
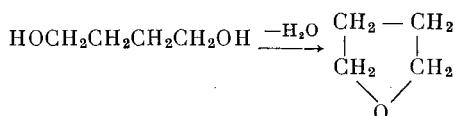


Рис. 5. Степень завершенности реакции (а) диэтилфосфористой кислоты при 150° с А: 1 — этиленгликолем; 2 — диэтиленгликолем; 3 — тетраэтиленгликолем; 4 — гексаэтиленгликолем; Б: 1 — этиленгликолем; 2 — пропиленгликолем-1,2; 3 — бутиленгликолем-1,3; 4 — диэтаноламином; 5 — 2-бутандиолом-1,4

ных, смелообразных продуктов, нерастворимых в органических растворителях. В первом случае, наряду с процессом поликонденсации, по-видимому, имеет место образование спиртных структур в результате полимеризации полиэфиров по тройной связи, а во втором — за счет взаимодействия диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты и диэтилфосфористой кислоты с атомом водорода при азоте.

Интересные результаты были получены при изучении реакции диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты и диэтилфосфористой кислоты с бутандиолом-1,4. В обоих случаях, наряду с полиэфиром, образуются значительные количества тетрагидрофурана, отгоняющегося вместе со спиртом в процессе реакции:



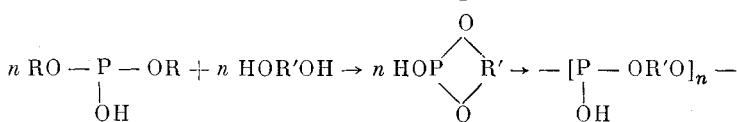
Вероятно, фосфорные соединения, а также продукты поликонденсации оказывают катализитическое действие и направляют реакцию в основном в сторону циклизации бутандиола-1,4. При проведении реакции с диэтилфосфористой кислотой при дальнейшем неоднократном добавлении к реакционной смеси бутиленгликоля-1,4 последний почти полностью переходит в тетрагидрофуран. Образование тетрагидрофурана проходит почти количественно и при более низкой температуре (100°).

С целью изучения процесса деструкции полученные полиэфиры нагревали при 190—200° при остаточном давлении 1—3 мм. Однако циклических эфиров фосфиновых и фосфористых кислот в чистом виде получено не было; деструкция, по-видимому, сопровождается образованием линейных веществ, загрязняющих основные продукты.

Циклические фосфористые кислоты получаются с хорошими выходами при проведении реакции диэтилфосфористой кислоты с гликолями в более мягких условиях. Так, при проведении реакции в течение часа при

130° и затем при этой температуре при остаточном давлении 100 м.м в течение получаса выходы циклических кислот достигают 65—70 %.

В отношении механизма реакции полипереэтерификации могут быть высказаны различные соображения. Полиэфиры могут образовываться или непосредственно из гликоля и фосфорной компоненты, или через циклические эфиры, или по обоим путям одновременно. Для выяснения этого вопроса мы проводили реакцию диэтилфосфористой кислоты с пропиленгликолем-1,2 в течение различного времени. При разгонке продуктов реакции, полученных после одночасового нагревания, было выделено около 35 % циклической кислоты, остальное составили исходные продукты; после двухчасового нагревания выход циклической кислоты составил 60 %, остальное составили исходные продукты и полиэфир. При нагревании в течение 3 час. из реакционной смеси было отогнано всего около 18 % циклической кислоты, остальное составил полиэфир. На основании проведенных опытов можно сделать вывод, что образование полиэфира в случае гликолов, склонных образовывать циклические фосфористые кислоты, протекает в основном через эти циклические продукты:



Вероятность непосредственного образования полиэфиров в этих случаях, по-видимому, незначительна. Однако в случае гликолов, с которым образование циклических эфиров затруднено (тетраэтиленгликоль, гексаэтиленгликоль) или вообще невозможно (бутиндиол), естественно предположить, что реакция протекает в основном (или полностью), минуя циклические эфиры.

Циклические фосфиновые эфиры и кислоты при длительном стоянии при комнатной температуре постепенно полимеризуются; этот процесс ускоряется при повышении температуры и в присутствии катализаторов (натрия или воды). Образуются полиэфиры с коэффициентом полимеризации 3—4.

При нагревании гликолов с диэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты картина реакции затмняется тем обстоятельством, что образующиеся циклические эфиры и полиэфир в условиях проведения опытов (200°) легко переходят друг в друга. Очевидно и в этих случаях, при легком образовании циклических эфиров, образование полиэфира полностью или преимущественно будет протекать через эти циклические продукты.

Экспериментальная часть

Методика проведения поликонденсации. В колбу, снабженную барботером для пропускания азота и колонкой, в которой температура с помощью внешней спиралей поддерживалась $77-78^{\circ}$, помещали эквимолекулярные количества гликоля и диэтилфосфористой кислоты или диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты. Реакционную колбу погружали в баню со сплавом Вуда, температура в которой при помощи контактного термометра и реле поддерживалась постоянной. В случае реакции с диэтилфосфористой кислотой она составила 150° , а с диэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты 200° . Скорость пропускания азота поддерживали постоянной; контроль за ней осуществляли с помощью реометра.

Образующийся при реакции этиловый спирт после прохождения через колонку конденсировался в холодильнике и собирался в градуированный приемник, охлаждаемый льдом. По количеству выделяющегося спирта рассчитывали степень завершенности реакции и устанавливали зависимость ее от времени.

Затем реакционную массу переносили в колбу Арбузова и освобождали от исходных продуктов и циклических эфиров нагреванием в вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ м.м) при 120° . У полученного полизифира определяли молекулярный вес криоскопическим методом в бензоле или диоксане.

Для получения более высокомолекулярных продуктов реакционные смеси после окончания отгонки спирта нагревали при $170-180^{\circ}$ при остаточном давлении 10 м.м в течение 5 час. После этого вязкие полизифиры очищали путем отмычки от них исход-

ных продуктов и циклических эфиров сухим эфиром, с последующей сушкой в вакууме при нагревании.

Термическая деструкция полиэфиров осуществляли в обычной установке, используемой для вакуумной разгонки. Полиэфиры нагревали при 190—250° в вакууме (1—3 мм); при этом отгонялись циклические эфиры фосфиновой и фосфористой кислот, загрязненные различными примесями.

Полиэфиры, полученные на основе диэтилфосфористой кислоты, менее устойчивы к нагреванию по сравнению с соответствующими фосфиновыми эфирами: при 200—250° паряду с образованием циклических кислот происходит их более глубокое разложение. Разложение наблюдалось также и при нагревании полиэфира, полученного из диэтиленгликоля и фосфинового эфира. Нагревание полиэфиров, полученных на основе тетраэтиленгликоля и гексаэтиленгликоля, до 250—270° также приводит к их разложению.

Полимеризация циклических эфиров фосфиновой и фосфористой кислот. Полимеризацию циклических эфиров проводили в запаянных ампулах, в атмосфере азота, при 140° с натрием (3%) в случае циклических эфиров этилфосфиновой кислоты или водой (3%) в случае циклических фосфористых кислот. Получали полиэфиры с коэффициентом полимеризации 3 или 4.

Получение тетрагидрофурана. Смесь эквимолекулярных количеств диэтилфосфористой кислоты и бутиленгликоля-1,4 помещали в колбу для разгонки и нагревали до 100—110°. По достижении этой температуры начинает отгоняться тетрагидрофуран в смеси со спиртом. При дальнейшем добавлении к реакционной смеси бутиленгликоля-1,4 при той же температуре продолжает отгоняться тетрагидрофуран с небольшой примесью спирта. Смесь тетрагидрофурана и спирта разгоняли на ректификационной колонке эффективностью в 8 теоретических тарелок. Фракцию тетрагидрофурана, собранную при 65—66°, дважды разгоняли над натрием. Константы выделенного тетрагидрофурана: т. кип. 65,6°, d_4^{20} 0,8849, n_D^{20} 1,4050. По литературным данным: т. кип. 65,5°, d_4^{20} 0,8892, n_D^{20} 1,4040.

Выводы

Показано, что фосфорсодержащие полиэфиры могут быть получены реакцией полипереэтерификации гликолей с диэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты и диэтилфосфористой кислотой.

Изучено влияние природы гликоля на кинетику реакций полипереэтерификации и высказаны соображения о механизме реакции полипереэтерификации.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
8 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 880.
2. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., 2, 427, 1960.
3. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 631.
4. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Л. В. Федорчук, Высокомолек. соед., 2, 417, 1960.
5. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 213.
6. Г. Котс, РЖХим, 1959, 76792.
7. Э. Гуггенгейм, Дж. Прю, Физико-химические расчеты, Изд. ин. лит., 1958, стр. 442.
8. В. А. Киреев, Курс физической химии, ГНТИХЛ, М., 1955, стр. 653.
9. A. Oswalld, Canad. J. Chem., 37, 1498, 1959.
10. А. Е. Арбузов, И. А. Разумова, Докл. АН СССР, 97, 445, 1954.
11. Словарь органических соединений, т. 3, Изд. ин. лит., 1949.

SYNTHESIS OF PHOSPHORUS-CONTAINING POLYESTERS BY THE POLYTRANS-ESTERIFICATION REACTION

A. N. Pudovik, G. I. Estafev

S u m m a r y

It has been shown that phosphorus-containing polyesters can be obtained by polytransesterification of glycols with diethyl ethylphosphinite and diethylphosphite. The effect of the glycol species on the polytransesterification kinetics has been investigated and suggestions have been made regarding the reaction mechanism.