

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1967

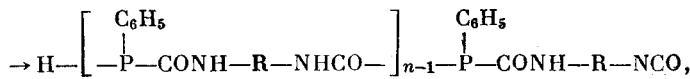
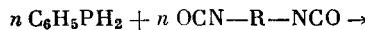
УДК 66.095.26:678.(76+68)

**МИГРАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛФОСФИНА  
С ДИИЗОЦИАНАТАМИ И РАЗЛИЧНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
С ДВУМЯ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ**

*A. Н. Пудовик, М. А. Пудовик*

Миграционная полимеризация в ряду фосфорорганических соединений в настоящее время мало исследована. Ранее мы показали возможность получения фосфорсодержащих полимеров путем взаимодействия фенилфосфина с непредельными эфирами, шиффовыми основаниями и другими соединениями, содержащими две двойные связи [1]. На возможность использования первичных фосфинов в реакциях миграционной полимеризации указывается в ряде патентов [2, 3]. О получении полимеров на основе октил- и изобутилфосфинов и 2,4-толуилендиизоцианата в присутствии триэтиламина как катализатора сообщается в работе [4].

Мы проводили полимеризацию фенилфосфина с 2,4-толуилен- и гексаметилендиизоцианатами. Реакцию осуществляли в атмосфере сухого азота с эквимолекулярными количествами исходных веществ в растворах в бензоле, толуоле и без растворителя. В качестве катализатора в большинстве случаев использовали триэтиламин (1 вес. %). При проведении реакции без растворителя миграционная полимеризация протекает с большой скоростью, сопровождаясь выделением значительного количества тепла. Образующиеся полимеры имеют сильный запах фосфина и заниженное, по сравнению с теоретически рассчитанным, содержание фосфора. Это, по-видимому, объясняется тем, что наряду с основным полимером происходит образование небольшого количества полимера изоцианата типа полизициануровой кислоты [5]. На возможность димеризации и тримеризации изоцианатов в присутствии фосфинов указывается и в работе [6]. При проведении миграционной полимеризации в бензоле и толуоле скорость ее сильно зависит от концентрации исходных веществ. При небольшом количестве растворителя выделение полимера в виде белого порошка начинается уже через 15—20 мин. после начала реакции. При меньшей концентрации реагентов выделение полимера происходит через 3—4 часа. Температура реакции и ее продолжительность оказывают лишь небольшое влияние на молекулярный вес образующихся полимеров. Это можно объяснить ограниченной растворимостью образующихся полимеров в бензоле и толуоле; выделение их из раствора происходит уже на начальной стадии полимеризации. Полимеры представляют собой порошки белого цвета, растворимые при нагревании только в диметилсульфоксиде и *m*-крезоле. На термомеханических кривых отсутствует область высокоэластического состояния, что указывает на небольшой молекулярный вес полученных полимеров. Температуры плавления их лежат выше 200°.



где R:  $-(\text{CH}_2)_6-$  и

По-видимому, ограниченная растворимость и высокая температура плавления полученных полимеров обусловлены сильным межмолекулярным взаимодействием полимерных цепей за счет большого количества водородных связей, образующихся между кислородом карбонильной и водородом вторичной аминогруппы. С целью уменьшения межмолекулярного взаимодействия вместо 2,4-толуилендиизоцианата в реакцию миграционной полимеризации с фенилфосфином вводили продукты взаимодействия 2,4-толуилендиизоцианата с этилен- и гексаэтиленгликолями [7]; образующиеся дизоцианаты имеют мостики с различным количеством оксиэтильных групп.

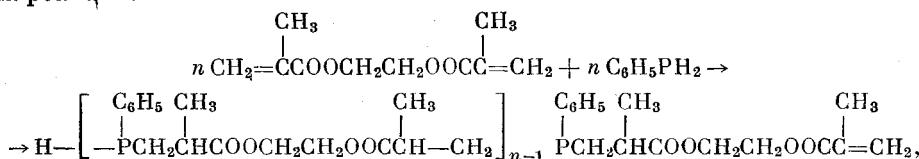
Полученные дизоцианаты на основе этиленгликоля (дизоцианат А) и гексаэтиленгликоля (дизоцианат Б) при миграционной полимеризации с фенилфосфином образуют полимеры в виде белых порошков; они имеют более низкую температуру плавления и лучшую растворимость по сравнению с полимерами, полученными на основе 2,4-толуилендиизоцианата. Полимеры при нагревании в *m*-крезоле в течение часа постепенно присоединяют серу. Все полимеры обладают пониженной горючностью.

Таблица 1  
Полимеры, полученные на основе фенилфосфина и некоторых дизоцианатов

Дизоцианат	Температура реакции, °С	Время, часы	Приведенная вязкость в <i>m</i> -крезоле	Температура плавления, °С	Вычислено, %		Найдено, %		Выход, %
					P	N	P	N	
2,4-Толуилендиизоцианат	70	6	0,176	—	10,91	9,86	10,23	10,32	91,5
То же	70	12	0,182	240—243	10,91	—	10,40	—	93,4
»	100	8	0,180	—	—	—	—	—	92,8
Гексаметилендиизоцианат	70	6	0,124	—	11,15	10,08	10,71	10,64	89,4
Дизоцианат А	140	12	0,168	88—91	5,96	—	5,27	—	94,5
Дизоцианат Б	140	12	0,158	62—65	4,29	—	3,96	—	92,9

Далее мы исследовали взаимодействие фенилфосфина с диметакрилатами этилен- и 1,2-пропиленгликолей, дibenзаль-*m*- и *n*-фенилендиаминами и некоторыми другими диеновыми соединениями. Опыты проводили в атмосфере сухого и тщательно очищенного от кислорода азота. В литературе данных по изучению влияния катализаторов на протекание реакций миграционной полимеризации в ряду фосфорорганических соединений почти нет. В опубликованных патентах для проведения сополимеризации использовали обычно УФ-облучение [8, 9]. Поскольку ранее было показано [10—12], что применение катализаторов, индуцирующих свободные радикалы, увеличивает выход продуктов присоединения в реакциях фенилфосфина с эфирами акриловой и метакриловой кислот, аллиловым спиртом, аллиламином, мы сочли целесообразным использовать их и в реакциях миграционной полимеризации. Полимеризацию фенилфосфина с диметакрилатом этиленгликоля проводили при различных температурах и продолжительности реакции в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), перекиси бензоила, этилата натрия и в отсутствие катализатора. Ампулы, содержащие рассчитанные количества фенилфосфина и диметакрилата этиленгликоля, помещали в баню, температуру в которой поддерживали при помощи контактного термометра с точностью  $\pm 0,3$ . По окончании реакции ампулы вскрывали, выдерживали в течение 30 мин. при 100—150° и 0,04 мм рт. ст. для удаления непрореагировавших исходных продуктов, после чего образовавшиеся полимеры переосаждали из бензола или диметилформамида эфиrom. При проведении полимеризации в присутствии катализаторов при комнатной температуре, увеличение вязкости реакционных смесей наблюдалось только через неделю. Наибольшая скорость полимеризации была отмечена при использовании динитрила азоизомасляной

кислоты. При повышении температуры до 100° скорость реакции резко возрастает и после 10 час. нагревания получаются густые, вязкие, прозрачные низкомолекулярные полимерные продукты, растворимые в бензоле, диоксане, диметилформамиде и нерастворимые в спирте и эфире. При определении удельной вязкости полученных полимеров в бензоле было показано, что она примерно одинакова для всех полимеров, полученных как без катализатора, так и при использовании катализаторов, и составляет 0,02—0,03 (для 0,5%-ных растворов). Наибольшее увеличение вязкости имеет место при использовании ДАК. Молекулярный вес полученных полимеров, определенный криоскопическим методом, колеблется в пределах 700—800. Схема реакции:



где  $n = 2$  или  $3$ .

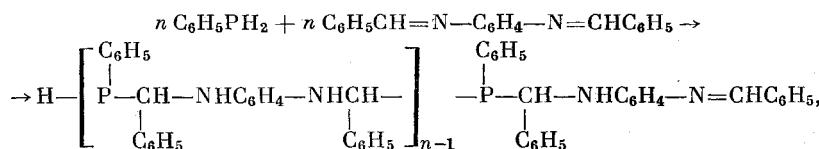
При повышении температуры реакции до 150° наблюдалось образование прозрачных каучукоподобных полимеров, нерастворимых в большинстве органических растворителей, но растворимых в акрилонитриле, концентрированной серной кислоте и *m*-крезоле.

Таблица 2  
Полимеры, полученные на основе фенилфосфина и диметакрилата этиленгликоля при 150° в течение 10 час.

Катализатор	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в <i>m</i> -крезоле	Вычислено, %			Найдено, %			Выход, %
		Р	С	Н	Р	С	Н	
Без катализатора	0,079	10,07	62,32	6,87	10,16	62,16	6,81	95,2
ДАК	0,100	10,07	62,32	6,87	10,02	—	—	92
Этилат натрия	0,090	10,07	62,32	6,87	9,91	62,40	6,52	93,7
Перекись бензоила	0,084	10,07	62,32	6,87	10,31	—	—	91,5

И в этих условиях наибольшее увеличение вязкости наблюдается при использовании ДАК. При увеличении продолжительности реакции до 30 час. при 100° имеет место образование каучукоподобных полимеров большего МВ, не растворимых в обычных органических растворителях, но легко растворимых в акрилонитриле. К полимерам, растворимым в бензоле, была присоединена сера; полученные при этом полимеры, содержащие пятивалентный атом фосфора, представляют собой окрашенные в светло-желтый цвет нетекучие, прозрачные вещества. Все полученные полимеры не горят в пламени горелки и обладают хорошей адгезией к стеклу, металлом и другим поверхностям.

При взаимодействии фенилфосфина с дифениль-*m*-фенилен- и дифениль-*p*-фенилендиаминами в присутствии 1 вес. % ДАК были получены полимеры, содержащие С, N, P в основной цепи. Они представляют собой порошки желтого или кирпичного цвета, растворимые в ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксида. Схема реакции:



где  $n=3$  или  $4$ .

При миграционной полимеризации фенилфосфина с диаллиламином в присутствии 1 вес. % ДАК после отсасывания исходных компонентов в вакууме полимер был получен в виде прозрачной, вязкой, тягучей массы, растворимой в бензоле, ацетоне, диоксане. При миграционной полимеризации фенилфосфина с динитродивинилбензолом в растворе в толуоле наблюдается постепенное выделение полимера на стенках реакционного сосуда. Миграционную полимеризацию фенилфосфина с аллиловым эфирем метакриловой кислоты проводили без катализатора и в присутствии ДАК. В первом случае был выделен только продукт присоединения по винильной связи: т. кип. 156—158°/0,04 мм,  $n_D^{20}$  1,5230; лит. данные [13]: т. кип. 154—155°/0,025 мм,  $n_D^{20}$  1,5232. Во втором случае после нагревания при 130° в течение 10 час. и 160° в течение 5 час. был получен прозрачный, очень вязкий полимер. Сополимеры, полученные из дианиолов, диаллиламина, аллилметакрилата и динитродивинилбензола, обладают самозатухающими свойствами и не горят после вынесения из пламени горелки. Проведенные испытания показали, что все полимеры устойчивы к влаге воздуха и почти не подвергаются деструкции при кипячении в воде в течение полутора часов. Характеристика некоторых из них приведена в табл. 3.

Таблица 3

**Характеристика полимеров, полученных миграционной полимеризацией фенилфосфина с соединениями, содержащими две двойные связи**

Исходный компонент	Приведенная вязкость в м-крезоле	Увеличение в весе после пребывания на воздухе в течение 3 дней, %	Вес полимера после кипячения в воде в течение 1,5 час., % от исходного	P, %		Мол. вес	Выход, %
				вычисле-но	найдено		
Диметакрилат 1,2-пропиленгликоля	0,100	1,03	98,8	9,62	9,29	—	93,1
Диметакрилат этиленгликоля	0,180	1,12	98	10,07	9,92	—	95,2
Дибензаль- <i>n</i> -фенилендиамин	0,166	0,0	100	7,87	7,90	—	84,3
Дибензаль- <i>m</i> -фенилендиамин	0,158	0,0	100	7,87	7,83	1210	87,6
Аллилметакрилат	0,132	0,98	97,5	13,13	12,92	1419	95,1
Диаллиламин	0,096	1,09	95,9	14,98	14,82	611	80,3
Динитродивинилбензол	0,142	0,0	100	9,39	9,02	—	90,9
2,4-Толуилендиизоцианат	0,182	0,0	100	10,91	10,23	—	93,4

**Выходы**

Миграционной полимеризацией фенилфосфина с дизоцианатами и рядом соединений, имеющих в своем составе две двойные связи, получены и охарактеризованы полимеры, содержащие азот и фосфор в основной цепи.

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

Поступила в редакцию  
21 XI 1966

**ЛИТЕРАТУРА**

1. А. Н. Пудовик, М. А. Пудовик, Ж. общ. химии, 33, 3353, 1963.
2. Пат. ФРГ, 1103590, 1960; Chem. Abstrs, 55, 24102, 1961.
3. Пат. ФРГ, 1086897, 1960; Chem. Abstrs, 55, 14977, 1961.
4. A. Shields, H. Coates, Kunststoffe, 54, 501, 1964.
5. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Мажуй-Жань, Высокомолек. соед., 3, 525, 1961.
6. R. G. Arnold, I. A. Nelson, I. I. Verbank, Chem. Revs, 57, 47, 1957.

7. Н. Heiss, Industr. and Engng Chem., **46**, 1498, 1954.
8. Австрал. пат. 242703; РЖХим., 1964, 14c240.
9. E. Steininger, M. Sandeg, Kunstoffe, **54**, 507, 1964.
10. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, И. А. Александрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 290.
11. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, И. А. Перфильева, Докл. АН СССР, **127**, 1247, 1959.
12. Б. А. Арбузов, Г. М. Винокурова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 502.
13. Г. М. Винокурова, С. Г. Фаттахов, Ж. общ. химии, **36**, 67, 1966.

**MIGRATION POLYMERIZATION OF PHENYLPHOSPHINE  
WITH DIISOCYANATES AND DIFFERENT COMPOUNDS  
WITH TWO DOUBLE BONDS**

*A. N. Pudovik, M. A. Pudovik*

S u m m a r y

It have been studied migration polymerization of phenylphosphine with 2,4-toluylene and hexamethylenediisocyanates, dimethacrylates of ethylene- and 1,2-propyleneglycols, dibenzal of *m*- and *p*-phenylenediamines, diallylamine dinitrodivinylbenzene, allylmethacrylate and the behaviour of the polymers prepared.