

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

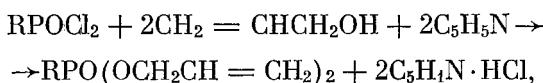
№ 7

УДК 541.64:678.6

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСУЛЬФОНОВ

E. B. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, А. А. Гусев

В развитие ранее начатых исследований по синтезу фосфорсодержащих полисульфонов [1—3] было интересно изучить взаимодействие двуокиси серы с различными аллиловыми эфирами кислот фосфора. Для получения полисульфонов были синтезированы диаллиловые эфиры метил-, хлорметил- и гексилфосфиновой кислот по схеме

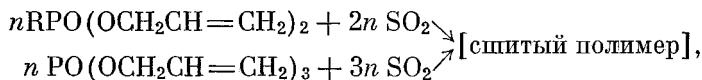


где

$$\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{C}_6\text{H}_{13-n}.$$

Очистку эфиров производили многократной перегонкой. Характеристики синтезированных эфиров приведены в табл. 1.

Двуокись серы легко вступает в реакцию с различными ди- и триаллиловыми эфирами кислот фосфора, образуя полимеры сетчатого строения:



где $R = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{C}_6\text{H}_{13-n}$.

Реакцию ведут в среде толуола при температуре ниже 0° и непрерывном пропускании двуокиси серы. Соответствующий аллиловый эфир вводят в смеси с инициатором — гидроперекисью изопропилбензола. Реакция идет бурно с образованием рыхлого белого продукта, который выпадает на дно реакционного сосуда. Полученный продукт отфильтровывают и многократно промывают горячим толуолом или бензолом. Фильтрат подвергают разгонке. Независимо от условий синтеза и степени превращения фильтрат состоит из исходных веществ; образования других продуктов не происходит.

Фосфороганические полисульфоны представляют собой белые порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях, концентрированных минеральных кислотах, и плавятся с разложением, что свидетельствует об их сетчатой структуре.

Характеристики полученных полисульфонов приведены в табл. 2.

Изучалось влияние концентрации инициатора, продолжительности и температуры реакции на взаимодействие двуокиси серы с аллиловыми эфирами кислот фосфора. Исследования проводили весовым методом. Выход полисульфонов в значительной степени зависит от температуры, при которой проводится реакция. Существует «предельная температура», выше которой полисульфоны не образуются. Величина предельной температуры зависит только от строения фосфороганического мономера и для каждого

Таблица 1

Аллиловые эфиры кислот фосфора $\text{RPO}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$

| R | Т. кип., °С/мм | n_D^{20} | Содержание Р, % | | Выход, % от теоретич. |
|------------------------------------|----------------|------------|-----------------|----------------|-----------------------|
| | | | вычислено | найдено | |
| $-\text{CH}_3^*$ | 100—102/11—12 | 1,4479 | 17,61 | 17,53 17,45 | 60 |
| $-\text{CH}_2\text{Cl}$ | 128—130/12 | 1,4541 | 14,72 | 14,42 14,18 | 70 |
| $-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{H}$ | 135—137/12 | 1,4500 | 12,60 | 12,67 12,51 | 43 |
| $-\text{OC}_3\text{H}_5^{**}$ | 118—119/8 | 1,4500 | — | — | 83 |

* Ранее синтезирован Камаев [4] арбузовской перегруппировкой триаллилфосфита, т. кип. 101—102/10—12 м.м.

** Синтезирован по методу, разработанному ранее одним из нас и Валетдиновым [5].

мономера является постоянной. Найдены следующие значения «предельной температуры» для некоторых мономеров: ДАМФ 45—50°, ДАГФ 5—10°, ТАФ 55—60°.

Причина наличия «предельной температуры» при образовании фосфорсодержащих полисульфонов, вероятно, — протекание реакции, обратной

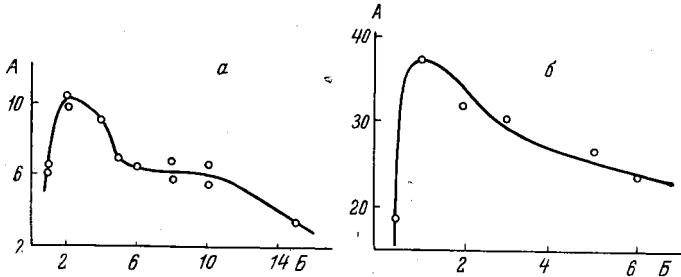


Рис. 1. Зависимость выхода полисульфона от концентрации инициатора (гидроперекись изопропилбензола):

а — из ДАМФ, б — из ТАФ; А — выход полисульфона, %; Б — концентрация инициатора, %

реакции роста. При проведении реакции в области «предельных температур» скорость реакции роста цепи равняется скорости обратной реакции,

Таблица 2

Характеристики полисульфонов аллиловых эфиров кислот фосфора

| Фосфорсодержащий мономер * | Т. разл., °С | Содержание Р, % | | Содержание S, % | | Выход, % от теоретич. |
|----------------------------|--------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------------|
| | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | |
| ДАМФ | 125—130 | 10,40 9,91 | 10,69 | 21,50 21,21 | 21,05 | 95 |
| ДАХМФ | 152—154 | 9,70 9,60 | 9,16 | 17,76 17,63 | 18,91 | 60 |
| ДАГФ | 125—130 | 7,97 7,29 | 8,28 | 16,90 17,01 | 17,11 | 60 |
| ТАФ | 123—125 | 7,53 7,64 | 7,56 | 22,74 22,05 | 23,41 | 95 |

* ДАМФ — диаллилметилфосфинат, ДАХМФ — диаллилхлорметилфосфинат, ДАГФ — диаллилгексилфосфинат, ТАФ — триаллилфосфат.

вследствие чего образования полисульфонов не происходит. Наличие «пределной температуры» и ее природа ранее изучались многими авторами [6–8] в реакциях двуокиси серы с олефинами.

Было исследовано влияние концентрации инициатора на выход полисульфонов ДАМФ и ТАФ. Как видно из рис. 1, а и б, для получения этих полисульфонов требуется незначительное количество инициатора. Из рис. 2 видно, что увеличение концентрации инициатора при сравнительно высокой температуре приводит к образованию лишь незначительного количества полисульфона.

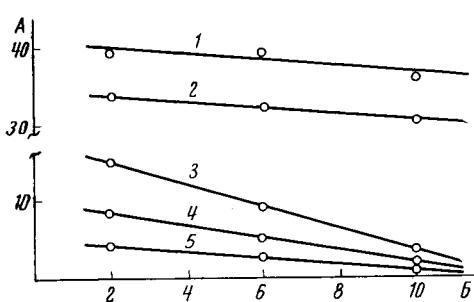


Рис. 2. Влияние концентрации инициатора на выход полисульфона ДАМФ при различных температурах:
1 — 30; 2 — 20; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40°; А — выход полисульфона, %, Б — концентрация гидроперекиси изопропилбензола, %

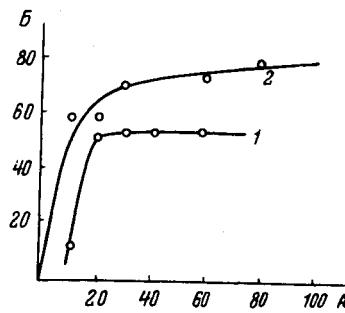


Рис. 3. Зависимость выхода полисульфона от продолжительности реакции (инициатор — гидроперекись изопропилбензола):
А — время, мин.; Б — выход, %; 1 — ДАХМФ; 2 — ДАМФ

ва полисульфона сетчатого строения. При низких температурах реакции количество инициатора не оказывает существенного влияния на выход полисульфона. Следовательно, выход полисульфонов ДАМФ и ТАФ в значительной степени зависит от температуры и в гораздо меньшей степени от концентрации инициатора.

Изучение зависимости выхода полисульфона ДАМФ и ДАХМФ от продолжительности реакции (рис. 3) при низких температурах показало, что в начальный момент реакция идет с большой скоростью; после достижения определенной степени превращения реакция замедляется, и дальнейший рост идет медленно и с постоянной скоростью.

Экспериментальная часть

ДАГФ. В трехгорловую колбу помещают 20 г аллилового спирта, 27,2 г пиридина и 200 мл сухого эфира. При перемешивании и охлаждении от -4 до $+2^\circ$ по каплям приливают раствор 35 г хлорангидрида гексафосфиновой кислоты в 50 мл эфира, и содержимое колбы нагревают в течение часа при температуре кипения эфира. Осадок солянокислого пиридина отфильтровывают и промывают эфиром.

После трехкратной перегонки получают 35,38 г (выход 43% от теоретич.) ДАГФ с т. кип. 136—137°/12 мм, n_D^{20} 1,4500.

Найдено, %: Р 12,67; 12,57
 $C_{18}H_{23}O_3P$. Вычислено, %: Р 12,60

ДАХМФ. Синтез осуществляется аналогично синтезу ДАГФ из 69,6 г аллилового спирта, 85,5 г пиридина, 400 мл эфира и 83,7 г хлорангидрида хлорметилфосфиновой кислоты в 150 мл эфира. После трехкратной перегонки получают 73,64 г (выход 70% от теоретич.) ДАХМФ с т. кип. 129—130°/12 мм, n_D^{20} 1,4541.

Найдено, %: Р 14,42; 14,08; Cl 16,36; 16,48
 $C_7H_{12}O_3PCl$. Вычислено, %: Р 12,72; Cl 16,84

ДАМФ получают по описанной методике из 34,9 г аллилового спирта, 47,4 г пиридина, 200 мл абсолютного эфира и 40,0 г хлорангидрида метилфосфиновой кислоты в 60 мл эфира. После трехкратной перегонки получают 33,3 г (выход 60% от теоретич.). ДАМФ с т. кип. 100—102°/10—12 мм, n_D^{20} 1,4474.

Полисульфонтриаллифосфат. В четырехгорловую колбу, снаженную термометром, барботером и трубкой для введения смеси ТАФ и гидроперекиси изопропилбензола,

вносят 300 мл толуола. Колбу помещают в сосуд Дьюара и при -30° пропускают двуокись серы до полного насыщения толуола. Через трубку постепенно вводят охлажденную до температуры реакции смесь 65,4 г ТАФ и 2 г гидроперекиси изо-пропилензола (30%-ный раствор в толуоле). Наблюдается выделение обильного белого осадка. Двуокись серы пропускают до полного прекращения ее поглощения. Полученный осадок отфильтровывают, промывают холодным и горячим толуолом и сушат в вакууме при нагревании до постоянного веса, выход 11,7 г (95% от теоретич.). Остальные полисульфоны получены аналогично описанному выше.

Выводы

1. Изучена реакция двуокиси серы с диаллиловыми эфирами алкильных хлоралкилфосфиновых кислот и триаллилфосфатом. В результате реакции получаются полимеры сетчатого строения.

2. Исследовано влияние концентрации инициатора, продолжительности и температуры реакции на процесс образования фосфорсодержащих полисульфонов. Найдено, что температура реакции является основным фактором, влияющим на скорость реакции и выход полисульфона. Установлено наличие «пределной температуры», выше которой образование полисульфонов не происходит. Значение «пределной температуры» зависит от строения фосфорорганического мономера.

3. Найдено, что диаллиловые эфиры метил- и хлорметилфосфиновой кислот с двуокисью серы реагируют с большой скоростью (реакция завершается через 10—12 мин.).

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
6 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, Авт. свид. СССР 146040; Бюлл. изобр., 1962, № 7, 41.
2. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, Высокомолек. соед., 5, 1351, 1963.
3. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, Э. Я. Мерзлякова, Высокомолек. соед., 6, 1381, 1964.
4. Г. Х. Камай, Тр. Казанск. хим. технол. ин-та им. С. М. Кирова, 1946, № 10, 29.
5. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, Ж. общ. химии, 29, 2017, 1959.
6. R. D. Snow, F. E. Frear, Industr. and Engng Chem., 30, 176, 1938.
7. R. E. Cook, F. S. Dainton, I. I. Ivin, J. Polymer Sci., 26, 351, 1957.
8. N. Tokura, Тококу дайгаку хисей ёки кагакуенкисе хокаку, 8, 85, 1959.

SYNTHESIS OF PHOSPHOROUSCONTAINING POLYSULPHONES

E. V. Kuznetsov, I. N. Faizullin, A. A. Gusev

Summary

Organophosphorous polysulphones of network structure have been synthesized by sulphur dioxide reaction with allyl esters of phosphorous acids. The effect of initiator concentration, time and temperature on the reaction course has been studied. The ceiling temperature for the reaction of sulphur dioxide with the allyl esters of phosphorus acids has been found. At temperature below ceiling temperature the reaction proceeds fast and is completed in 10—20 min.