

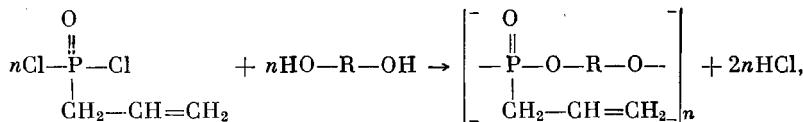
УДК 541.64+678.86

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДА АЛЛИЛФОСФИНОВОЙ
КИСЛОТЫ С ГЛИКОЛЯМИ И ДВУХАТОМНЫМИ ФЕНОЛАМИ*М. Ф. Сорокин, И. Мановичу*

Полиэфиры, содержащие фосфор, находят применение в качестве огнестойких защитных покрытий, антикоррозионных лаков [1—3], синтетических волокон, пленок, клеев, пластификаторов для нитропластиков и веществ, придающих огнестойкость синтетическим смолам [4, 5].

Нужно отметить, что метод синтеза полиэфиров взаимодействием дикарбоновых кислот с диоксисоединениями не может быть применен для получения фосфорорганических полиэфиров, так как таким путем удается этерифицировать только одну гидроксильную группу. Для получения фосфорсодержащих линейных полиэфиров интерес представляет поликонденсация дихлорангидридов кислот фосфора с гликолями или с двухатомными фенолами [4, 6—18].

Нами была изучена реакция поликонденсации дихлорангидрида аллилфосфиновой кислоты (ДХА) с диэтиленгликолем и триэтиленгликолем (при применении этиленгликоля опыты, проведенные как в массе, так и в растворе, показали, что образуются преимущественно циклические эфиры), а также с двухатомными фенолами [гидрохинон, резорцин, 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан(диан)]. Исследованные реакции протекают по схеме:



где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

Предварительные опыты показали, что реакция в массе с гликолями протекает бурно, особенно в начальный период. Поэтому синтез проводили в растворе в дихлорэтане при эквимолекулярном соотношении реагентов.

Ход реакции контролировали, определяя выделяющийся HCl . Для перемешивания реакционной массы употребляли очищенный от кислорода и высушенный над CaCl_2 , KOH и P_2O_5 азот, который одновременно способствовал и удалению выделяющегося при реакции HCl . Оптимальная скорость продувания азота составляла 2 л/час (объем реакционной массы равен 50 мл); увеличение расхода азота не приводило к изменению скорости реакции.

Поликонденсацию ДХА с диэтиленгликолем проводили при 40, 50 и 60°, а с триэтиленгликолем — при 50, 60 и 70°. Концентрация исходных компонентов составляла 2 моль/л. При этих синтезах изучали изменение степени завершенности реакции (см., например, рис. 1), выхода и молекулярного веса полученных полиэфиров (табл. 1) от температуры и продолжительности реакции.

Экспериментальные данные показывают, что изученные реакции идут быстрее в начале синтеза, а затем они значительно замедляются. Так, например, для системы ДХА — диэтиленгликоль при 60° степень завершенности реакции достигает 80% за три часа; дальнейшее нагревание реакционной смеси до 10 час. увеличивает это значение только на 6%.

Выход полиэфиров увеличивается с продолжительностью реакции, а

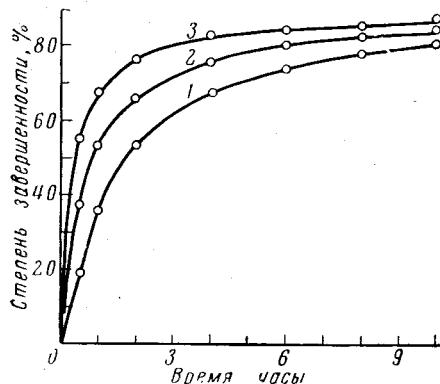


Рис. 1

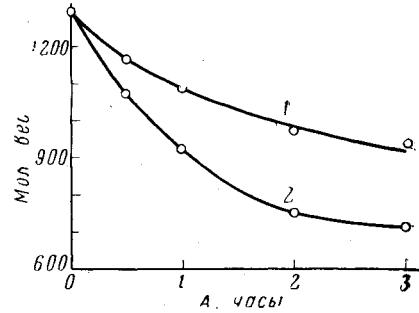


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени завершенности реакции поликонденсации ДХА с диэтиленгликолем от продолжительности реакции: 1 — 40°, 2 — 50°, 3 — 60°

Рис. 2. Изменение молекулярного веса полиэфира, полученного поликонденсацией ДХА с диэтиленгликолем, с температурой и продолжительностью продувания HCl. А — продолжительность продувания HCl; 1 — 40°, 2 — 60°

повышение температуры понижает количество получаемого полиэфира. При увеличении продолжительности реакции возрастает также и молекулярный вес полимеров, причем это происходит и тогда, когда выход полиэфира меняется мало. По-видимому, в этот период основным процессом является реакция между уже образовавшимися продуктами поликонденсации.

Таблица 1

Выход, молекулярный вес и степень поликонденсации полиэфиров, полученных взаимодействием ДХА с гликолями

Гликоль	Продолжительность реакции, часы	Выход полиэфира (%) при				Мол. вес (эбулиoscкопия) при				Степень поликонденсации при			
		40°	50°	60°	70°	40°	50°	60°	70°	40°	50°	60°	70°
Диэтиленгликоль	2	54,0	47,5	43,4	—	800	660	570	—	4,2	3,5	3,0	—
	4	70,4	67,6	62,6	—	1030	920	770	—	5,4	4,8	4,0	—
	6	76,0	70,7	63,5	—	1210	990	870	—	6,3	5,2	4,5	—
	8	74,5	70,8	67,1	—	1300	1150	1000	—	6,7	6,0	5,2	—
	10	77,0	72,5	70,8	—	1440	1290	1100	—	7,5	6,7	5,7	—
Триэтиленгликоль	2	—	47,1	42,5	37,5	—	680	550	480	—	2,9	2,3	2,8
	4	—	65,5	61,6	58,0	—	850	700	590	—	3,6	3,0	2,5
	6	—	67,6	63,2	59,1	—	920	790	650	—	3,9	3,3	2,7
	8	—	68,5	64,7	60,0	—	1000	820	670	—	4,2	3,5	2,8
	10	—	71,0	65,0	60,6	—	1050	870	700	—	4,4	3,7	3,0

Необходимо отметить, что молекулярный вес полиэфиров из гликолов уменьшается с повышением температуры. Этот факт, как и снижение выхода при повышении температуры, свидетельствует о том, что одновременно с образованием полиэфира происходит и деструкция полимера под действием выделяющегося при реакции HCl. Чтобы доказать это, поли-

эфир из ДХА и диэтиленгликоля растворяли в дихлорэтане и в условиях реакции через раствор продували газообразный HCl. Экспериментальные данные приведены на рис. 2. Видно, что при действии HCl молекулярный вес уменьшается, причем более значительно с повышением температуры.

Если сравнивать между собой полученные данные, то видно следующее: а) в обоих случаях при использованных нами условиях образуются олигомеры; б) реакция поликонденсации с триэтиленгликолем протекает медленнее, чем с диэтиленгликолем; поэтому значения степеней завершенности реакции в первом случае меньше на 1—7%, выходов полиэфиров — на 2—7%, а степеней поликонденсации — на 17—34%; в) имеют место два параллельных процесса: с одной стороны, образование полиэфира, сопровождающееся выделением HCl, а с другой стороны — деструкция образовавшегося полимера под действием выделившегося HCl, причем скорость первого процесса больше скорости второго.

Следует заметить, что деструктивное действие HCl на образовавшиеся полиэфиры было обнаружено и Андреевой [17] в случае поликонденсации дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диэтиленгликолем.

Нам кажется, что полученные нами результаты на примере двух аналогичных типов полиэфиров убедительно объясняют деструктивное действие HCl, выделяющегося при реакции.

На основании экспериментальных данных можно заключить, что целесообразнее проводить реакцию поликонденсации ДХА с диэтиленгликолем при 40°, а с триэтиленгликолем при 50°.

Полученные нами полиэфиры представляют собой жидкые вещества, бесцветные (в случае диэтиленгликоля) или слегка желтоватые (при использовании триэтиленгликоля). Они растворяются в спиртах (метиловом, этиловом, пропиловом, бутиловом, аллиловом), диоксане, ацетоне, циклогексаноне, этилацетате, винилацетате, метилметакрилате, хлорбензоле, хлороформе, 1,2-дихлорэтане, нитробензоле, акрилонитриле и диметилформамиде и не растворяются в ароматических углеводородах, серном и петролейном эфирах, четыреххлористом углероде, дитолилметане и лаковом керосине. При внесении их в пламя горелки они трудно воспламеняются, а при удалении из пламени полимеры мгновенно самозатухают.

Поскольку синтезированные полиэфиры содержат боковые аллильные группы, они способны превращаться в трехмерные неплавкие и нерастворимые продукты путем термического отверждения или сополимеризации с винильными мономерами.

Реакции с двухатомными фенолами проводили в растворителях: нитробензоле (при применении гидрохинона и резорцина) и дитолилметане (в случае диана). Ход синтезов контролировали так же, как и при поликонденсации с гликолями.

Взаимодействие ДХА с гидрохиноном и соответственно с резорцином было изучено в интервале температур 150—180° при исходной концентрации реагентов 1 моль/л.

При исследовании влияния температуры и продолжительности реакции на степень ее завершенности было найдено, что (как и с гликолями) в первые часы процесса реакция протекает довольно быстро, причем тем быстрее, чем выше температура синтеза, а потом постепенно замедляется.

Зависимость выхода, молекулярного веса и степени поликонденсации полиэфиров от температуры и продолжительности реакции приведена в табл. 2. Экспериментальные данные показывают, что как выход, так и молекулярный вес (в отличие от полиэфиров с гликолями) возрастают с повышением температуры синтеза, а также с продолжительностью реакции.

Сравнение результатов, полученных при поликонденсации ДХА с гидрохиноном и с резорцином, приводит к выводу, что в первом случае реакция проходит с большей скоростью, как это видно из табл. 2 и из рис. 3, а и б.

Таблица 2

Выход, молекулярный вес и степень поликонденсации полизифиров, полученных взаимодействием ДХА с двухатомными фенолами

Условия реакции	ДХА + гидрохинон			ДХА + резорцин			ДХА + дифенилпропан				
	продолжительность, часы	температура, °C	выход, %	мол. вес (абутино-скопии)	степень поликонденсации	выход, %	мол. вес (абутино-скопии)	степень поликонденсации	выход, %	мол. вес (абутино-скопии)	степень поликонденсации
10	150	58,5	300	1,5	37,8	300	1,5	—	—	—	—
10	160	62,8	400	2,1	57,9	360	1,8	—	—	—	—
10	170	77,4	550	2,8	80,5	480	2,4	75,4	720	2,3	—
10	180	97,1	680	3,5	95,5	660	3,4	81,0	820	2,6	—
10	190	—	—	—	—	—	—	84,2	950	3,0	—
10	200	—	—	—	—	—	—	90,0	1100	3,5	—
1	180(200)*	—	—	—	—	—	—	36,4	350	1,1	—
2	180(200)	13,2	420	2,1	8,9	310	1,6	59,6	630	2,0	—
4	180(200)	78,2	500	2,3	72,9	360	1,9	70,5	940	3,0	—
6	180(200)	89,0	580	3,0	86,3	450	2,3	—	—	—	—
8	180(200)	96,5	650	3,3	90,1	550	2,8	—	—	—	—
10	180(200)	97,1	680	3,5	95,5	660	3,4	90,0	1100	3,5	—

* 200° — в случае ДХА + диан.

Реакция поликонденсации ДХА с дианом была изучена в интервале температур 170—200°. Поскольку предварительные опыты показали, что в нитробензоле образуются полизиферы темного цвета, реакцию проводили в дитолилметане. Исходная концентрация ДХА и диана составляла 1 моль/л.

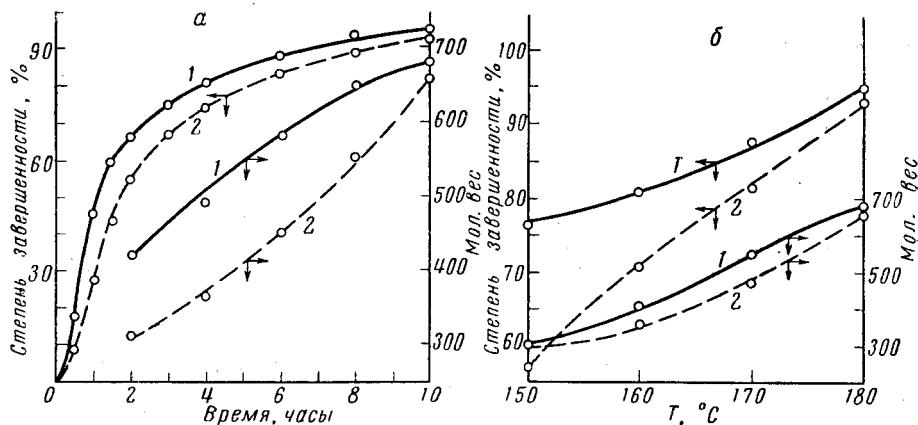


Рис. 3. Зависимость степени завершенности реакции поликонденсации ДХА с гидрохиноном и резорцином и молекулярного веса полученных полизифиров: а — от продолжительности реакции (температура 180°), б — от температуры (продолжительность реакции 10 час): 1 — ДХА + гидрохинон, 2 — ДХА + резорцин

При изучении влияния температуры и продолжительности синтеза на степень завершенности реакции, выход и молекулярный вес (соответственно — степень поликонденсации) полученных полизифиров (табл. 2) были найдены закономерности, аналогичные наблюдаемым для реакций с гидрохиноном и резорцином.

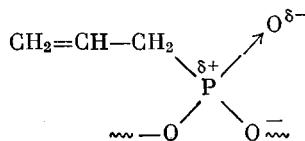
Как нами было показано, выход и молекулярный вес полизифиров, полученных из гликолей, возрастают с продолжительностью реакции, но падают с повышением температуры синтеза вследствие деструктивного действия HCl, выделяющегося при реакции. В данном случае (при исполь-

зовании указанных выше двухатомных фенолов) благодаря тому, что связь Р—O—С более прочна в ароматических полиэфирах, чем в алифатических, выделяющийся при реакции HCl не вызывает деструкции образовавшихся полиэфиров. Поэтому выход и молекулярный вес полимеров возрастают как с продолжительностью, так и с повышением температуры синтеза. Аналогичные результаты были получены и на примере системы дихлорангидрида фенилфосфиновой кислоты — резорцина [19] и дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты — гидрохинона [17].

Полимеры, полученные поликонденсацией ДХА с гидрохиноном или резорцином, представляют собой темные продукты, вязкие при комнатной температуре. Они растворимы в низших спиртах, диоксане, ацетоне, циклогексаноне, этилацетате, винилацетате, хлороформе, 1,2-дихлорэтане, нитробензоле и диметилформамиде; нерастворимы в петролейном и серном эфирах, ароматических углеводородах, четыреххлористом углероде, дитолилметане, лаковом керосине, хлорбензоле.

Полиэфиры на основе ДХА и диана — твердые, хрупкие вещества с температурой каплепадения 50—90°. Образцы, полученные в дитолилметане, имеют янтарный цвет, а полученные в нитробензоле — темные. Они растворимы в ароматических углеводородах, в некоторых низших спиртах, в сложных эфирах, кетонах, хлорбензоле, хлороформе, 1,2-дихлорэтане, нитробензоле, дитолилметане и других органических растворителях; нерастворимы в метаноле, серном и петролейном эфирах, четыреххлористом углероде, лаковом керосине.

Растворимость полиэфиров показывает, что они имеют линейную структуру, т. е. при процессе поликонденсации аллильные двойные связи не реагируют даже при высоких температурах (150—200°). Было также найдено, что при этом йодные числа (по Вийсу) остаются постоянными (в пределах экспериментальных ошибок). Нужно отметить, что в зависимости от типа полиэфира значения йодных чисел понижены на 6—25% по отношению к теоретическим. Это объясняется трудностью присоединения йода к двойной связи из-за индуктивного влияния атома фосфора:



Пониженные значения бромных чисел наблюдали и другие авторы при определении винильных двойных связей (по Кауфману) в фосфорсодержащих полиэфирах [20, 21].

Известно, что некоторые фосфорсодержащие полимеры отличаются от обычных полимеров своей негорючестью. В данном случае было найдено, что при внесении синтезированных нами полиэфиров в пламя они трудно воспламеняются, а при удалении пламени мгновенно самозатухают. На примере полиэфира из ДХА и диана были также определены потери в весе при нагревании в интервале температур 20—500° со скоростью подъема температуры 5 град/мин. Экспериментальные данные, полученные на дивергографе системы «Ф. Паулик — И. Паулик — Л. Эрдеи, 676», показали, что полиэфир начинает терять в весе при нагревании выше 250° (незначительно — до 300°). Дальнейшее нагревание приводит к увеличению скорости деструкции полимера, особенно в интервале 250—425°. При нагревании до 500° потери в весе достигают 64,4%.

Выводы

1. Исследована реакция поликонденсации дихлорангидрида аллилфосфиновой кислоты с диэтиленгликолем, триэтиленгликолем, гидрохиноном, резорцином и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном.

2. Исследовано изменение степени завершенности реакции, выхода и молекулярного веса полученных полиэфиров в зависимости от температуры и продолжительности реакции.

3. Установлено, что в принятых условиях при взаимодействии дихлорангидрида аллилфосфиновой кислоты с указанными выше диоксисоединениями образуются олигомеры.

4. Одновременно с образованием полиэфиров из гликолов имеет место и деструкция полимеров под действием выделяющегося при реакции хлористого водорода, причем скорость первого процесса больше скорости второго. При использовании двухатомных фенолов реакции деструкции не наблюдается.

5. Найдено, что полученные полиэфиры трудно воспламеняются и обладают способностью мгновенно самозатухать.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Zenftman, H. R. Wright, Brit. Plast., **25**, 374, 1952.
2. H. R. Wright, H. Zenftman, Chem. and Chem. Ind., 1952, 244; Angew. Chem., **64**, 285, 1952.
3. R. Tintelier, Plastica, **6**, 156, 1953.
4. A. D. F. Toy, пат. США 2435252; Chem. Abstrs, **42**, 2817, 1948.
5. H. W. Coover, R. T. McConnell, пат. США 2952666, 1957; Zbl., 1963, 325.
6. A. D. F. Toy, пат. США 2572076; Chem. Abstrs, **46**, 775, 1952.
7. H. Zenftman, Англ. пат. 679834; Chem. Abstrs, **47**, 12422, 1953.
8. W. E. Cass, пат. США 2616873; Chem. Abstrs, **47**, 1977, 1953.
9. H. Zenftman, A. Melean, пат. США 2636876; РЖХим, 1954, 31686.
10. H. W. Coover, пат. США 2682521; Chem. Abstrs, **48**, 11111, 1954.
11. H. Zenftman, R. McGillivray, Англ. пат. 653489; Chem. Abstrs, **45**, 8808, 1951; пат. США 2636020; Zbl., 1954, 9168; РЖХим, 1954, 33433.
12. H. W. Coover, M. A. McCall, пат. США 2682522; Chem. Abstrs, **48**, 11112, 1954; пат. США 2716100; РЖХим, 1956, 48804; пат. США 2716101; РЖХим, 1956, 44981.
13. В. Б. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 880.
14. F. P. Vives, I. Navech, I. Petit, Compt. rend., **249**, 922, 1959.
15. B. Helferich, K. G. Schmidt, Chem. Ber., **92**, 2051, 1959.
16. И. К. Рубцова, Р. Д. Жилина, Ж. прикл. химии, **32**, 2604, 1959.
17. М. А. Андреева, Диссертация, 1961.
18. А. О. Юлдашев, Е. Л. Гефтер, П. А. Мошкин, Пласт. массы, 1962, № 7, 60; 1962, № 8, 10.
19. Х. Г. Раудсепп, Э. К. Пийроя, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, сер. А, **97**, 226, 1958.
20. И. К. Рубцова, Е. А. Гефтер, А. О. Юлдашев, П. А. Мошкин, Пласт. массы, 1961, № 2, 22.
21. И. К. Рубцова, Е. А. Гефтер, А. О. Юлдашев, П. А. Мошкин, Пласт. массы, 1961, № 3, 13.

POLYCONDENSATION OF ALLYLPHOSPHINIC ACID DICHLORIDE WITH GLYCOLS AND DIATOMIC PHENOLS *M. F. Sorokin, I. Manovitchu*

S u m m a r y

Selfextinguishable phosphorus containing polyesters were prepared by polycondensation of allylphosphinic acid dichlorides with diethyleneglycole, triethyleneglycole, hydroquinone, resorcinol and 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane. It was established the oligomers are formed at used conditions. In parallel with polyesters formation from glycols polymer degradation caused by the hydrogen chloride liberated at the reaction occurs which does not take place when using diatomic phenols. The phosphoruscontaining polyesters synthesized are not easily inflammable and eqtinguish instantly after beeing taken out of flame.