

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 4

УДК 678.86

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ОЛИГОЭФИРАХ 1,3-ДИЕНОВЫХ
ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Л. Н. Машляковский, А. С. Моисеенко, И. С. Охрименко

Как известно, практически ценные свойства фосфорсодержащих полимеров не могут быть реализованы в полной мере вследствие невысокого молекулярного веса и соответственно низких температур размягчения и физико-механических характеристик [1]. Для устранения этого недостатка в боковую цепь молекулы фосфорсодержащих полиэфиров вводили винильные [2], аллильные [3], а также сопряженные диеновые группировки [4], обеспечивающие возможность дальнейших химических превращений, что позволило существенно модифицировать их свойства. Гетероцепные олигоэфиры 1,3-диеновых фосфоновых кислот представляют особый интерес, поскольку наличие в их структуре кратных связей повышенной реакционноспособности открывает новые возможности получения модифицированных фосфорсодержащих полимеров в условиях низкотемпературной полимеризации [5]. Однако высокая реакционная способность и сравнительно небольшие размеры олигомерного блока обусловливали жесткость и низкую эластичность продуктов полимеризации вследствие образования сетчатых структур с высокой плотностью молекулярной сетки. В связи с этим, в продолжение данной работы, представляло интерес получить смешанные олигоэфиры из дихлорангидридов изопренфосфоновой (ДИФК) и гексилфосфоновой (ДГФК) кислот и диэтиленгликоля. Смешанные олигоэфиры 1,3-диенфосфоновых кислот до настоящего времени в литературе не описаны.

Экспериментальная часть

ДИФК синтезировали по ранее разработанному методу [6]; т. кип. 78°/2 мм, n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 1,2887. ДГФК был получен окислительным фосфорилированием гексана [7]; т. кип. 70—71°/1 мм, n_D^{20} 1,4722 (литературные данные: т. кип. 103—104°/1 мм, n_D^{20} 1,4723).

Получение смешанных олигоэфиров. В трехгорлую колбу, снабженную барботером, капельной воронкой и холодильником, помещали смесь дихлорангидридов (мольное отношение диоксисоединение: сумма дихлорангидридов кислот составляло 1 : 1; соотношение дихлорангидридов кислот в исходной смеси было различным) и вводили дихлорэтан. Систему продували азотом, приливали при комнатной температуре раствор диэтиленгликоля в дихлорэтане и одновременно пропускали азот. Температуру в реакторе постепенно доводили до 60—70°.

Хлористый водород, выносимый током азота, поглощался титрованным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. По достижении 90—92% -ной степени завершенности реакции процесс прекращали, растворитель и остатки хлористого водорода удаляли создаваемым в вакууме водоструйным насосом при 40°.

Продукт очищали двукратным переосаждением из раствора в бензоле петролейным эфиром, вводили ингибитор полимеризации (0,5—1 вес.% однохлористой меди) и выдерживала 1,5—2 часа в токе азота при 40—60° и остаточном давлении 1 мм.

Полученные олигоэфиры представляли собой вязкие прозрачные жидкости, рас-

творимые в ацетоне, диоксане, бензоле, стироле, циклогексаноле, уксусном ангидриде, хлороформе и нерастворимые в четыреххлористом углероде, циклогексане, петролейном и серном эфирах.

Результаты и их обсуждение

Свойства смешанных олигоэфиров изопрен- и гексилфосфоновой кислот представлены в табл. 1. Зависимость удельного веса и показателя прелом-

Таблица 1

Олигоэфиры изопренфосфоновой и гексилфосфоновой кислот и диэтиленгликоля

Мольное соотношение ДИФК : ДГФК в исходной смеси дихлорангидридов	Средний мол. вес		d_4^{20}	n_D^{20}	Содержание фосфора, %	Бромное число * (среднее), $\varepsilon/100\text{ г}$
	криоскопический метод	метод обратной эбулифракции [8]				
0,1 : 0,9	848	878	1,142	1,4779	12,83	13,7
0,2 : 0,8	819	801	1,153	1,4786	12,96	20,1
0,3 : 0,7	795	809	1,162	1,4844	13,02	27,4
0,4 : 0,6	731	761	1,172	1,4879	13,07	34,9
0,5 : 0,5	—	991	1,187	1,5028	13,12	41,6
0,6 : 0,4	—	1009	1,199	1,5072	13,47	46,7

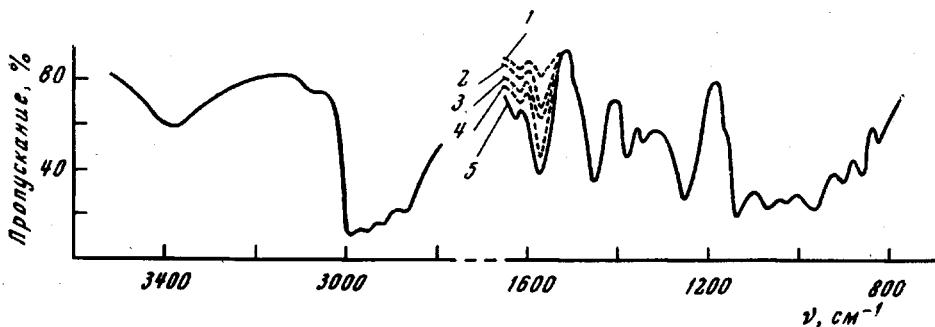
* Бромное число определяли по Кноппу [9].

ления олигоэфиров от мольного соотношения дихлорангидридов в исходной смеси, как оказалось, носит линейный характер, что, по-видимому, указывает на идентичность состава сополиконденсатов и исходной реакционной смеси. В свою очередь это свидетельствует о незначительном влиянии различной природы алкильных заместителей и соответственно реакционноспособности дихлорангидридов на реакцию сополиконденсации. К тому же следует ожидать, что различие в реакционной способности дихлорангидридов, обусловленное сопряжением заместителя с реакционным центром, невелико, поскольку тетраэдрическая конфигурация фосфоновой группировки и наличие вакантных d -орбиталей у атома фосфора обуславливают иную природу и существенно меньшее влияние сопряжения на реакционноспособность органических соединений фосфора по сравнению с соединениями углерода. Так, замена алкильного радикала на фенильный в хлорангидридах карбоновых кислот вследствие сопряжения с карбонильной группой приводит к резкому (на 2 порядка) падению электрофильной реакционноспособности, в то время как в хлорангидридах фосфоновых кислот фенильная группа напротив повышает скорость гидролиза [10]. Подобно этому дихлорангидрид винилфосфоновой кислоты в реакции с диэтиленгликолем более активен, чем дихлорангидрид метилфосфоновой кислоты [11].

Строение полученных веществ подтверждают данные ИК-спектроскопии (см. рисунок): в спектрах присутствуют полосы поглощения Р=О-группы в области 1257 cm^{-1} , Р—О—С при 1137 и 1072 cm^{-1} , концевых гидроксильных групп при 3400 cm^{-1} и валентных колебаний сопряженных двойных связей при 1576 и 1625 cm^{-1} , причем по мере увеличения мольного соотношения ДИФК : ДГФК также наблюдается пропорциональное возрастание интегральной интенсивности полос поглощения 1576 и 1625 cm^{-1} . Таким образом, строение и свойства смешанных олигоэфиров изопрен- и гексилфосфоновой кислот определяются в основном соотношением ДИФК : ДГФК в реакционной смеси и статистическим фактором.

Полученные олигоэфиры фосфоновых кислот, содержащие сопряженные диеновые радикалы, были подвергнуты структурированию нагреванием с инициаторами радикальной полимеризации. Для изучения условий

структурирования нами были выбран смешанный олигоэфир, полученный при мольном соотношении ДИФК : ДГФК, равном 1 : 9. Структурирование проводили в различных условиях: в запаянных ампулах в атмосфере азота, в открытой пробирке, а также в тонком слое на воздухе в присутствии различных инициаторов (табл. 2).



ИК-спектры смешанных олигоэфиров диэтиленгликоля и алкилфосфоновых кислот, полученных при содержании ДИФК в исходной смеси дихлорангидридов (мол. %):

1 — 10, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 50, 5 — 60

В отличие от гидроперекиси изопропилбензола и перекиси метилэтилкетона, перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты не растворялись полностью в олигомерах при повышении температуры, что приводило к получению неоднородных продуктов.

Таблица 2

Структурирование олигоэфира, полученного из 90 мол. % ДГФК, 10 мол. % ДИФК и 100 мол. % диэтиленгликоля

(Бромное число линейного олигоэфира 13,7 г/100 г)

Инициатор	Концентрация инициатора, вес. %	Условия проведения опыта	Температура реакции, °C	Продолжительность нагревания, часы	Бромное число, г/100 г
Перекись бензоила	3	В запаянной ампуле в атмосфере азота	75	10	9,4
Гидроперекись изопропилбензола	3	То же	75	10	10,0
То же	3	» »	105	10	13,2
» »	6	В открытой пробирке	60	20	12,3
» »	3	В тонкой пленке, нанесенной на металл	60	48	11,5
Динитрил азоизомасляной кислоты	3	В запаянной ампуле в атмосфере азота	75	10	11,7
Перекись метилэтилкетона	3	То же	75	10	11,9

Как видно из табл. 2, олигоэфиры, полученные при соотношении ДИФК : ДГФК, равном 1 : 9, в изученных условиях фактически не структурируются: продукты реакции — вязкие светло-желтые жидкости, растворимые в этаноле.

Не исключена возможность, что причиной этого является присутствие полухлористой меди, которая, как было замечено, является активным ингибитором радикальной полимеризации фосфорсодержащих олигоэфиров с сопряженными двойными связями. Это не относится к образцам олигоэфиров, полученных при других соотношениях ДИФК : ДГФК, условия и результаты структурирования которых приведены в табл. 3. Полимериза-

Таблица 3

Структурирование смешанных олигоэфиров диэтиленгликоля, полученных при различном мольном соотношении ДИФК : ДГФК в исходной смеси

Инициатор	Содержание трехмерного полимера*, вес. %				
	0,2 : 0,8	0,3 : 0,7	0,4 : 0,6	0,5 : 0,5	0,6 : 0,4
Гидроперекись изопропилбензола	—	45,9	53,2	71,0	79,5
Динитрил азоизомасляной кислоты	31,7**	43,7	43,5	74,2	77,2
Перекись бензоила	—	46,2	54,1	55,6	77,3
Перекись метилэтилкетона	—	13,1	18,0	22,0	29,6

* Содержание трехмерного полимера определяли 6-часовой экстракцией в аппарате Сокслета. ** В остальных случаях продукт представлял высокую растворимую жидкость; бромное число 18–20 г/100 г.

цию во всех случаях осуществляли в запаянных ампулах в атмосфере азота при 75° в течение 10 час.; концентрация инициатора составляла 3 вес. %. О полимеризационной способности олигомеров судили по изменению бромного числа при отсутствии структурирования или по содержанию трехмерного полимера в случае образования нетекучих желатино-подобных продуктов.

Из данных табл. 3 следует, что структурирование смешанных олигоэфиров становится возможным уже при мольном соотношении ДИФК : ДГФК, равном 2 : 8.

Как известно, смешанные полиэфиры метил- и винилфосфоновой кислот и дифенилолпропана вообще не удалось заполимеризовать, в то время как аналогичные диэтиленгликоловые олигоэфиры образуют сетчатые полимеры лишь при содержании остатков винилфосфоновой кислоты, равном 40 мол. % [12].

Из всех изученных инициаторов наиболее активным оказался динитрил азоизомасляной кислоты, причем по мере увеличения количества звеньев изопренфосфоновой кислоты в олигомере различие в активности инициаторов проявляется менее отчетливо, а скорость полимеризации заметно возрастает. Так, при полимеризации олигомера, содержащего 30 мол. % остатков изопренфосфоновой кислоты, при 75° в присутствии гидроперекиси изопропилбензола содержимое ампулы превращалось в неподвижный гель через 75 мин., в то время как при содержании тех же остатков, равном 40 мол. %, гелеобразование наблюдается спустя 30 мин.

Помимо влияния природы и концентрации инициатора, температуры, состава олигоэфира значительное ингибирующее действие на полимеризацию смешанных олигоэфиров оказывает, по-видимому, кислород воздуха. При полимеризации в тонком слое структурированные полимерные пленки нам удалось получить только в более жестких условиях — нагревание при 120–140° в течение 20–60 час. Выяснение особенностей полимеризации олигоэфиров 1,3-диеновых фосфоновых кислот и диоксисоединений в тонком слое, также как и особенности ингибиционной полимеризации этих соединений, требуют дальнейшего изучения.

Выводы

1. Синтезированы смешанные олигоэфиры гексил- и изопренфосфоновой кислот и диэтиленгликоля и показано, что полимеризационная способность смешанных олигоэфиров падает с увеличением содержания остатков фосфоновой кислоты с насыщенным радикалом.

2. Найдено, что смешанные олигоэфиры с 1,3-диеновыми группировками более активны в реакции радикальной полимеризации, чем производные винилфосфоновой кислоты.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
8 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Childs, H. Coates, *Kunststoffe*, 54, 501, 1964; N. E. Voegel, A. E. Vajda, *Transactions*, 1964, № 1, 45.
2. И. К. Рубцова, Е. Л. Гефтер, А. Юдашев, П. А. Мошкин, *Пласт. массы*, 1961, № 2, 22.
3. М. Ф. Сорокин, И. Мановичу, *Высокомолек. соед.*, 8, 444, 1966.
4. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, Сб. *Химия органических соединений фосфора*, изд-во «Наука», 1967, стр. 244.
5. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, Авт. свид. СССР, 183 385, 1968, Бюлл. изобретений, 1968, № 13.
6. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 35, 1577, 1965.
7. О. Н. Гришина, Р. З. Сабирова, *Нефтехимия*, 1, 796, 1961.
8. О. Г. Тараканов, И. Г. Гусев, *Пласт. массы*, 1961, № 11, 47.
9. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, *Практикум по химии высокополимерных соединений*, Госхимиздат, 1962, стр. 84.
10. R. F. Hudson, L. Keay, J. Chem. Soc., 1960, 1859.
11. М. А. Андреева, И. А. Грибова, М. А. Кабачник, Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Сб. *Химия и применение фосфорорганических соединений*, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 263.
12. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Г. М. Попова, *Высокомолек. соед.*, 4, 58, 1962.

HETEROCHAIN OLIGOESTERS OF 1,3 - DIENE PHOSPHONIC ACIDS AND DIETHYLENEGLYCOLE

L. N. Mashlyakovskii, A. S. Moiseenko, I. S. Okhrimenko

Summary

Mixed oligoesters (MO) of isopren phosphonic acid and diethyleneglycole differing on length of oligomeric block have been prepared with purpose to study possibility of synthesis of more elastic phosphorous containing polymers. MO with molecular weight 800—1000 have been obtained by polycondensation of diethyleneglycole with mixture of dichlorides of isoprenephosphonic (DIPA) and hexylphosphonic (DHPA) acids at molar ratio DIPA to DHPA from 10:90 to 60:40. Structure of products has been confirmed with infrared spectra. Radical polymerization of the oligomers in air or in nitrogen atmosphere at 60—105°C results in polymers with content of crosslinked products 31.7—79.5%. Polymerizability of MO of isoprenephosphonic acid and ethyleneglycole decreases with lower DIPA content. Minimum DIPA content permitting to prepare structured products is 20%. MO are more active than derivatives of vinylphosphonic acid. Polymerization in thin layer is inhibited by oxygen.