

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

№ 9

УДК 541.64+678.86.18+678.86.22

СИНТЕЗ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНОВ

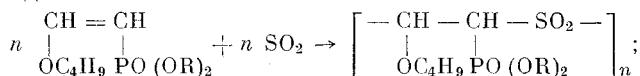
Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин

Реакцию сополимеризации сернистого ангидрида с непредельными органическими соединениями открыл Солонина [1]. Позже были описаны реакции сернистого ангидрида с олефинами, диенами, замещенными ацетиленами и др. [2—6]. В качестве катализаторов реакции были предложены самые разнообразные вещества [7].

В последние годы предложено применение полисульфонов для получения синтетического волокна, пленок, покрытий, пресс-порошков и др. [7—10]. Интересные работы в области синтеза полисульфонов выполнены Ушаковым [11, 12]. В литературе почти не освещен вопрос о методах синтеза и свойствах элементоорганических полисульфонов. Лишь в английском патенте сообщается о синтезе кремнийсодержащих полисульфонов [13]. О синтезе полисульфонов, содержащих фосфор, нет никаких данных.

Нами получены фосфорсодержащие полисульфоны взаимодействием эфиров β -н-бутоксивинилфосфиновой кислоты [14] с сернистым ангидридом. Сополимеризацию проводили в бензольном растворе при непрерывном пропускании сернистого ангидрида. В качестве инициатора применяли гидроперекись изопропилбензола.

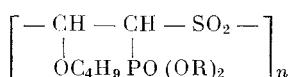
Реакция идет по схеме:



где $R = -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5; -\text{C}_3\text{H}_7-n; \text{C}_3\text{H}_7-изо; -\text{C}_4\text{H}_9-n; \text{C}_4\text{H}_9-изо; -\text{C}_6\text{H}_{13}-n$.

Полученные вещества представляют собой прозрачные смолы, цвет которых меняется от светло-желтого до коричневого. Они имеют хорошую адгезию к стеклу, фарфору, бумаге и ткани, не горят и не поддерживают горения. Фосфорсодержащие полисульфоны, так же как и карбоценные, плохо растворяются во многих органических растворителях. При комнатной температуре легко растворяются в метаноле, труднее в бензоле. Полученные полисульфоны, по-видимому, не обладают высокими молекулярными весами, так как при комнатной температуре являются вязкотекучими.

Определена вязкость из 1 %-ного раствора в метаноле и вычислена приведенная вязкость. Содержание серы и фосфора определяли суммарно [15, 16]. Характеристики полученных сополимеров

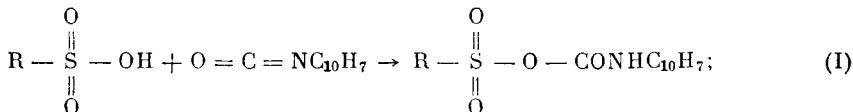


приведены в таблице.

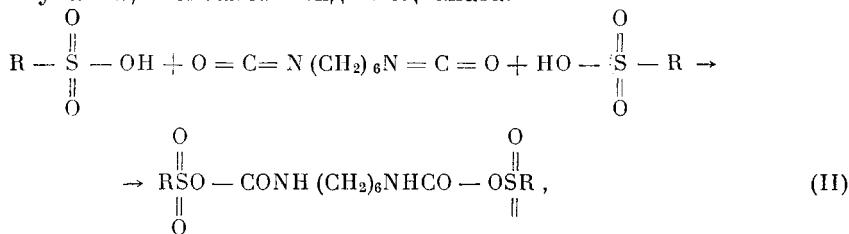
Нужно полагать, что как и на примере полипропиленсульфона [3], при инициировании гидроперекисями полисульфоны концевыми группами

пами имеют $\text{--SO}_2\text{OH}$. Представлялось весьма интересным проверить возможность их отверждения изоцианатами. Для этого фосфорорганические полисульфоны смешивали с α -нафтиленизоцианатом или 1,6-гексаметилендиизоцианатом и нагревали. Происходит заметное загустевание реакционной массы, при этом выделения газообразных продуктов не наблюдается. Вероятно, реакция протекает по схеме:

1) в случае α -нафтиленизоцианата



2) в случае 1,6-гексаметилендиизоцианата:



где R — высокомолекулярный радикал.

Сополимеры сернистого ангидрида с эфирами β -н-бутоксивинилфосфоновой кислоты

Сополимер содержит радикал R	Приведен- ная вязкость	Содержание Р, %		Содержание S + P, %		Выход, %
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	
$-\text{CH}_3$	0,606	11,34	10,58	23,06	22,80	95
$-\text{C}_2\text{H}_5$	0,799	10,29	9,70	20,93	20,99	95
$-\text{C}_3\text{H}_7\text{-н}$	1,281	9,42	9,42	10,06	19,04	90
$-\text{C}_3\text{H}_7\text{-изо}$	—	9,42	8,83	19,06	18,80	85
$-\text{C}_4\text{H}_9\text{-н}$	1,550	8,68	8,47	17,65	17,61	95
$-\text{C}_4\text{H}_9\text{-изо}$	0,842	8,66	7,96	17,65	17,53	90
$-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-н}$	0,054	7,50	—	15,25	15,03	95

Продукт I по внешнему виду мало отличается от первоначального полисульфона, но становится малоподвижным. Продукт II не растворяется в бензоле даже при длительном нагревании, в то время как исходные полисульфоны растворяются в бензоле без нагревания. Он после очистки представляет светло-желтый порошок с т. пл. 115–120°. Эта реакция представляет определенный интерес как метод изменения свойств и отверждения полисульфонов.

Экспериментальная часть

Синтез полисульфонов. В длинную пробирку, снабженную барботером, помещенную в охлаждающую смесь, помещают 40 мл бензола и пропускают сернистый ангидрид. Температуру охлаждающей смеси поддерживают около 0°. После того как объем содержимого пробирки увеличится в 1,5–2 раза, вводят смесь 5,23 г диэтилового эфира β -н-бутокси-винилфосфоновой кислоты и 3 мл 30%-ного раствора гидроперекиси изопропилбензола. Сернистый ангидрид пропускают до тех пор, пока не прекратится его поглощение. Из смолы удаляют растворитель и непрореагировавшие исходные вещества нагреванием в вакууме (1 мм) в течение 3 час. Получают 5,89 г полисульфона; выход 95% от теоретического.

Остальные полисульфоны были получены аналогично вышеописанному. Некоторые образцы для элементарного анализа переосаждали из бензола диэтиловым эфиром.

Отвержение полученной смолы. В пробирку поместили 2 г полисульфона, полученного на основе ди-н-пропилового эфира β -н-бутоксивинилфос-

финовой кислоты, 0,8 г 1,6-гексаметилендиизоцианата и нагревали в течение 13 час. при 75° и 3 часа при 100° С. Содержимое пробирки прокипятили в бензоле, отфильтровали нерастворившуюся часть, промыли большим количеством эфира и высушили в вакум-экскаваторе до постоянного веса. Температура плавления в капилляре 115—120°.

Выводы

1. Показана возможность синтеза фосфорсодержащих полисульфинов взаимодействием сернистого ангидрида с непредельными органическими соединениями фосфора и исследованы их некоторые представители.

2. Изучена реакция полисульфонов с изоцианатами и показана возможность отверждения жидких полисульфонов.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
24 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Солонина, ЖРФХО, 30, 326, 1898.
2. C. S. Marvel, L. H. Dunloe, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2709, 1939.
3. B. M. Hunt, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1691, 1935.
4. L. L. Ryden, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2047, 1936.
5. L. L. Ryden, T. Y. Glavis, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1014, 1937.
6. C. S. Marvel, F. Y. Glavis, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2622, 1938.
7. В. В. Коршак, Сб.: Итоги науки. Химические науки. З. Химия и технология высокомолекулярных соединений, вып. I. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 837—839.
8. Пат. США 2645631, 1953; РЖХим., 1954, 26304.
9. Пат. США 2698317, 1954; РЖХим., 1955, 44655.
10. Пат. ФРГ 885778; РЖХим., 1956, 41304.
11. С. Н. Ушаков, И. А. Арбузова, В. Н. Еремова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 551.
12. С. Н. Ушаков, Труды 1-й и 2-й Конференции по высокомолекулярным соединениям, М., Изд. АН СССР, 1945.
13. Англ. пат. 800754, 1953; Chem. Abstrs., 53, 3766, 1959.
14. А. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 999.
15. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Ж. аналит. химии, 14, 473, 1959.
16. E. Bakacs-Polgár, L. Szekeres, Zs. analit. Chem., 166, 406, 1959.

SYNTHESIS OF ORGANOPHOSPHORUS POLYSULFONES

E. V. Kuznetsov, I. N. Faizullin

Summary

Phosphorus-containing polysulfones have been prepared by the reaction of β -n-butoxyvinylphosphinic acid esters and sulfur dioxide. The products are slightly colored, transparent resins. They do not burn or support combustion. With their end groups they react with mono- and diisocyanates. The reaction with 1,6-hexamethylenediisocyanate leads to the formation of solids.