

ной составляющей в области углов 5—20 мин. (рис. 1) можно произвести грубую оценку размеров этих неоднородностей, пользуясь соответствующими дифракционными соотношениями [8]. Такая оценка приводит к значениям размеров 200—400 Å. Естественно, возникает вопрос о природе этих неоднородностей. В настоящее время нет оснований для окончательного ответа на этот вопрос, и можно сделать лишь предварительное предположение о том, что эти неоднородности являются субмикропустотами. Такое заключение можно сделать, исходя из аналогии влияния иода на малоугловую дифракционную картину в нагруженных полимерах [9], где было убедительно показано, что диффузное рассеяние, возникающее под нагрузкой, происходит от субмикротрешин, больший размер которых перпендикулярен оси растяжения.

Авторы выражают благодарность В. С. Куксенко за ценные методические указания и О. С. Лиленкову за любезное предоставление образцов волокон.

### Выводы

В исследуемых объектах поливинилспиртовых волокон (с сильным меридиональным рефлексом) меридиональный рефлекс и диффузная составляющая (или, по крайней мере, основная ее часть) малоугловой рентгеновской дифракции происходят от разных элементов структуры. Грубая оценка размеров неоднородностей, вызвавших диффузное рассеяние, приводит к значениям размеров 200—400 Å.

Сделано предположение, что эти неоднородности являются субмикропустотами.

Ленинградский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского  
института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
1 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 58, 205, 1962.
2. K. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
3. G. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
4. D. Heikens, P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Polymer Sci., 35, 145, 1959.
5. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
6. K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig, I. Avisiers, Kolloid-Z., 153, 128, 1957.
7. A. G. Assat, R. H. Haas, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 66, 59, 1944.
8. A. Guinier, G. Fourquet, Small-Angle Scattering of X-rays, London, 1955.
9. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 9, 2390, 1967.

УДК 541.64:678.86

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ С АЛЛИЛОВЫМ ЭФИРОМ *бис*-ХЛОРМЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*И. Н. Файзулин, Э. М. Шагиахметов*

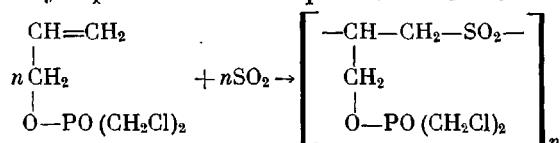
Полисульфоны представляют большой интерес благодаря наличию у них комплекса ценных свойств: высокой термостойкости, устойчивости к действию концентрированных кислот, механической прочности и др. [1, 2].

Как было показано ранее одним из нас [3], при взаимодействии двуокиси серы с диаллиловыми эфирами алкилфосфиновых кислот и триаллилфосфатом образуются фосфорсодержащие полисульфоны сетчатого строения.

ния. Однако такие полисульфоны неплавки и нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет изучение их свойств и переработку в изделия.

Представлялось интересным изучить взаимодействие двуокиси серы сmonoаллиловыми эфирами кислот фосфора, которые в отличие от ди- и триаллиловых эфиров кислот фосфора должны образовывать термопластичные полисульфоны. Для изучения был выбран аллиловый эфир бис-хлорметилфосфиновой кислоты (АБХМФ), синтезированный по известному методу [4]. Очистку этого эфира проводили многократной перегонкой; характеристики его приводятся в экспериментальной части.

АБХМФ легко вступает в реакцию с двуокисью серы, образуя фосфорсодержащий полисульфон линейного строения по схеме:



Реакция идет с образованием белого порошкообразного вещества, которое выпадает на дно реакционного сосуда. Методы синтеза и очистки полученного продукта аналогичны ранее описанным [5]. Полисульфон АБХМФ не растворяется в большинстве органических растворителей (спиртах, хлорированных алифатических и ароматических углеводородах, кетонах, циклических эфирах и др.); растворяется в диметилформамиде (ДМФА). Ниже приводятся характеристики полисульфона.

Т. пл. в капилляре, °С	68—70
Уд. вязкость 2%-ного раствора в ДМФА	0,109
Выход, %	95

Найдено, %: Р — 11,48; 11,26; S 13,12; 12,34; Cl 26,80; 27,51  
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{PCl}_2\text{S}$ . Вычислено, %: Р — 11,61; S 11,96; Cl 26,62

По данным элементарного анализа полисульфон АБХМФ состоит из звеньев исходных мономеров в соотношении 1 : 1.

В ИК-спектрах имеются интенсивные полосы поглощения в области  $1300 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие сульфогруппе, и  $665 \text{ см}^{-1}$ , характерные для связи сера — углерод.

Было исследовано влияние температуры реакции на выход полисульфона (рис. 1.). Высокие выходы полисульфона достигаются при температурах ниже  $0^\circ$ . При положительных температурах выход полисульфона невелик, и при  $25$ — $30^\circ$  реакция практически не идет. Подобное влияние температуры реакции на выход полисульфона наблюдалось ранее при взаимодействии с другими непредельными фосфорорганическими соединениями [3, 5, 6] и с олефинами [7—9].

На рис. 2 приведена зависимость выхода полисульфона от продолжительности реакции при различных температурах. Реакция идет с большой скоростью и завершается в течение 10—15 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции на выход полисульфона существенного влияния не оказывает, так как после достижения определенной степени превращения скорость реакции резко замедляется. Следовательно, выход полимера в основном зависит от температуры реакции.

На рис. 3 представлено изменение удельной вязкости полисульфонов от температуры их образования при прочих равных условиях реакции. Определение вязкости 2%-ных растворов полисульфонов, полученных при различных температурах, проводили в вискозиметре Оствальда при  $20^\circ$ . Из приведенных данных видно, что с повышением температуры реакции вязкость, а соответственно и молекулярный вес полисульфона, уменьшается.

С целью оценки термостойкости полученного полисульфона и выяснения общей картины его деструкции изучали потерю веса в зависимости от температуры (метод оценки приведен в экспериментальной части). Полученная термогравиметрическая кривая (ТГ) представлена на рис. 4. Интенсивная деструкция полисульфона происходит в области температур

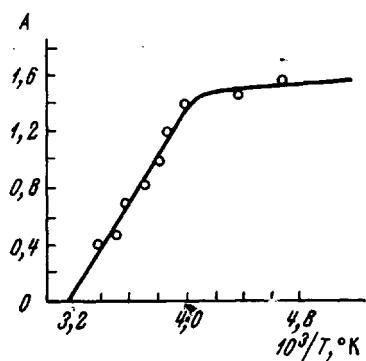


Рис. 1. Влияние температуры реакции на скорость образования полисульфонов. А —  $\lg$  скорости реакции,  $\text{г}/\text{мин}$

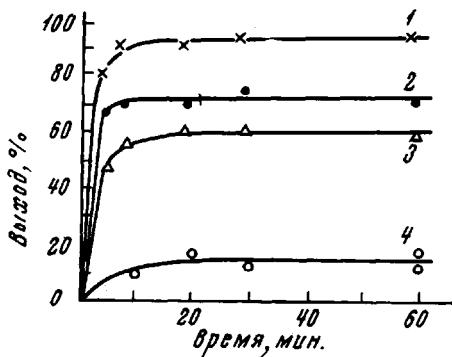


Рис. 2. Зависимость выхода полисульфона от продолжительности реакции:

1 — —60, 2 — —40, 3 — —20, 4 — 0°

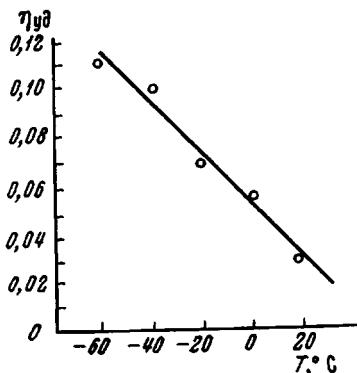


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости ( $\eta_{sp}$ ) полисульфона от температуры реакции

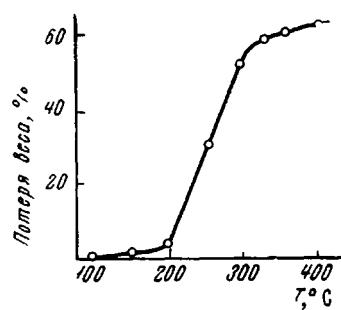


Рис. 4. Термогравиметрическая кривая полисульфона

200—330°, при этом газовая фаза представляет собой двуокись серы. Отщепление двуокиси серы изучали по интенсивности обесцвечивания окраски спиртового раствора исда и увеличению кислотности воды в поглотительных ячейках [10]. В твердом осадке содержание серы постепенно убывает и при 350—400° ее содержание составляет меньше 1%. Выше 400° потеря веса незначительна и происходит карбонизация остатка полисульфона. Следовательно, в первую очередь у исследуемого полимера разрывается связь сера — углерод.

### Экспериментальная часть

Аллиловый эфир бис-хлорметилфосфиновой кислоты. В трехгорлую колбу помещают 2 г аллилового спирта, 27,2 г пиридина и 200 мл сухого эфира. При перемешивании и охлаждении от —4 до 2° по каплям приливают раствор 62,6 г хлорангидрида бис-хлорметилфосфиновой кислоты в 50 мл эфира и содержимое колбы нагревают в течение одного часа при температуре кипения эфира. Осадок солянокислого пиридина отфильтровывают и промывают эфиром. После трехкратной перегонки получают 43,4 г (выход 62% от теоретич.). АБХМФ с т. кип. 125—126°/0,09 мм,  $n_D^{20}$  1,4950.

Найдено, %: Р 15,14; 15,19.  $C_5H_8O_2PCl$ . Вычислено, %: Р 15,26.  
Литературные данные [4]: т. кип. 105°/0,01 мм,  $n_D^{20}$  1,4955.

Синтез полисульфона аллилового эфира бис-хлорметилфосфиновой кислоты. В трехгорную колбу, снабженную термометром, барботером и капельной воронкой для введения смеси АБХМФ и гидроперекиси изопропилбензола (ГИПБ), вносят 15 г толуола. Колбу помещают в сосуд Дьюара и при —60° пропускают двуокись серы до полного насыщения толуола. Через капельную воронку постепенно вводят охлажденную до температуры реакции смесь 10,15 г АБХМФ и 0,5 г ГИПБ. Выделяется обильный белый осадок, который отфильтровывают, промывают толуолом и сушат в вакууме при 30° до постоянного веса; выход 12,7 г (95% от теоретич.). Характеристики полученного полисульфона приведены в предыдущем разделе.

Термогравиметрическая кривая (ТГ) получена на дериватографе системы F.Paulik, I.Paulik, L.Erdey в атмосфере гелия; навеска полисульфона 170 мг, средняя скорость подъема температуры 4°/мин., чувствительность по ТГ — 200 мг. Продукты деструкции в токе гелия пропускали через две параллельно установленные поглотительные ячейки: ячейку, наполненную разбавленным раствором иода в этаноле, и ячейку, наполненную дистиллированной водой.

### Выводы

1. Изучена реакция двуокиси серы с аллиловым эфиром бис-хлорметилфосфиновой кислоты. В результате реакции получен полисульфон линейного строения, элементарное звено которого состоит из компонентов исходной смеси в соотношении 1:1.

2. Изучено влияние различных факторов на процесс образования полисульфона. Установлено, что температура реакции является основным фактором, влияющим на скорость реакции, выход и вязкость описанного полисульфона.

3. Получены предварительные данные по термическому разложению фосфорсодержащего полисульфона.

Поступила в редакцию  
1 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Spangler, Plastica, 19, 269, 1966.
2. F. Dawans, G. Lefebvre, Rev. Inst. fanc. Petrole, 16, 941, 1961; Ф. Даванс, Г. Лебебр, Нефтехимические синтезы за рубежом, 1962, в. 2, стр. 44.
3. И. Н. Файзуллин, Диссертация, 1966.
4. Б. Е. Иванов, А. Р. Пантелеева, Р. Р. Шагидуллин, И. М. Шермергорт, Ж. органич. химии, 37, 1856, 1967.
5. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, А. А. Гусев, Высокомолек. соед., А9, 1440, 1967.
6. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, Труды Казанского химико-технологического ин-та им. С. М. Кирова, 1967, № 36, стр. 397.
7. R. D. Snow, F. E. Frea, Industr. and Engng Chem., 30, 176, 1938.
8. R. E. Cook, F. S. Dainton, I. I. Ivin, J. Polymer Sci., 26, 351, 1957.
9. N. Tokuga, Тококу дайгаку хисуй ёёки каракуленкисе хокаку, 8, 85, 1959.
10. Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 157, 1968.