

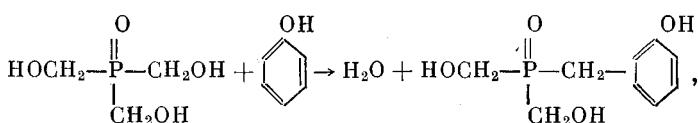
УДК 541.64+678.86

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ТРИМЕТИЛОФОСФИНОКСИДА
С ФЕНОЛАМИ*Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Л. В. Аристовская*

В последние годы значительное количество работ посвящено попытке синтеза фосфорсодержащих полимеров, сочетающих механическую прочность, химическую стойкость и теплоустойчивость с повышенной огнестойкостью, характерной для многих органических соединений, в состав которых входит фосфор [1—7].

Для получения подобных фосфорсодержащих полимеров, с нашей точки зрения, особенный интерес должна представлять реакция поликонденсации триметилолфосфинооксида (ТМФО) с фенолами.

На возможность взаимодействия ТМФО с фенолом, мочевиной, меламином и аминами впервые указали Ривз и Гутри [1, 2]. Авторы предполагают следующий механизм реакции:



хотя и не приводят каких-либо данных, подтверждающих то, что фосфор входит в состав смолы, ограничиваясь в своих сообщениях лишь указанием на повышенную огнестойкость синтезированных веществ.

В более позднем сообщении Кайндли и др. [3] отмечают термическую неустойчивость ТМФО, который при температуре выше 110° разрушается на формальдегид и фосфиновые кислоты. Поскольку ТМФО реагирует с фенолом только при температурах выше 110°, авторы полагают, что фенол вступает в реакцию с формальдегидом, а небольшое количество фосфора, найденное в смоле, присутствует как примесь продуктов деструкции ТМФО.

Противоречивость данных о взаимодействии ТМФО с фенолом побудила нас исследовать эту реакцию. Имеющийся в нашем распоряжении ТМФО, синтезированный непосредственно из фосфина и формальдегида [8], будучи более химически чистым, обладает и более высокой термической стойкостью, чем ТМФО, получаемый обычно омылением тетраметилолфосфонийхлорида. За 5 час. нагревания при 160° или за 1 час при 200° в нем образуется лишь 0,8—1,0% нерастворимого вещества. После отделения осадка элементарный состав ТМФО и содержание OH-групп в нем соответствуют исходному продукту (табл. 1).

Однако присутствие небольшого количества щелочи или фенола заметно понижает термическую устойчивость ТМФО.

Реакцию ТМФО с фенолом проводили с расплаве (молярное соотношение 1 : 1) при перемешивании, в токе очищенного азота. За 9 час. при

160° образуется твердая и хрупкая смола коричневого цвета с температурой каплепадения 105—110°, растворимая в спирте, фурфуроле, диметилформамиде, содержащая 7,0—7,5% свободного фенола и 10,3% фосфора (содержание фосфора в исходной смеси 11,5%).

Таблица 1

Состав ТМФО до и после нагревания

Условия нагревания ТМФО	ОН-группы, %	Элементарный состав, %			
		P	C	H	O
Исходный	34,01	21,34	26,31	6,57	45,78
Через 5 час. при 160°	33,70	21,39	25,39	6,59	46,63
Через 1 час при 200°	33,12	21,02	27,52	6,54	44,92

Продукт был разделен на четыре фракции. После перекристаллизации и анализа была установлена идентичность II и IV фракций по составу с ТМФО (табл. 2).

Третья смелообразная фракция, растворимая в спирте, ацетоне, диметилформамиде, при нагревании до 200° в присутствии CH₂O превращается в неплавкий продукт, но содержит небольшое количество фосфора

Таблица 2

Фракционный состав промежуточного продукта поликонденсации фенола с ТМФО

Фракция, №	Внешний вид	Количество, %	Элементарный состав, %			
			C	H	O	P
I	Порошок	0,14	—	—	—	—
II, IV	Кристаллическое вещество	51,24	25,91	6,81	46,83	20,45
III	Твердая смола	48,62	77,85	5,66	15,70	0,79

(0,79%). В состав этой фракции вошла основная масса фенола. Судя по элементарному составу, она представляет собой преимущественно смолу феноло-формальдегидного типа.

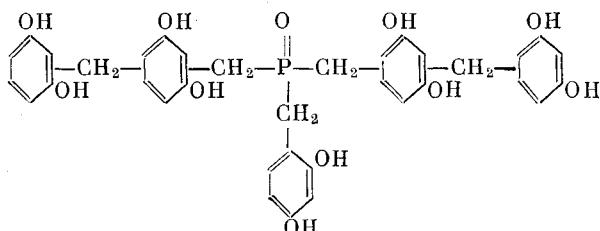
На более поздних стадиях поликонденсации фенола с ТМФО (9 час. при 160° и 5 час. при 200°) образуется нерастворимый продукт, из которого тщательным экстрагированием выделено 65% ТМФО, не воведшего в реакцию.

Нерастворимый продукт после экстракции содержит 2,38% фосфора, что соответствует 18,3% ТМФО от введенного в реакцию. На основании элементарного анализа и определения содержания оксифенильных групп установлено, что в состав нерастворимой смолы вошло 0,08 моля ТМФО, 0,35 моля фенола и 0,25 моля CH₂O, образовавшегося в результате деструкции ТМФО. Таким образом, при взаимодействии фенола с ТМФО конкурируют две реакции: поликонденсация ТМФО с фенолом и расщепление ТМФО, причем превалирует реакция расщепления ТМФО. Для повышения скорости реакции поликонденсации фенола с ТМФО нами был применен в качестве катализатора комплекс BF₃·фенол, который, как известно, инициирует процессы, связанные с отщеплением водорода в *ortho*- и *para*-положениях. Реакцию проводили в расплаве фенола и ТМФО, в котором растворяли 2% комплекса BF₃·фенол. Применение катализатора позволило понизить температуру реакции до 145°. При этом уже за 8 час. выделяется нерастворимая фракция смолы в количестве 30% по весу от исходной массы, содержащая 9,19% фосфора. (Расчетное

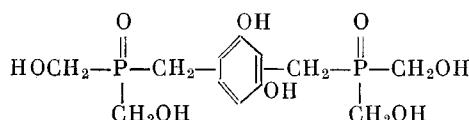
количество фосфора в феноло-ТМФО-ной смоле равно 10,6%).) Остальная реакционная масса состоит из свободного фенола (12%), ТМФО (33%) и феноло-формальдегидо-ТМФО смолы (55%), содержащей 2,83% фосфора, т. е. одно звено ТМФО приходится на каждые пять звеньев фенола.

Следовательно, фенол может вступать в реакцию с ТМФО, давая феноло-ТМФО-термореактивные смолы, соответствующие формуле 1 моль ТМФО и 1,5 моля фенола, лишь при температуре ниже 150°. Это наблюдение побудило нас проверить реакцию ТМФО с более активными фенолами (резорцин, фтороглюцин). При молярном соотношении резорцин : ТМФО, равном 1 : 1, за 1 час при 150° получается твердая смола, растворимая в спирте, фурфуроле, диметилформамиде, диоксане. Продукт был разделен на четыре фракции. Фракция I по количеству и составу аналогична таковой в случае реакции с фенолом. Фракция II, судя по результатам анализа, состоит из не вступившего в реакцию ТМФО (44% от взятого).

Фракция III представляет собой продукт взаимодействия 1 моля ТМФО, 5 молей реозорцина и некоторого количества формальдегида, образующегося при деструкции ТМФО:



Фракция IV по своему составу преимущественно соответствует продукту взаимодействия 1 моля резорцина и 2 молей ТМФО:



Результаты анализа фракций приведены в табл. 3. Продукт поликонденсации, проведенной в течение 1 часа при 150° и 3 час. при 180°, неплавок и нерастворим, содержит 11,3% фосфора. Содержание венцистов, экстрагируемых спиртом, составляет 1,9—2,5%. После экстракции смола содержит 10,89% фосфора.

Таблица 3

Фракционный состав промежуточного продукта поликонденсации ТМФО и резорцина

Фракция, №	Внешний вид	Количество, %	Общее количество ОН-групп, %	Элементарный состав, %							
				Р		С		Н		ρ	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	Порошок	0,4	--	--	8,4	--	--	--	--	--	--
II	Кристаллический продукт	28,2	32,11	36,4	21,19	22,15	25,57	25,71	6,93	6,74	46,31
III	Хрупкая красноватая масса	54,6	28,5	27,1	4,32	4,49	62,89	62,7	5,89	5,07	26,9
IV	Гель	16,8	24,66	27,9	16,03	17,5	--	--	--	--	--

Сопоставление содержания фосфора в исходной реакционной смеси, в смоле на промежуточной и на более глубоких стадиях поликонденсации свидетельствует о незначительных его потерях в процессе синтеза. Высокое содержание фосфора в отверженной смоле после экстракции и малое содержание экстрагируемых указывает на то, что основным процессом является процесс поликонденсации резорцина с ТМФО. Степень деструкции ТМФО в условиях синтеза незначительна.

Таблица 4

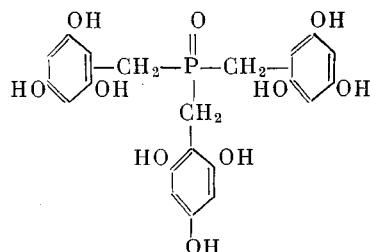
Анализ продуктов поликонденсации резорцина и ТМФО на различных стадиях реакции
(Молярное соотношение резорцин : ТМФО = 1 : 1; 150°)

Длительность реакции, мин.	внешний вид	Характеристика продукта				
		содержание свободного резорцина, %	содержание фосфора, %	водорастворимая фракция, %	общее содержание OH-группы, %	содержание OH-группы резорцина, %
0	—	44,0	12,50	100	34,0	13,6
30	Вязкая смолообразная масса	19,93	11,96	71,6	33,0	11,68
90	Патокоподобная масса темного цвета	12,53	11,89	45,0	28,7	11,52
120	Твердая, хрупкая смола	6,25	12,02	3,33	20,2	11,73
600	Хрупкая смола	Следы	12,17	1,5	—	—

В табл. 4 приведен анализ продуктов поликонденсации ТМФО с резорцином при 150° на различных стадиях процесса.

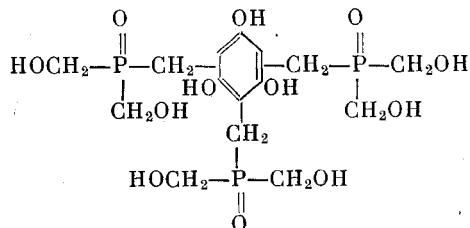
Резкое понижение содержания свободного резорцина и водорастворимой фракции, уменьшение общего содержания OH-групп и практически постоянное содержание фосфора на протяжении реакции служат доказательством того, что ТМФО почти полностью вступает в реакцию с резорцином, подвергаясь незначительной термоокислительной деструкции. Неизменное содержание OH-групп резорцина на различных стадиях поликонденсации свидетельствует о том, что резорцин вступает в реакцию с отщеплением атомов водорода в *ортого*- и *пара*-положениях.

Еще выше скорость реакции фтороглюцина с ТМФО при 145°. При эквимолярном соотношении исходных продуктов уже за 45 мин. образуется твердая, хрупкая смола, растворимая в спирте. Фракционированием смолы была разделена на четыре фракции. Фракция I, ничтожная по количеству, аналогична первым фракциям продуктов реакции ТМФО с фенолом и резорцином, фракция II представляет собой фтороглюцин, фракция III — в основном продукт поликонденсации фтороглюцина с ТМФО в соотношении 3 : 1.



растворяется в спирте, но после смешения с параформом, ТМФО или фракцией IV и при нагревании до 200° за 30 мин. переходит в неплавкий и нерастворимый продукт. Содержание веществ, экстрагируемых спиртом, в отверженном продукте 3%. Фракция IV представляет собой преиму-

щественно продукт следующего состава:



Она растворяется в спирте и воде. При нагревании с флороглюцином переходит в неплавкий продукт. Результаты анализа каждой фракции и вычисленный состав предполагаемых продуктов в них приведены в табл. 5.

Таблица 5

Фракционный состав промежуточного продукта поликонденсации ТМФО с флороглюцином

Фракция, №	Внешний вид	Количество, %	Содержание OH-групп, %	Элементарный состав, %							
				Р		С		Н		О	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	Коричневый порошок	0,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	Кристаллический продукт	14,77	—	—	—	55,05	56,34	5,94	5,57	39,01	38,09
III	Твердая смола	37,07	28,57	6,17	6,68	59,51	54,32	5,0	4,52	35,32	34,48
IV	Гель	48,01	32,25	17,8	18,9	35,21	36,6	6,83	4,48	40,16	39,02

Дальнейшая поликонденсация смеси фракций III и IV в течение 0,5 часа при 200° приводит к образованию неплавкого полимера, содержащего 12,38% фосфора и 4% веществ, экстрагируемых спиртом и водой. После экстракции в смоле остается 11,39% Р.

На основании результатов анализа на содержание фосфора в продуктах различной стадии поликонденсации можно сделать заключение о том, что ТМФО полностью вступает в реакцию с флороглюцином.

Для характеристики свойств синтезированных отверженных фосфорсодержащих полимеров были изготовлены стандартные образцы прессованием композиций, состоящих из порошка отверженной смолы и смолы

Таблица 6

Свойства отпрессованных резорцино- и фтороглюцино-ТМФО смол

Тип смолы	Предел прочности при сжатии, kN/cm^2	Удельная ударная вязкость, kg/cm^2	Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 Гц	Водопоглощение за 24 часа, %	Жаростойкость при 900° в течение 5 мин.			
					начало загорания, сек.	время горения, сек.	характер пламени	кохсовый остаток, %
ТМФО-резорциновая	970	5,55	4,46	0,8	7—8	20—25	Слабо коптящее	52,6
ТМФО-флороглюциновая	750	5,62	4,58	0,19	15—18	10—15	Слегка гулубоватое	59,1

лы того же состава, находящейся на термореактивной стадии [9]. После прессования образцы выдерживали 2 часа при 200°. Результаты испытания свойств приведены в табл. 6.

Исследование термомеханических свойств отверженных прессованных образцов показало резкое увеличение деформации при 260—270° для ТМФО-резорциновой смолы и в области 320—350° для ТМФО-флороглюциновой смолы.

Результаты свидетельствуют о том, что полученные материалы не уступают феноло-формальдегидным смолам по прочности, теплостойкости и диэлектрическим свойствам, но обладают повышенной жаростойкостью.

Экспериментальная часть

Синтез феноло-резорцино- и флороглюцино-ТМФО смол проводили в трехгорной колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой, термометром и трубкой для подачи азота.

Методы анализа. Определение фосфора производили колориметрическим методом [10], свободного фенола — методом Коопешаара [11], оксифенильных групп — методом Шутера и Беркмана [12], общее количество OH-групп (фенолов и ТМФО) — ацетилированием [13], применив более высокую температуру (температура кипения смеси) и продлив время ацетилирования до 3 час. Коксовое число определяли как остаток после нагревания при 900° в течение 5 мин. в муфеле; теплостойкость — на приборе Лазуркина, измеряя глубину погружения иглы диаметром 1 мм под нагрузкой 5 кг при скорости нагревания 1 град/мин.

Фракционирование синтезированных смол проводили последовательным растворением их в спирте и ацетоне и переосаждением растворов водой.

Выводы

1. Скорость реакции поликонденсации trimетилолфосфиноксида (ТМФО) с фенолами возрастает в ряду: фенол < резорцин < флороглюцин, опережая в случае реакции с резорцином и особенно с флороглюцином скорость деструкции ТМФО.

2. Поликонденсацией ТМФО с резорцином или флороглюцином получены термореактивные смолы, содержание фосфора в которых соответствует теоретическому.

3. Отверженные резорцино- и флороглюцино-ТМФО смолы по физико-механическим свойствам аналогичны фенолоформальдегидным смолам, но значительно превосходят последние по жаростойкости.

4. Применение катализатора (комплекс $\text{BF}_3 \cdot \text{фенол}$) в реакции фенола с ТМФО позволило повысить скорость поликонденсации и получить нерастворимые феноло-ТМФО смолы с высоким содержанием фосфора.

Московский авиационный
технологический институт

Поступила в редакцию
11 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Industr. and Engng. Chem., 48, 64, 1956.
2. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, пат. США 2809941 и 2810701, 1957; Chem. Abstrs., 52, 2421, 10602, 1958.
3. L. M. Kindley, H. E. Podall, N. Filipescu, SPE Trans., 2, 422, 1962.
4. A. F. Childs, H. Coates, Kunststoffe, 54, 501, 1964.
5. E. Steininger, M. Sander, Kunststoffe, 54, 507, 1964.
6. L. Lindley, N. Filipescu, E. Pappas, C. Keuter, SPE Trans., 4, 139, 1964.
7. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд. АН СССР, 1960.
8. Е. И. Гринштейн, А. Б. Брукер, Л. З. Соборовский, Докл. АН СССР, 139, 1359, 1961.
9. Е. Б. Тростянская, В. У. Новиков, Ю. Н. Казанский, Механика полимеров, 1966, № 1, 67.
10. H. Roth, Mikrochemie, 31, 292, 1944.
11. К. А. Анидирианов, Д. А. Кардашев, Практические работы по искусственным смолам и пластмассам, Главная редакция хим. литературы, М., 1936, стр. 165.
12. Л. М. Шутер, Я. П. Беркман, Укр. хим. ж., 23, 669, 1957.
13. Т. Н. Кастанерина, Л. С. Калинина. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1963, стр. 111.

**POLYCONDENSATION OF TRIMETHYLOLPHOSPHINEOXIDE
WITH PHENOLES**

E. B. Trostyanskaya, E. S. Venkova, L. V. Aristovskaya

S u m m a r y

Polycondensation of trimethylolphosphineoxide (TMPO) with phenols is of an interest for preparation of polymers with increased strength and heat resistance. The rate of TMPO polycondensation with phenoles grows in order: phenol < resorcinol < phloroglucinol in the latter two cases higher being than the rate of TMPO degradation. By means of polycondensation of TMPO with resorcinol and phloroglucinol it were obtained thermoreactive resins with phosphorous content equal to the theoretical one (10.9 \div 11.3%). The hardened resins are analogous on their phisico-mechanical properties to phenol-formaldehyde ones but highly surpass them on the heat resistance. The usage of catalyst ($\text{BF}_3 \cdot \text{phenol}$) in the reaction of TMPO with phenol increased the rate and resulted in insoluble TMPO-phenol resins with high phosphorous content.