

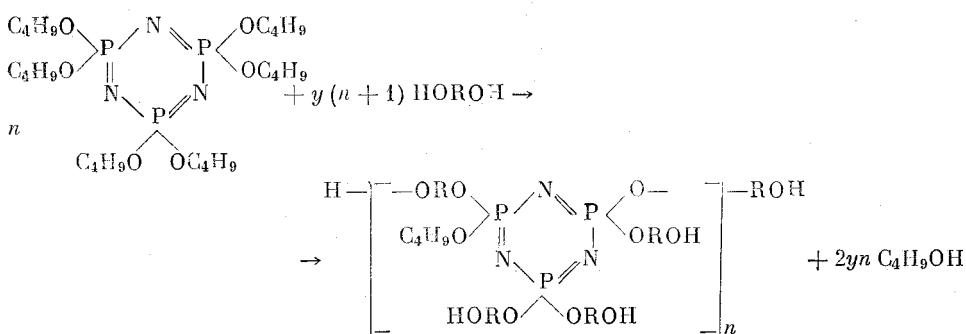
УПК 541.64+678.86

## СИНТЕЗ ПОЛИДИОКСИАРИЛЕНФОСФОНИТРИЛАТОВ

*С. М. Жиенхин, В. Б. Толстогузов, Ф. И. Якобсон*

Недавно была показана возможность получения полидиоксиариленфосфонитрилатов реакцией полипереэтерификации алcoxифосфонитрилатов и алcoxифосфонитрилхлоридов двухатомными фенолами [1]. В данной работе исследовано образование полидиоксиариленфосфонитрилатов при переэтерификации гексабутокситрифосфонитрилата резорцином и гидрохиноном.

Реакция полицирэтерификации контролировалась по количеству выделяющегося бутанола, отгоняемого из реакционной среды вместе с растворителем (*m*- и *n*-ксилол или изоамилацетат), и протекала по схеме:



Смесь растворитель — бутанол периодически сливали из ловушки Дина — Старка, а количество выделившегося бутанола определяли титрованием по Верлею. Образование бутанола подтверждали также известным качественным методом [2]. Реакция осуществлялась в условиях возрастающей концентрации реакционной смеси, т. е. при отгонке растворителя (рис. 4, кривая 1), или при постоянном количестве растворителя в реакционной среде (кривая 2); в последнем случае количество отогнанного растворителя компенсировалось введением свежих порций. По окончании реакции (4—20 час.), о чем свидетельствовало прекращение выделения бутанола, и удаления в вакууме растворителя цолимер, полученный с выходом 70—90% от теоретического, тщательно промывали водой для удаления непрореагировавших двухатомных фенолов, сушили и анализировали.

Скорость реакции полипереэтерификации в значительной степени зависит от концентрации реакционной смеси и типа двухатомного фенола; при этом повышение концентрации способствует увеличению скорости образования полимера (рис. 1 и 2, а и б). Было показано, что резорцин несколько активнее вступает в реакцию полипереэтерификации (рис. 2, а и б и 3) и во всех случаях выход продуктов реакции (бутанола и поли-

мера) был на 5—10 % выше в случае применения резорцина. Состав, значения молекулярных весов и свойства полимеров указывают, что в случае гидрохинона образуются продукты с большей степенью замещения, но с меньшим молекулярным весом и хуже растворимые в полярных растворителях. В случае резорцина получены хорошо растворимые линейные полимеры с молекулярным весом до 10 000. Это отличие, вероятно, связано с изменением активности второй OH-группы двухатомного фенола, стоящей в *мета*- или *пара*-положении, после присоединения электроакцепторного заместителя. Изучение кинетики реакции полипереэтерификации гексабутокситрифосфонитрилата резорцином при молярном соотношении 1 : 1 в среде изоамилацетата при постоянном количестве растворителя (рис. 4) показало, что это реакция второго порядка с  $k = 0,0377 \text{ л/моль}\cdot\text{мин}$  (табл. 1, рис. 4), протекающая до 60 %-ной завершенности; зависимость  $(1-f)^{-1}$  от времени выражается прямой линией.

Рис. 1. Зависимость скорости реакции полипереэтерификации от концентрации реакционной среды:

1 — концентрация возрастает,  
2 — концентрация постоянна

завершенности; зависимость  $(1-f)^{-1}$  от времени выражается прямой линией.

Реакцию полипереэтерификации проводили при молярном соотношении компонентов от 1 : 1 до 1 : 50, а также при постепенном введении гексабутокситрифосфонитрилата; при этом во всех случаях количество выделившегося бутанола приближалось к теоретическому.

Полидиоксиариленфосфонитрилаты, синтезированные в указанных условиях, представляли собой вязкие жидкости от светло-желтого до темно-коричневого цвета или порошкообразные продукты, растворимые в спиртах и кетонах и неполностью растворимые в ароматических и алифатических углеводородах. Их молекулярный вес был равен от 3000 до 10 000, а данные об условиях синтеза, выходах и элементарном составе приведены в табл. 2.

На рис. 5 приведены ИК-спектры исходного гексабутокситрифосфонитрилата (1) и полидиоксиариленфосфонитрилатов, условия получения которых приведены в табл. 2 (опыты 2 и 8). ИК-спектры синтезированных полимеров свидетельствуют о наличии в них фосфонитрильных циклов (полоса поглощения  $1235 \text{ cm}^{-1}$ ), ароматических колец, Р—O—C<sub>аром</sub>-связей и OH-групп, что подтверждает приведенную схему реакции. ИК-спектры полидиоксиариленфосфонитрилатов, отверженных нагреванием при  $300^\circ$  в течение 5 мин., характеризуются наличием интенсивной полосы поглощения в области  $960—990 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей Р—O—P-связям [4].

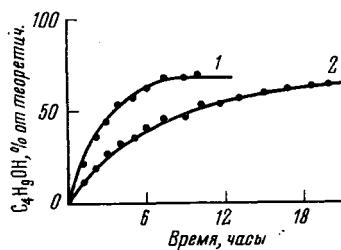


Таблица 1  
Кинетика полипереэтерификации гексабутокситрифосфонитрила резорцином  
(Молярное соотношение компонентов 1 : 1, среда — изоамилацетат,  $140^\circ$ )

Опыт, №	Время, мин.	Выделено бутанола, % от теоретич.	Степень завершенности реакции	$1-f$	$(1-f)^{-1}$
1	30	4,8	0,048	0,952	1,05
2	60	9,0	0,175	0,825	1,21
3	90	11,6	0,291	0,709	1,41
4	120	10,6	0,391	0,609	1,642
5	150	6,3	0,451	0,546	1,83
6	180	5,4	0,508	0,492	2,035
7	210	5,1	0,558	0,442	2,26
8	240	2,7	0,585	0,415	2,41
9	270	1,8	0,603	0,397	2,52
10	300	1,4	0,617	0,383	2,61
11	330	0,9	0,626	0,314	2,675

### Экспериментальная часть

Исходный гексабутокситрифосфонитрилат был получен по известным методикам [3], тщательно очищен и идентифицирован,  $n_D^{27} 1,4478$  и

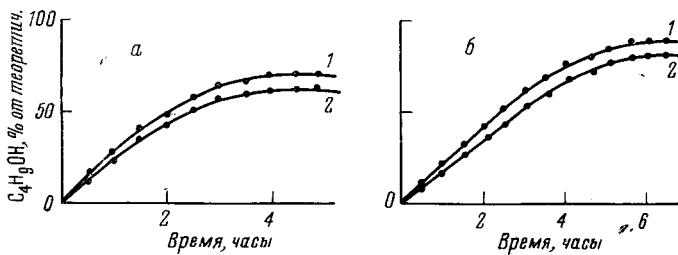


Рис. 2. Зависимость выхода: а — полимера от концентрации реагирующих веществ (концентрация реакционной среды постоянна), б — продукта реакции от концентрации реагирующих веществ при возрастании концентрации реакционной среды:

а: 1 и 2 — соответствуют опытам 3 и 2 в табл. 2; б: 1 и 2 — соответствуют опытам 15 и 14 в табл. 2

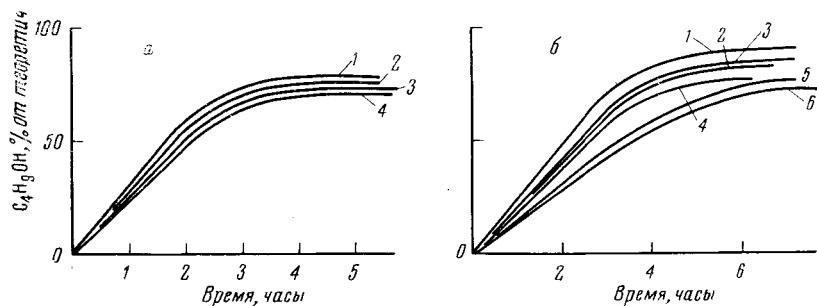


Рис. 3. Зависимость выхода и скорости реакции полипероэтификации от природы двухатомного фенола:

а: 1, 2, 3 и 4 — соответствуют опытам 6, 7, 1 и 2 в табл. 2; б: 1, 2, 3, 4, 5, 6 — соответствуют опытам 14, 13, 9, 8, 10 и 11 в табл. 2

$d^{20}$  1,045. Найдено, %: Р 16,3, N 7,36, С 49,5, Н 9,43%. Вычислено, %: Р 16,3, N 7,3, С 50,3, Н 9,4.

Реакцию полипероэтификации проводили в среде тщательно очищенных и высушивших *m*- и *n*-ксилола и изоамилацетата при температур-

Таблица 2

Условия получения и состав некоторых полидиоксиариленфосфонитрилатов, синтезированных в условиях возрастающей концентрации реакционной смеси

Опыт, №	Двухатомный фенол	Молярное соотношение компонентов	Начальная концентрация двухатомного фенола, моль/д	Температура, °С	Время, часы	Растворитель	Выход, % от теоретич.	Состав, %			
								Р	N	C	H
1	Резорцин	1:1	0,167	138	4,5	<i>n</i> -Ксилол	78,5	15,2	7,02	50,7	8,0
2	Гидрохинон	1:1	0,167	138	4,5	То же	70,3	14,9	6,82	51,3	7,35
3	То же	1:1	0,250	138	4,5	»	74,4	14,2	6,80	51,53	7,1
4	»	1:2	0,187	138	7,0	»	82,1	14,4	--	--	-3
5	»	1:2,1	0,217	140	4,5	Изоамилацетат	75,7	14,3	--	--	--
6	Резорцин	1:2,1	0,248	140	4,5	То же	87,2	14,4	6,62	52,1	7,0
7	Гидрохинон	1:2,1	0,248	140	4,5	»	77,0	14,3	6,4	52,8	6,94
8	То же	1:3	0,376	138	5,5	<i>n</i> -Ксилол	76,1	13,2	6,4	54,1	5,9
9	Резорцин	1:3	0,376	138	5,5	То же	81,3	13,7	6,27	53,2	6,52
10	То же	1:6	0,876	140	8,0	Изоамилацетат	76,2	12,1	5,39	55,3	4,23
11	Гидрохинон	1:6	0,876	140	8,0	То же	73,0	12,1	5,62	54,32	4,4
12	Резорцин	1:6	0,876	138	20,0	<i>n</i> -Ксилол	86,5	11,8	5,41	55,1	4,11
13	Гидрохинон	1:9,5	3,82	150	6,0	Изоамилацетат	80,2	11,8	5,37	55,2	3,95
14	Резорцин	1:9,5	3,82	150	6,0	То же	87,4	11,8	5,28	55,1	3,91
15	То же	1:9,5	7,91	150	6,0	»	92,1	11,8	5,20	55,2	3,93

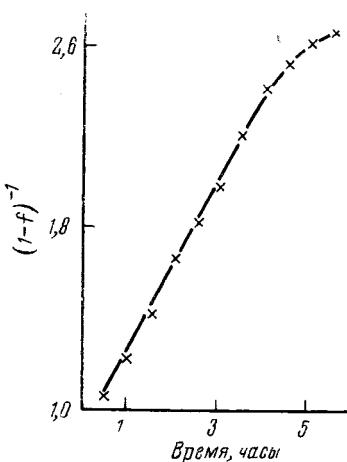


Рис. 4. Кинетика реакции полипереэтерификации гексабутоокситрифосфонитрилата резорцином при 140°

Молярное соотношение компонентов — 1 : 1, среда — изоамилацетат (см. табл. 1);  $f$  — степень завершенности реакции

рохинона в 30 мл изоамилацетата постепенно вводят раствор 5 г гексабутоокситрифосфонитрилата в 50 мл изоамилацетата. Реакция проводится

при кипения в трехгорлой колбе, снабженной ловушкой Дина — Старка, мешалкой и градуированной капельной воронкой. Реакционную смесь нагревали в масляном термостате с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Измерение относительной вязкости растворов гексабутоокситрифосфонитрилата после 10-часового нагревания при 140, 160 и 180° показали, что он не конденсируется в условиях реакции.

Полипереэтерификация гексабутоокситрифосфонитрилата резорцином. В раствор 0,55 г резорцина в 10 мл *n*-ксилола при 138—139° вводят раствор 2,85 г гексабутоокситрифосфонитрилата в 20 мл *n*-ксилола. Отогнанный в течение 4,5 час. растворитель содержит 0,35 г бутанола (78% от теоретич.). После удаления в вакууме растворителя, промывки водой и высушивания получают 3,3 г полимера.

Полипереэтерификация гексабутоокситрифосфонитрилата гидрохиноном. В раствор 2,02 г гидрохинона постепенно вводят раствор 5 г гексабутоокситрифосфонитрилата в 50 мл изоамилацетата. Реакция проводится

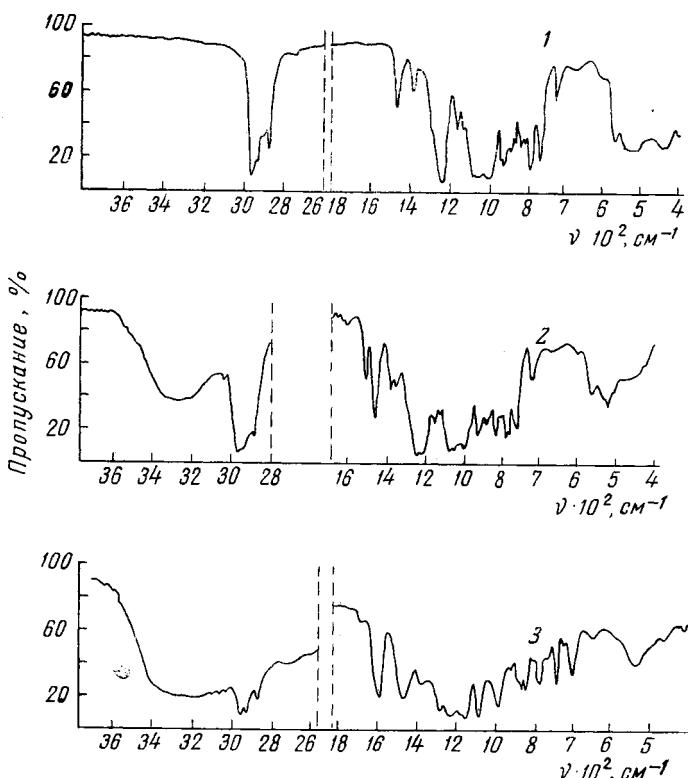


Рис. 5. ИК-спектры исходного гексабутоокситрифосфонитрилата (1) и некоторых синтезированных (опыты 2 и 8 в табл. 2) полидиоксиариленфосфонитрилатов (2 и 3)

при  $140^{\circ}$ , при этом за 4,5 часа отгоняется растворитель, содержащий 1,2 г бутанола (84,5% от теоретич.). Термостабильность полученных полидиоксиариленфосфонитрилатов весьма высока [4].

### Выводы

- Проведена реакция полипереэтерификации гексобутоокситрифосфонитрилата двухатомными фенолами.
- Изучена кинетика реакции полипереэтерификации. Показано, что при молярном соотношении исходных компонентов 1 : 1 реакция является реакцией второго порядка с константой скорости  $k = 0,0377 \text{ л/моль}\cdot\text{мин.}$
- Определены элементарный состав, молекулярный вес и сняты ИК-спектры полученных полидиоксиариленфосфонитрилатов.

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

Поступила в редакцию  
9 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, Пласт. массы, 1963, № 7, 24.
- K. Thinius, Anleitung zur Analyse der Lösungsmittel 2 Aufl. Leipzig, 1957, S. 75.
- B. J. Dishon J. Amer. Chem. Soc., 71, 2254, 1949; M. Jokoyama, J. Chem. Soc. Japan, 80, 1189, 1959; РЖХим., 19, 77428, 1959.
- С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, Н. В. Аулова, Л. Е. Герасименко, Ф. И. Якобсон, Пласт. массы, 1964, № 10, 19.

### SYNTHESIS OF POLYDIOXYARYLENEPHOSPHONITRILATES

*S. M. Jhivukhin, V. B. Tolstoguzov, F. I. Yakobson*

#### Summary

Polyreesterification of hexabutoxytriphosphonitrilate with diatomic phenols was carried out at molar components ratio from 1:1 to 1:1.5. The rate of polyreesterification depends on concentration of reaction mixture and on the type of diatomic phenol. Resorcinol is somewhat more active in polyreesterification but in case of hydroquinone the products with higher substitution degree but lower molecular weight are formed. The products have molecular weight ranging from 3000 to 10000 are easily solved in alkohols and ketones and partially in aromatic and aliphatic solvents.