

УДК 541.64.678.86

СИНТЕЗ ПОЛИСУЛЬФОНОВ АЛЛИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ
АЛКИЛФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, Д. А. Файзуллина

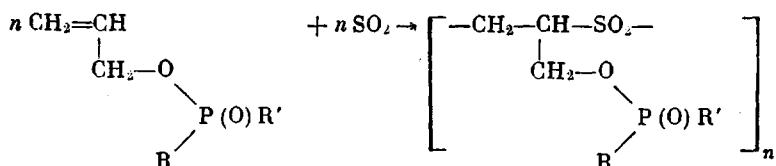
В то время как реакции диаллиловых эфиров алкилфосфоновых кислот с двуокисью серы изучены обстоятельно [1, 2], соответствующие свойства смешанных аллилариловых эфиров алкилфосфоновых кислот оставались неизвестными. Разработав доступный метод синтеза этих соединений [3],

Таблица I
Аллилариловые эфиры алкилфосфоновых кислот

Мономер, №	R	R'	Т. кип., град./мм	n_{D}^{20}	d_{4}^{20}	Выход, %
I	CH ₃	OC ₆ H ₅	129/0,04	1,5058	1,1292	43
II	CH ₂ Cl	OC ₆ H ₅	143—145/0,07	1,5210	1,4292	64
III	CH ₂ CH ₂ Cl	OC ₆ H ₅	150/0,06	1,5173	1,2140	58
IV	CH ₃	OC ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	137—138/0,05	1,5178	1,2903	74
V	CH ₂ Cl	OC ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	138—139/0,05	1,5309	1,3312	68
VI	CH ₂ CH ₂ Cl	OC ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	158/0,06	1,5268	1,3304	46

мы исследовали их взаимодействие с двуокисью серы. Объектами исследования были аллилфениловые и аллил-*n*-хлорфениловые эфиры метил-, хлорметил- и β-хлорэтилфосфоновых кислот, характеристики которых приведены в табл. 1. Очистку эфиров производили многократной перегонкой.

Описанные эфиры легко вступают в реакцию с двуокисью серы в условиях, описанных ранее [3], и образуют полисульфоны линейного строения:



Полисульфоны, полученные при температуре реакции —20° и ниже, представляют собой порошки серого цвета, а полученные при более высоких температурах — смелообразную темную массу. Они растворимы в таких органических растворителях, как ацетон, тетрагидрофуран, метилцеллозольв, нитробензол, диметилформамид, хлороформ. В бензоле, толуоле, этаноле, дихлорэтане, CCl₄ эти полимеры не растворимы. Исключение составляет полисульфон аллил-*n*-хлорфенилового эфира β-хлорэтилфосфоновой кислоты, который растворим только в пиридине.

Строение полисульфонов подтверждено данными элементарного анализа (табл. 2) и ИК-спектроскопии (рис. 1). ИК-спектры сняты на приборе

UR-20. На спектрограммах полисульфонов имеются полосы поглощения, характерные для групп: SO_2 (1330 и 1145 см^{-1}), $\text{P}=\text{O}$ (1250 см^{-1}), C_6H_5 (775, 1490 см^{-1}) и *n*-(ClC_6H_4) (840 см^{-1}).

Температуры плавления полисульфонов, определенные в капилляре, в основном близки между собой и находятся в пределах $65-70^\circ$ (табл. 2).

Удельная вязкость (η_{ud}) была определена во всех случаях для 2%-ных растворов полисульфонов в метилцеллозе при 20° . Был использован вискосизиметр Оствальда с висячим уровнем. Следует отметить, что удельная вязкость изменяется незначительно с изменением строения исходного фосфорсодержащего мономера.

Для полисульфонов аллилфенилового и аллил-*p*-хлорфенилового эфиров хлорметилфосфоновой кислоты было изучено изменение удельной вязкости полисульфона в зависимости от температуры реакции (рис. 2). Удельная вязкость изменяется прямо пропорционально увеличению температуры реакции. Это указывает на образование полисульфонов с более низким молекулярным весом при повышении температуры, что наблюдается и по внешнему виду полимера.

Ранее было отмечено [1, 2] существование «пределной температуры» реакции, выше которой фосфорсодержащие полисульфоны не образуются. Было показано, что величина этой температуры зависит только от строения исходного мономера. Аналогичные выводы были сделаны другими авторами при изучении реакции двуокиси серы с олефинами [4-6]. Поэтому большой интерес представляет изучение предельной температуры реакции при постепенном разветвлении молекулы исходного эфира. В смешанных аллилариловых эфирах алкилфосфоновых кислот имеется большая возможность постепенного разветвления молекулы путем изменения как арильного так и алкильного радикалов.

Определение значения предельной температуры реакции проводили графическим методом (рис. 3). Была изучена зависимость выхода полисульфона от температуры реакции. Все экспериментальные точки в пределах изучаемой области температур ложатся на прямую линию. Величина отрезка, который она отсекает на оси абсцисс, была взята за

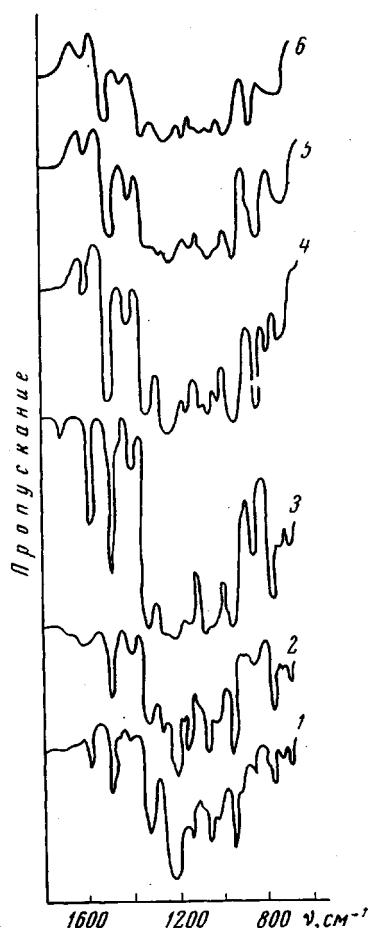


Рис. 1. ИК-спектры полисульфонов аллилариловых эфиров алкилфосфоновых кислот: 1 — I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV, 5 — V, 6 — VI

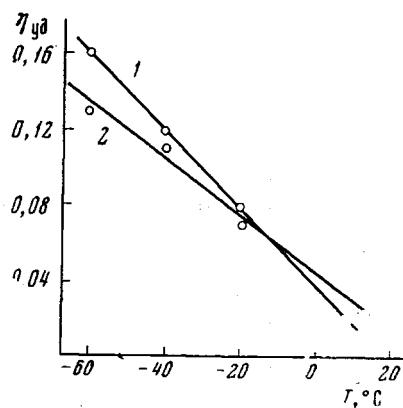


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости полисульфонов аллилфенилового эфира хлорметилфосфоновой (1) и аллил-*p*-хлорфенилового эфира хлорметилфосфоновой (2) кислот от температуры реакции

пределенную температуру реакции. Найденные значения этих температур приведены ниже:

Фосфорсодержащий мономер	I	II	III	IV	V	VI
Пределная температура реакции, °С	-5—0	5—10	15—20	-5—0	0—5	10—15

Из полученных данных видно, что разветвление строения алкильной части эфира приводит к увеличению предельной температуры. По увелич-

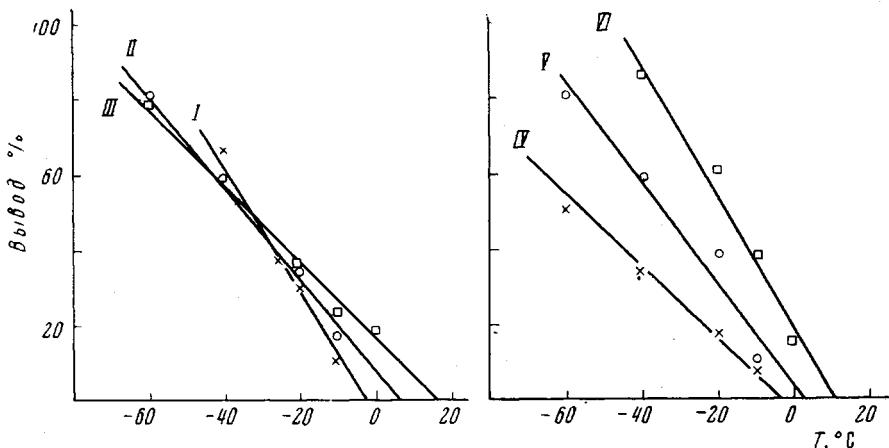


Рис. 3. Зависимость выхода полисульфонов от температуры реакции. Цифры у кри-
вых — номера мономеров

нию значения предельной температуры реакции алкильные радикалы в эфирах можно расположить в ряд: $\text{CH}_3 < \text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

В то же время появление атома хлора в *n*-положении ароматического радикала эфира на предельную температуру реакции значительного влияния не оказывает.

Таблица 2

Характеристика полисульфонов аллилариловых эфиров алкилфосфоновых кислот

Мономер, №	η_{ud}	Т. пл., °С	Содержание Р, %		Содержание S, %		Выход, %
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	0,13	65—67	11,02 10,38	11,22 11,95	11,27 10,72	11,59 10,30	83
II	0,13	68—70	9,23 8,91	9,98 9,62	10,72 10,17	10,30 9,86	77
III	0,15	65—67	8,94 8,73	9,55 10,17	10,57 10,44	10,30 9,76	78
IV	0,25	80—82	9,06 8,71	9,98 9,44	10,44 9,76	10,30 9,27	49
V	0,16	67—68	8,19 7,96	8,98 8,66	8,66 8,67	9,27 8,91	81
VI	—	85—87	8,10 7,85	8,64 9,89	9,90 9,91	8,91 74	

Экспериментальная часть

Синтез полисульфона аллилфенилового эфира метилфосфоновой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, барботером и капельной воронкой для введения смеси исходного эфира и гидроперекиси изопропилбензола (ГИПБ) в толуоле, вносят 90 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 6,3 г аллилфенилового эфира метилфосфоновой кислоты и 0,6 г ГИПБ в 30 г толуола. Температуру реакции поддерживают постоянной. Выпадает осадок полисульфона, который после удаления избытка SO_2 вакуумированием, отфильтровывают и сушат до постоянного веса в вакууме (1 мм). Выход 6,84 г (83% от теоретич.).

Остальные полисульфоны получены аналогично вышеописанному.

Авторы выражают благодарность М. Г. Одинцову и Е. П. Трутневой за снятие ИК-спектров.

Выводы

1. Разработан метод получения ранее не описанных полисульфонов аллилариловых эфиров метил-, хлорметил- и β -хлорэтилфосфоновых кислот.

2. Изучено влияние строения аллилариловых эфиров алкилфосфоновых кислот на предельную температуру реакции.

3. Молекулярные веса (по удельной вязкости) и выхода синтезированных полисульфонов зависят от температуры реакции.

Поступила в редакцию
24 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, А. А. Гусев, Высокомолек. соед., A9, 1440, 1967.
2. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, Труды Казанского хим. техн. ин-та им. С. М. Кирова, 1967, № 36, 391.
3. И. Н. Файзуллин, Д. А. Файзуллина, Е. В. Кузнецов, Е. Л. Гефтер, А. И. Испурова, Г. М. Максудова, Ж. общ. химии, 40, № 3, 1970.
4. R. D. Snow, F. E. Frey, Industr. and Engng Chem., 30, 176, 1938.
5. A. E. Cook, F. S. Dainton, I. I. Ivin, J. Polymer Sci., 26, 351, 1957.
6. N. Tokura, Tokoky gairaky hicyu eeku karakykewee kokoky, 8, 85, 1959.

SYNTHESIS OF POLYSULPHONES OF ALLYLARYL ESTERS OF ALKYLPHOSPHONIC ACIDS

I. N. Faizullin, T. M. Maksudova, D. A. Faizullina

Summary

Linear polysulphones have been synthesized by reaction of sulphur dioxide with allylphenyl and allyl-*p*-chlorophenyl esters of methyl-, chloromethyl- and β -chlorothiophosphonic acids. Effect of temperature on specific viscosity of the polysulphones of allylphenyl and allyl-*p*-chlorophenylesters of chloromethylphosphonic acid has been studied. The «ceiling temperatures» of the polysulphones formation have been found. Effect of structure of phosphorilated monomer on the «ceiling temperature» has been shown.
