

УДК 541.64+678.86.185

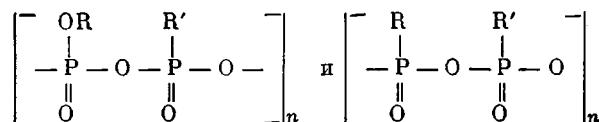
**ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ
АТОМЫ ФОСФОРА И КИСЛОРОДА. ПОЛИФОСФИНОФОСФАТЫ
И ПОЛИФОСФИНАТЫ**

**A. Н. Пудовик, А. А. Муратова, Ф. Ф. Сушеникова,
Н. М. Зорева**

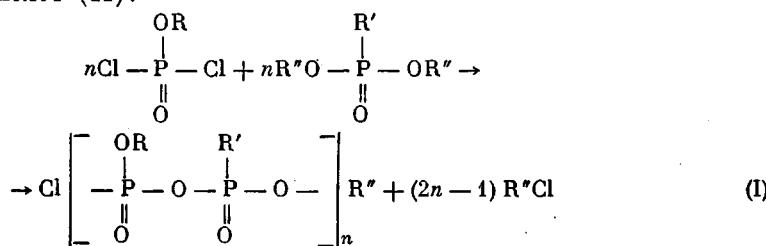
Наиболее изученными представителями линейных гетероцепных полимеров, содержащих в основной цепи фосфор и кислород, являются полифосфаты состава $M_{n+2}[P_nO_{3n+1}]$ или $M_n[H_2P_nO_{3n+1}]$, где M — калий или натрий, n — от 1 до 10^6 [1]. При коэффициенте полимеризации $n \geq 10$ — это твердые стеклоподобные полимеры, растворимые в воде.

Введение в полифосфаты органических радикалов вместо металла позволяет получать полимеры с более пластическими свойствами [2], но с меньшей устойчивостью в отношении гидролиза [3].

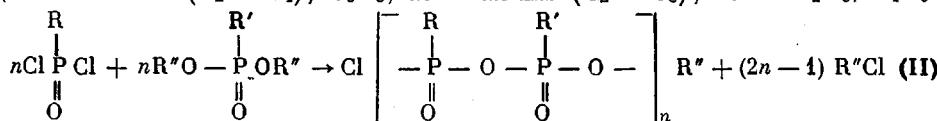
Нам казалось интересным синтезировать и изучить свойства полифосфинофосфатов и полифосфинатов, полимерные цепи которых составлены из звеньев



с радикалами, содержащими от двух до одиннадцати углеродных атомов. Эти полимеры были получены поликонденсацией эфиров алкилфосфиноевых кислот с дихлорангидридами алкилфосфорных (I) и алкил- или арилфосфиновых кислот (II):



где R — алкил (C_2-C_4), C_6H_5 ; R' — алкил (C_2-C_8); R'' — C_2H_5 , C_4H_9 .



R , R' — алкил (C_2-C_{11}); R'' — C_2H_5 .

Поликонденсацию проводили в течение 4—10 час. при постепенном повышении температуры от 120 до 200°. Степень завершенности реакции рассчитывали по количеству выделившегося галоидного алкила или по уменьшению веса реакционной смеси. От низкомолекулярных продуктов полимеры освобождали нагреванием в вакууме при 0,1—1 мм и 180—200°. Растворимость полимеров определяли в воде, спиртах, гептане, петролейном эфире, бензole, толуоле, ксилоле, диэтиловом эфире, диоксане, диметилформамиде. По термомеханическим кривым определяли температуры размягчения полимеров.

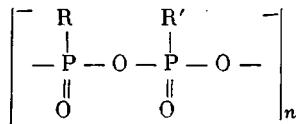
Условия получения и свойства полимеров приведены в табл. 1 и 2.

Как и следовало ожидать, полифосфинофосфаты, содержащие в звене от 4 до 8 атомов углерода, по некоторым свойствам сходны с неорганическими полифосфатами.

Они растворяются в полярных растворителях (в воде, спирте) и совсем не растворяются в эфире, бензole, углеводородах и других органических растворителях.

Увеличение числа углеродных атомов в звене до 14 (табл. 1, опыт № 4) приводит к образованию полимера, растворимого в большинстве органических растворителей. Эти полимеры обладают хорошими адгезионными свойствами к металлам и стеклу, имеют низкую температуру размягчения, что, видимо, обусловливается значительной гибкостью линейной цепи [4]. Полифосфинофосфаты обладают пониженной горючностью, при удалении из пламени быстро гаснут.

Растворимость полифосфинатов в растворителях различного характера также зависит от величины органического радикала. Полифосфинаты, содержащие в звене



от 4 до 6 атомов углерода, растворимы в воде, спирте и ограниченно — в органических растворителях. Полифосфинаты, содержащие в звене 8 углеродных атомов, хорошо растворяются в органических растворителях и весьма ограниченно — в воде.

При увеличении числа углеродных атомов в звене от 8 до 22 каких-либо заметных изменений в свойствах полифосфинатов не происходит. По внешнему виду это вязкие, иногда прозрачные жидкости с хорошими адгезионными свойствами к стеклам и металлам, тотчас гаснут при удалении из пламени горелки. Температура размягчения полифосфинатов низкая —30 — 50°. Замена алифатического радикала на бензильный приводит к повышению температуры размягчения примерно на 60—80° (табл. 2, опыты №№ 9 и 10), что объясняется, по-видимому, более плотной упаковкой полифосфинатов с ароматическими радикалами. Полученные нами полифосфинофосфаты и

Таблица 1

Условия получения и свойства полифосфинофосфатов

Исходные компоненты	Temperatura reakcii, °C		Степень завершенностии реакции, часы	Mol. вес	Содержание фосфора, %	Temperatura razm'yagcheniya polimera, °C	Растворимость
	% ROPCl ₂	% P(OR') ₂					
1 C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	120—150	4,5	0,85	—	—	—
2 n-C ₄ H ₉ C ₂ H ₆	n-C ₄ H ₉ C ₂ H ₆	120—140 150—200	2 7	0,95 0,78	— 55,2	— 24,9	— 25,0
3 C ₆ H ₆	n-C ₄ H ₉ C ₂ H ₆	140—190 140	12 10	0,92 0,46	142,7 460	31,49 37,5	—34,5 —25
4 C ₆ H ₆	n-C ₄ H ₉ C ₂ H ₆	—	—	—	—	—	—
5 C ₆ H ₆ PCl ₂	—	—	—	—	—	—	—

в воде и спиртах. В органических растворителях не растворяются

То же

В спиртах, воде, ацетоне, хлороформе, ограниченно — в бензоле, диоксане, толуоле. В гентане, декане, петролейном эфире не растворим

В большинстве органических растворителей ограниченично — в гентане, декане; не растворим в эфире, воде

Таблица 2

Условия получения и свойства полифосфинатов

Опыт. №	Исходные компоненты		Суммарное число углеродных ато- мов в звене полимера	Темпера- тура реакции, °C	Время реакции, часы	Степень завершен- ности реакции	Мол. вес	Содержание фосфора, %		Темпера- тура раз- мягчения полиме- ров, °C	Растворимость
	$R' - P(OC_2H_5)_2$	$R - P(Cl)_2$						найде- но	вычис- лено		
1	C_2H_5	C_2H_5	4	90—150	10	0,94	—	—	—	-13	В воде, спиртах; в большинстве органических растворителей не растворим
2	C_4H_9	C_2H_5	6	120—160	10	0,95	—	—	—	-34	То же
3	C_2H_5	C_6H_{13}	8	120—180	6	0,80	933	24,9	25,8	-28	В большинстве органических растворителей и весьма ограниченно — в воде
4	C_4H_9	C_4H_9	8	120—150	10	0,95	998	—	—	—	То же
5	C_2H_5	C_7H_{15}	9	120—170	10	0,95	712	23,4	24,4	-48	В большинстве органических растворителей; в воде не растворим
6	C_2H_5	C_8H_{17}	10	120—170	14	0,93	676	21,7	23,2	-55	То же
7	C_2H_5	$C_{10}H_{21}$	12	120—180	10	0,87	1180	19,9	20,9	-52,5	» »
8	C_6H_{13}	C_6H_{13}	12	120—170	12	0,94	1080	20,1	21,0	—	» »
9	C_2H_5	$C_{11}H_{23}$	13	130—180	6	0,90	1080	18,9	19,7	-23	» »
10	$C_6H_5CH_2$	C_6H_{13}	13	130—200	10	0,97	—	—	—	+40	Ограниченно растворяется в органических растворителях; в бензоле, диоксане, воде не растворим
11	C_7H_{15}	C_7H_{15}	14	120—180	14	0,93	1112	18,8	19,1	-37,5	В большинстве органических растворителей; в воде не растворим
12	C_8H_{17}	C_8H_{17}	16	120—170	14	0,95	1405	16,5	17,6	—	То же
13	$C_{10}H_{21}$	$C_{10}H_{21}$	20	120—180	10	0,90	1140	—	—	—	» »
14		$C_{11}H_{23}^*$	22	—	3	—	1590	—	—	—	» »

* Полимер получен гетерогенным гидролизом.

полифосфинаты легко гидролизуются — даже при 0° растворение их в воде сопровождается быстрым гидролизом.

Полимеры более высокого молекулярного веса были получены при введении в реакцию поликонденсации 30%-ного избытка дихлорангидридов фосфиновых кислот (табл. 3).

Анализ полимеров, полученных при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов, показал, что они не содержат в своем составе хлора, в то время как содержание этокси-групп в них завышено против рассчитанного в два раза.

Таблица 3

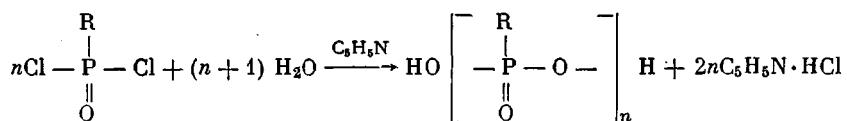
Зависимость молекулярного веса полифосфинатов от соотношения исходных компонентов

Компоненты реакции	Соотношение компонентов	Мол. вес
C ₆ H ₁₁ P(O)Cl ₂ C ₂ H ₅ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	1 : 1	676
C ₆ H ₁₁ P(O)Cl ₂ C ₂ H ₅ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	1,3 : 1	2600
C ₆ H ₁₁ P(O)Cl ₂ C ₂ H ₅ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	1 : 1	712
C ₆ H ₁₁ P(O)Cl ₂ C ₂ H ₅ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	1,3 : 1	2890

Из полученных результатов следует, что на обоих концах полимерной цепи находятся атомы фосфора, связанные с этокси-группами. По-видимому, хлор в хлорангидридах вступает в побочные реакции и тем самым нарушается эквимолекулярность в соотношении компонентов в процессе реакции. Это приводит к преждевременной остановке роста цепей и образованию низкомолекулярных полимеров. Действительно, при нагревании дихлорангидрида гептилфосфиновой кислоты при 170° в течение 14 час., т. е. в условиях проведения реакции, более 15% вещества подвергается термическому разложению.

Нами были предприняты попытки получения полимеров на основе реакций дихлорангидридов фосфористой кислоты, этилдихлорфосфина и этилового эфира этилфосфиновой кислоты. Дихлорангидриды этокси- и фенокси-фосфористых кислот с этиловым эфиром этилфосфиновой кислоты в реакцию поликонденсации в выбранных условиях опыта не вступают. При нагревании выделения хлористого этила не наблюдалось, но происходило обильное выделение красного фосфора. Не удалось получить полимеров при проведении этих реакций и в более мягких условиях в присутствии катализаторов FeCl₃, ZnCl₂, AlCl₃; реакция протекала так же, как и в отсутствие катализаторов. Этилдихлорфосфин с диэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты образуют жидкие полимеры, хорошо растворимые в органических растворителях. Определение молекулярного веса этих полимеров показало, что они являются в основном смесью димера с тримером.

Полифосфинаты были нами получены также методом гетерогенного гидролиза хлорангидридов алкилфосфиновых кислот. Гетерогенный гидролиз проводили при 20° в толуольном растворе рассчитанным количеством воды с применением пиридина в качестве акцептора хлористого водорода [5].



Молекулярный вес полиундецилфосфината, полученного гетерогенным гидролизом, не превышает 1500. Средние молекулярные веса

полифосфинатов, полученных по реакциям (II), составляют 900—1400. Для некоторых из изученных нами реакций поликонденсации эфиров алкилфосфиновых кислот с дихлорангидридами алкилфосфорных (I) и алкил- и арилфосфиновых кислот (II) были проведены кинетические исследования. При использовании в реакциях (I) и (II) диэтиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот

о скорости реакции судили по объему выделяющегося газообразного хлористого этила. Запаянnyй в тонкостенную ампулу хлорангидрид и эквивалентную навеску диэтилового эфира алкилфосфиновой кислоты помещали в реакционную пробирку, соединенную с газовой бюреткой. После термостатирования ампулу разбивали электромагнитным бойком, после чего начинали замерять объем хлористого этила.

В случае дибутиловых эфиров скорость реакции контролировали по объему хлористого бутила, отгоняющемся из реакционной смеси в процессе протекания реакции.

Для более полного удаления хлористого бутила через реакционную смесь пропускали струю сухого азота.

Рис. 1. Зависимость $(1-\alpha)^{-1}$ от времени t для реакции бутоксидихлорфосфата с дибутиловым эфиром бутилфосфиновой кислоты:

1 — 120°; 2 — 130°; 3 — 135°

Реакции бутоксидихлорфосфата с бутиловым эфиром бутилфосфиновой кислоты являются реакциями второго порядка, о чем свидетельствует линейная зависимость $(1-\alpha)^{-1}$ от времени t (рис. 1) [6].

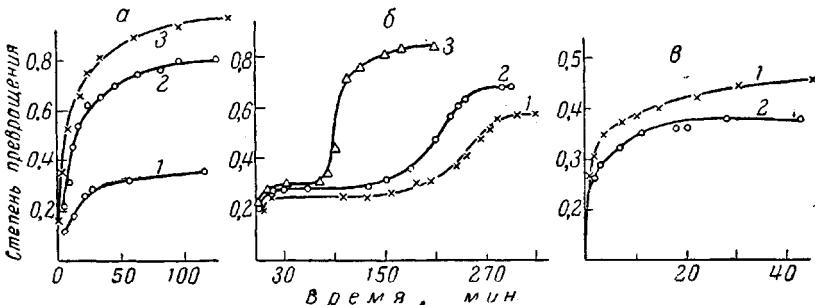


Рис. 2. Кинетика реакции: а — бутоксидихлорфосфата с дибутиловым эфиром бутилфосфиновой кислоты:

1 — 120°; 2 — 130°; 3 — 135°;

б — этоксидихлорфосфата с диэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты:

1 — 135°; 2 — 140°; 3 — 150°;

в — этилового эфира этилфосфиновой кислоты с дихлорангидридом этилфосфиновой (1) и фенилфосфиновой (2) кислоты при 150°

Кинетические данные о реакции бутоксидихлорфосфата с бутиловым эфиром бутилфосфиновой кислоты, полученные при различных температурах (рис. 2, а), были использованы для расчета констант скоростей и энергии активации. Константы скорости рассчитывали по уравнению:

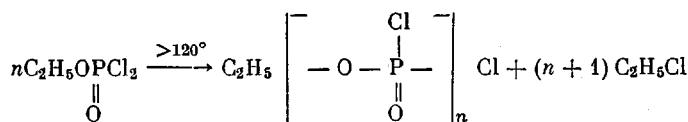
$$kt = [1 / (1 - \alpha)] - 1,$$

где k — константа скорости реакции, α — степень завершенности реакции, t — время в минутах.

Константы скорости реакции таковы.

Температура реакции, °С	120	130	135
Константа скорости реакции, л/моль·мин	0,0138	0,0555	0,0977
Энергия активации, кал/моль	42500 ± 1100		

Реакция этоксидихлорфосфата с диэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты протекает более сложно. Кинетические кривые, снятые при 135, 140 и 150°, имеют один и тот же (рис. 2, б) весьма своеобразный характер. Реакции в начале протекают быстро, затем наблюдается замедление, после чего скорость их снова значительно возрастает. При более подробном изучении этих реакций нами было найдено, что этоксидихлорфосфат в условиях проведения реакций легко подвергается гомополиконденсации



Бутоксидихлорфосфат в тех же условиях почти не изменяется. Это находит на мысль, что отмеченный выше своеобразный характер кинетических кривых реакций этоксидихлорфосфата с фосфиновым эфиром обусловлен одновременным протеканием реакций гомополиконденсации этоксидихлорфосфата, реакцией его с фосфиновым эфиром и, возможно, образованием циклических хлорсодержащих фосфатов.

Реакции эфиров алкилфосфиновых кислот с дихлорангидридами алкилфосфиновых кислот протекают аналогично реакциям с бутоксидихлорфосфатом и являются реакциями второго порядка (рис. 2, в).

Как это видно из рис. 2, а и цифровых данных, приведенных ниже, скорость как реакции (I), так и (II) значительно возрастает при повышении температуры.

Данные о зависимости скорости реакции дихлорангидрида октилфосфиновой кислоты с диэтиловым эфиром этилфосфиновой кислоты от температуры таковы:

Температура поликонденсации, °С	140	175
Время реакции, часы	3	3
Степень завершенности реакции	0,4	0,85

Температура поликонденсации может быть значительно снижена при применении катализаторов FeCl_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 . Так, поликонденсация дихлорангидрида бутилфосфорной кислоты с ее дибутиловым эфиром в присутствии FeCl_3 при 90° в течение двух часов проходит на 70%, а без катализатора при 120° за то же время — только на 35%. Скорость процесса поликонденсации уменьшается при увеличении заместителя у атома фосфора. Так, поликонденсация диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты с ее дихлорангидридом начинается при 90°, а с дихлорангидридом ундекилфосфиновой кислоты — только при 130°.

Выходы

1. Реакциями поликонденсации эфиров алкилфосфиновых кислот с дихлорангидридами алкилфосфиновых, алкилфосфорных кислот и этилдихлорфосфином получены полифосфинофосфаты и полифосфинаты.

2. Кинетические исследования этих реакций показали, что они являются реакциями второго порядка.

3. Полифосфинофосфаты и полифосфинаты обладают хорошими адгезионными свойствами к стеклу и металлам, пониженной горючестью, легко гидролизуются, имеют низкую температуру размягчения.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
1 XII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Тилю, Ж. прикл. хим., 29, 1621, 1956.
2. Dö. Umschau, 53, 279, 1953.
3. E. Thilo, Z. anorgan. und allgem. Chem., 277, 17, 1954; R. Rätz, E. Thilo, Z. anorgan. und allgem. Chem., 272, 333, 1953; R. Rätz, E. Thilo, Liebigs Ann. Chem., 572, 173, 1951.
4. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., 1, 825, 1959.
5. К. А. Андрианов, Ш. В. Пичхадзе, И. В. Бочкарёва, Высокомолек. соед., 4, 256, 1962.
6. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3334, 1939.

HETEROCHAIN POLYMERS WITH A PHOSPHORUS AND OXYGEN ATOM IN THE MAIN CHAIN. POLYPHOSPHINOPHOSPHATES AND POLYPHOSPHINATES

A. N. Pudovik, A. A. Muratova, F. F. Sushentsova, N. M. Zoreva

Summary

Polyphosphinophosphates and polyphosphinates have been prepared by polycondensation of alkylphosphinic acid esters with alkylphosphinyl dichlorides, phosphoryl dichlorides and ethyldichlorophosphine. A kinetic study of the reactions showed them to be of the second order. Polyphosphinophosphates and polyphosphinates possess good adhesive properties with respect to both glass and metals, diminished flammability, easy hydrolyzability and low softening temperatures.