

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

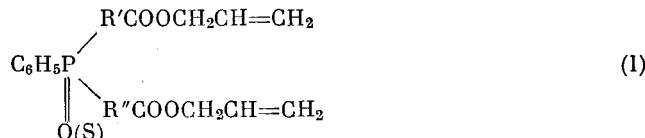
1967

УДК 678.86

ТЕРМОСТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА,
СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР*Г. М. Винокурова, С. Г. Фаттахов*

Способность некоторых аллильных соединений образовывать прозрачные полимеры с повышенной термостойкостью позволила предложить их в качестве органических стекол в авиапромышленности [1]. В дальнейшем интерес к аллильным полимерам усилился еще больше. Это объясняется прежде всего доступностью аллилового спирта, возможностью получения большого разнообразия аллильных мономеров по сравнению с винильными, а также возможностью получения полимеров с такими цennыми качествами, как прозрачность, термостойкость, большая адгезия к стеклу и металлам, негорючность. Все это позволяет ожидать, что в будущем практическое применение аллильных полимеров должно значительно расшириться.

В области химии фосфорсодержащих аллильных полимеров впервые твердые прозрачные полимеры описаны Тойем с сотрудниками [2], которые, изучая полимеризационную способность аллиловых эфиров арилфосфиновых кислот, показали, что эти вещества при нагревании в присутствии перекисных соединений превращаются в прозрачные, отностойкие стеклообразные полимеры, нерастворимые в органических растворителях. В последующие годы был опубликован еще ряд сообщений, посвященных синтезу аллиловых эфиров различных кислот фосфора и полимеров на их основе [3]. Сведения же о полимеризации аллильных производных других соединений фосфора (не эфиров кислот фосфора) в химической литературе очень скучны. А между тем можно было предполагать, что аллильные производные третичных фосфинов с прочной связью C—P могут образовать негорючие термостабильные полимеры. Поэтому казалось интересным изучить полимеризационную способность окисей и сульфидов *бис*-(2-карбаллилоксиалкил)фенилфосфинов общей формулы I, синтезированных нами [4]:



где R' и R'' = $-(\text{CH}_2)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, а R' может быть таким же, как и R'', чemu и посвящается настоящее сообщение.

Полимеризацию окисей и сульфидов *бис*-(2-карбаллилоксиэтил)-, *бис*-(2-карбаллилоксизопропил)- и (2-карбаллилоксиэтил)(2-карбаллилоксизопропил)фенилфосфинов, константы которых приведены в табл. 1, проводили в блоке в запаянных ампулах в атмосфере инертного газа в присутствии 1,5—2% перекиси третичного бутила при нагревании в течение суток при 100°, 3 суток при 120°, 2 суток при 140° и суток при 160°. Уже в первые часы нагревания мономеры, представляющие собой густые вязкие бесцветные жидкости, заметно густеют, а через 15—20 час. превращаются в твердые бесцветные или чуть желтоватые прозрачные, но еще

Таблица 1

Константы окисей и сульфидов *bis*-(2-карбалилоксигетил)-, *bis*-(2-карбалилоксизопропил)- и (2-карбалилоксигетил)(2-карбалилоксизопропил)фенилфосфинов

Соединение	Т. кип., °C (мм)	d_4^{20}	n_D^{20}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	205—206 (0,016)	1,1557	1,5291
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$	173—174 (0,014)	1,1196	1,5189
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}\right)_2$	195—197 (0,5)	1,1313	1,5250
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	199—200 (0,016)	1,1624	1,5581
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$	176 (0,015)	1,1251	1,5428
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}\right)_2$	195—197 (1,0)	1,1485	1,5515

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров, полученных на основе окисей и сульфидов *bis*-(2-карбалилоксигетил) фенилфосфинов

Мономер	P, %	Прозрачность, %	Микротвердость, кГ/мм ²	Гаснет после удаления из пламени через (сек)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_5]_2$	7,70	97,5	21,5	20—30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_5)_2$	8,49	97,83	18,5	30—40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_5 \end{array}\right)_2$	8,02	97,83	19,3	То же
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_5)_2$	8,07	98,67	19,3	5—10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_5)_2$	8,84	98,13	18,1	То же
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_5 \end{array}\right)_2$	8,50	98,34	17,0	20

П р и м е ч а н и е. Действие растворителей при комнатной температуре в течение 4 суток: частично растворимы в HCl (уд. вес 1,19) и H₂SO₄ (уд. вес 1,84); под действием H₂O, C₆H₆, CHCl₃, ацетона и диоксана видимых изменений не обнаружено.

очень хрупкие вещества. После выполнения всего вышеуказанного температурного режима, полученные стеклообразные полимеры легко поддаются механической обработке, хорошо полируются. Некоторые свойства их представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, полученные полимеры обладают высокой прозрачностью. Микротвердость их колеблется в зависимости от строения от 17,0 до 21,5 кГ/мм², причем значения ее у сульфидов фосфинов всегда выше по сравнению с таковыми у окисей фосфинов одного и того же строения.

Все полимеры практически инертны ко многим органическим растворителям, например к бензолу, ацетону, диоксану, диметилформамиду, устойчивы в воде, 10%-ному раствору щелочи и частично растворяются лишь в дымящей соляной и серной кислоте уд. веса 1,84.

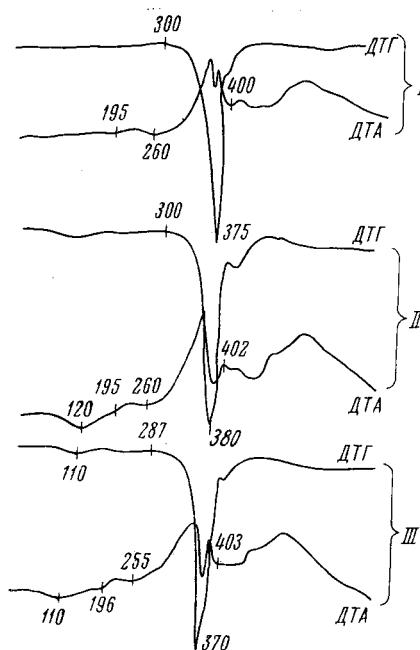


Рис. 1. Дериватограммы полимеров сульфида и окисей бис-(2-карбалилоксизопропил)фенилфосфинов:

I — кривые полимера сульфида бис-(2-карбалилоксизопропил)фенилфосфина;
II — кривые полимера окиси бис-(2-карбалилоксизопропил)фенилфосфина;
III — кривые полимера окиси бис-(2-карбалилоксизопропил)фенилфосфина

соответственно. Прозрачность измеряли на денситометре, и в зависимости от строения полимера она составляет 0,04—0,07 единиц, что соответствует 98,6—97,5% (см. табл. 2). Изменение прозрачности в зависимости от температуры для полимеров I и III представлено на рис. 2. Как видно из кривых рис. 2, у III она практически не меняется при 100 и 150° в течение более 150 час. При 170 и 200° она постепенно падает до 0,26 единиц (91,34%) по истечении 150 час., а при температурах 240 и 260° сохраняется только 30—50 мин. Прозрачность сульфида I практически не меняется при 200 и даже 240°. Лишь при 260° она постепенно падает и за 120 мин. доходит до 0,15 единиц (95,34%). Данные спектрального анализа всех полимеров показали, что остаточная ненасыщенность, т. е.

у полученных полимеров было проведено исследование термостабильности, термомеханических свойств, а также выяснена зависимость изменения прозрачности от температуры и времени нагревания. Термостабильность сульфида бис-(2-карбалилоксизопропил)фенилфосфина (I) и окисей бис-(2-карбалилоксизопропил)фенилфосфинов (III) исследовали на дериватографе *.

Согласно полученным термограммам, приведенным на рис. 1, и кривым потери веса разложение полимеров I—III, взятых в виде порошка, протекало следующим образом. Для образцов I и II оно начинается при 300°; при этом потеря веса составляет 5%. При 375 и 380° разложение протекает с максимальной скоростью. Для полимера III начало разложения фиксируется при 287°, а максимальная скорость разложения происходит при 30°. Потеря веса III в области от 20 до 287° составляет 3%. В зоне разложения для всех полимеров характерно наличие экзотермического эффекта. Процессы основного распада заканчиваются при 400—405°, достигая общей величины потери веса для образцов I, II и III, равной 72, 56 и 72%,

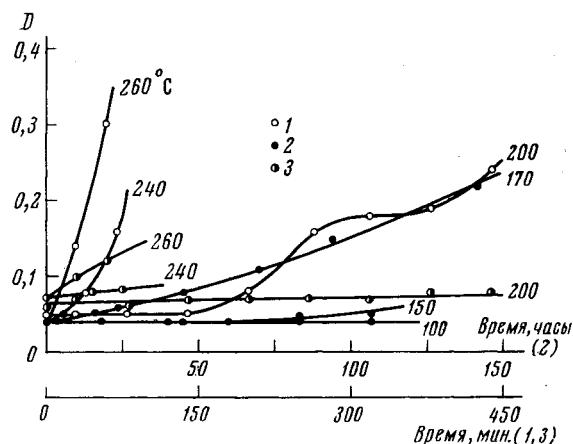


Рис. 2. Зависимость прозрачности полимеров окиси и сульфида бис-(2-карбалилоксизопропил)фенилфосфинов от времени и температуры нагрева: 1, 2 — кривые полимера окиси фосфина; 3 — кривые полимера сульфида фосфина. Цифры на кривых — температура °C

* Термостабильность исследовал научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования В. А. Быльев.

двойные связи, не использованные при полимеризации, практически отсутствуют (в ИК-спектре отсутствует полоса, характерная для аллильной связи, равная 1655 см^{-1}). Это характеризует наши полимеры как глубоко

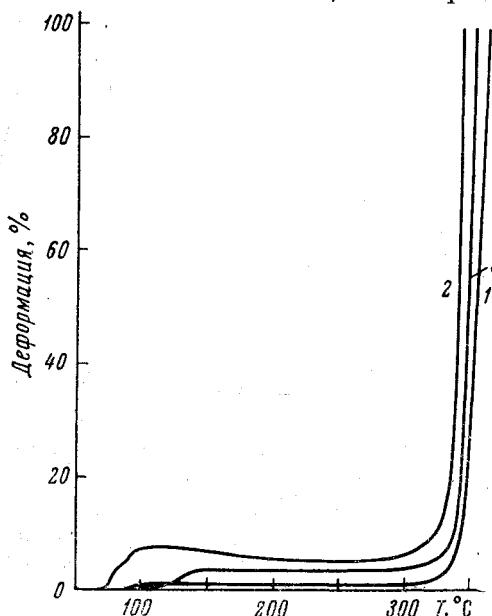


Рис. 3

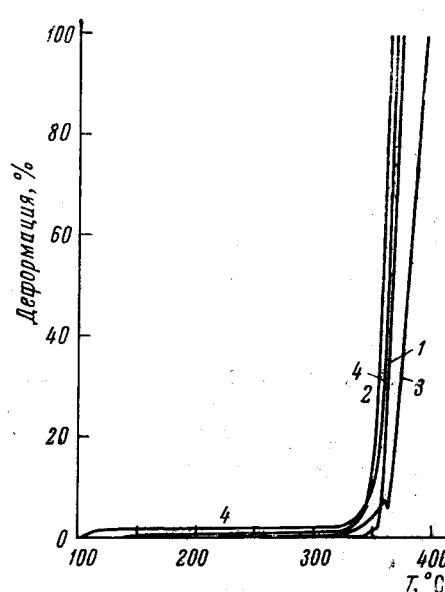


Рис. 4

Рис. 3. ТМ-кривые сульфидов *бис*-(2-карбаллилоксиалкил)фенилфосфинов: 1 и 2 — кривые полимера сульфида (2-карбаллилоксиэтил) (2-карбаллилоксизопропил)фенилфосфина; нагрузка: 1 — $3,2 \text{ кГ/см}^2$; 2 и 3 — $32,0 \text{ кГ/см}^2$; скорость нагрева 2 град/мин

Рис. 4. ТМ-кривые полимеров окисей *бис*-(2-карбаллилоксиалкил)фенилфосфинов: 1 и 2 — кривые полимера окиси *бис*-(2-карбаллилоксиэтил)фенилфосфина; 3 и 4 — кривые полимера окиси *бис*-(2-карбаллилоксизопропил)фенилфосфина. Нагрузка: 1 и 2 — $3,2 \text{ кГ/см}^2$; 2 и 4 — $32,0 \text{ кГ/см}^2$; скорость нагрева — 2 град/мин

спитые, обладающие высоким модулем упругости, или малой способностью к деформации, что и наблюдалось на термомеханических кривых *. При обычно принятых нагрузках ($3,2 \text{ кГ/мм}^2$) высокоэластическая область не наблюдалась, но при увеличении нагрузки до 32 кГ/мм^2 площадка высокоэластичности проявлялась, как видно из кривых на рис. 3 и 4.

Выводы

Получены и охарактеризованы твердые прозрачные полимеры, синтезированные на основе окисей и сульфидов *бис*-(2-карбаллилоксиалкил)фенилфосфинов.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН ССР

Поступила в редакцию
1 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

- I. E. Muskat, F. Stain, пат. США 2 370 573, 1945; Chem. Abstrs, 39, 3974, 1945.
H. Starkweather, F. Eirich, Industr. and Engng Chem., 47, 2452, 1955;
R. C. Laible, Chem. Revs, 58, 807, 1958.
- A. D. F. Toy, Chem. Engng News, 25, 2030, 1947; Modern Plastics, 24, 226, 1947.
- A. D. F. Toy, J. Amer. Chem. Soc., 70, 186, 1948; A. D. F. Toy, R. S. Cooperg, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2191, 1954; Г. Камай, В. А. Кухтин, Тр. Казанского химико-технологического ин-та им. С. М. Кирова, 1952, № 16, 29; Докл. АН ССР, 89, 309, 1953; Ж. общ. химии, 24, 1855, 1954.
- Г. М. Винокурова, С. Г. Фаттахов, Ж. общ. химии, 36, 67, 1966.

THERMOSTABLE ORGANIC GLASSES CONTAINING PHOSPHOROUS G. M. Vinokurova, S. G. Fattakhov

Summary

Polymerization of oxides and sulphides of *bis*-(2-carballyloxyalkyl)phenylphosphanes results in heat resistant transparent polymers. The polymers thermomechanical behaviour, the dependence of transparency on the time and temperature of heating, heat resistance, microhardness and solvent resistance have been studied.

* Термомеханические кривые сняты на автоматической регистрирующей установке в лаборатории физико-химических методов исследования Т. А. Ягфаровой.