

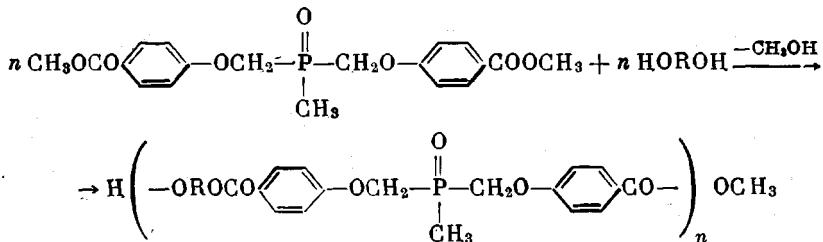
УДК 541.64:678.674:86

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОКИСИ
ДИ-(4-КАРБОКСИФЕНОКСИМЕТИЛ)МЕТИЛФОСФИНАГ. Борисов, Хр. Сивриев, Е. Н. Цветков,
М. И. Кабачник

Известно, что введение фосфора в молекулу полимера обуславливает определенные свойства, в первую очередь повышенную негорючность, улучшенную адгезию и довольно часто — хорошую термостойкость. Коршаком и сотр. [1] был синтезирован ряд фосфорсодержащих полимеров из окиси ди-(4-карбоксифенил)фенил(метил)fosfina. Полученные продукты показали повышенную термостойкость и свойство самозатухания. Указанные окиси fosfinov относительно трудно доступны, так как они синтезируются с использованием реактивов Гриньара. Недавно [2] было показано, что из тетра-(хлорметил)fosfonийхлорида сравнительно легко получается окись ди-(хлорметил)метилfosfina. Позднее [3] заменой атомов хлора в этом соединении на другие группы были синтезированы новые окиси fosfinov, в том числе и с функциональными группами. Так, например, из окиси ди-(хлорметил)метилfosfina и метилового эфира 4-оксибензойной кислоты была получена окись ди-(4-карбометоксифенооксиметил)метилfosfina (OKMF).

Цель настоящей работы — синтез и изучение полиэфиров из OKMF и гликолей, а также получение смешанных полиэфиров из OKMF и диметилтерефталата (DMTF) путем их переэтерификации этиленгликolem. Получение смешанных полиэфиров является одним из распространенных методов изменения свойств полимеров. Так, например, хорошо известный полиэтилентерефталат модифицируется сополиконденсацией его мономера с дикарбоновыми кислотами [4, 5] с целью улучшения растворимости полимера, способности к окрашиванию, понижения температуры плавления и др.

Были получены полиэфиры из OKMF и следующих гликолей: этиленгликоль, пропиленгликоль-1,2, *n*-бутиленгликоль-1,4, пентаметиленгликоль, гексаметиленгликоль и диэтиленгликоль. Переэтерификацию проводили в присутствии ацетата цинка в качестве катализатора, при избытке гликоля, в атмосфере очищенного азота. Реакция протекает по уравнению:



Полученные полиэфиры в расплавленном состоянии представляют собой стекловидные полупрозрачные вещества, после переосаждения — бесцветные или желтоватые порошки. Из них расплавов можно вытягивать нити, а из их растворов получаются хорошие пленки. Они хорошо растворяются в хлороформе, диметилформамиде, крезоле и нитробензоле. Неко-

торые из полученных результатов приведены в табл. 1. Результаты показывают, что существует определенная зависимость между строением полиэфира и его температурой плавления. Температура плавления понижается с увеличением количества метиленовых групп в гликоле. Полиэфир, полученный из ОКМФ и этиленгликоля, плавится при 140° , а из ОКМФ и гексаметиленгликоля — при 48° . Подобную зависимость наблюдали и другие авторы [6, 7]. Разделение метиленовых групп кислородным атомом, как в диэтленгликоле, повышает температуру плавления полученного полиэфира.

Синтезированные полиэфиры относительно термостойки. При нагревании в атмосфере воздуха до 300° за 3 часа они теряют от 4 до 20% веса. Полиэфир, полученный из ОКМФ и этиленгликоля, более термостоек, чем полиэтилентерефталат. Полученные результаты представлены на рис. 1,

из которого видно, что между строением полиэфира и его термостойкостью наблюдается зависимость — с увеличением количества метиленовых групп в гликоле термостойкость поли-

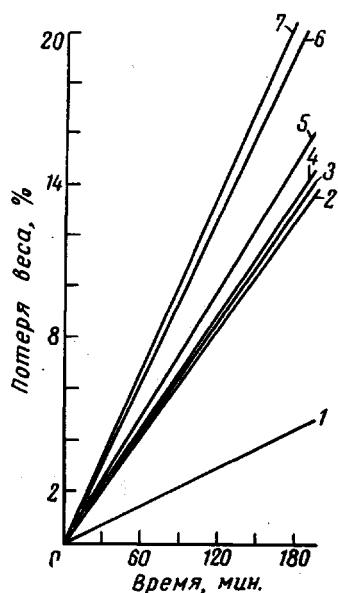


Рис. 1

Рис. 1. Термостойкость полиэфиров из ОКМФ и различных гликолов при 300° :

1 — полиэфир из этиленгликоля; 2 — полиэфир из тетраметиленгликоля; 3 — полиэтилентерефталат; 4 — полиэфир из диэтленгликоля; 5 — полиэфир из пентаметиленгликоля; 6 — полиэфир из гексаметиленгликоля; 7 — полиэфир из пропиленгликоля-1,2

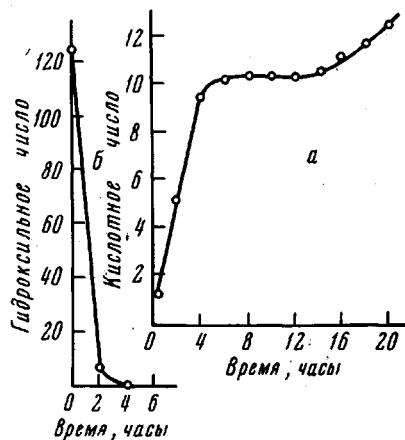


Рис. 2

Рис. 2. Изменение кислотного (а) и гидроксильного (б) чисел в зависимости от продолжительности поликонденсации

эфира ухудшается. Полиэфир, полученный из ОКМФ и этиленгликоля, теряет 4% веса, а из ОКМФ и гексаметиленгликоля — ~20%. Исключением является полиэфир, полученный из ОКМФ и пропиленгликоля-1,2, что, по-видимому, можно объяснить наличием третичных углеродных атомов в гликоле.

Для более полного изучения полученных полиэфиров были сняты их ИК-спектры, а также ИК-спектр ОКМФ. Характерные полосы поглощения полиэфиров соответствуют полосам поглощения ОКМФ. В спектрах всех полиэфиров присутствуют полосы поглощения, характерные для фосфорильной группы при 1175 см^{-1} , ароматических колец при 1615 см^{-1} , эфирных групп при 1100 и 1300 — 1250 см^{-1} , карбонильной группы при 1730 — 1710 см^{-1} , метильной группы, непосредственно связанной с фосфором, при 1320 — 1280 см^{-1} . Поглощение при 2700 — 2560 см^{-1} , характерное для гидроксильной группы при фосфоре, отсутствует. Не наблюдается так-

же поглощения при $3700-3580 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о малом количестве гидроксильных групп в полизифирах. Это является известным указанием на относительно высокий молекулярный вес полизифиров, что подтверждается результатами определения молекулярных весов некоторых полизифиров методом светорассеяния (табл. 1).

Было изучено изменение кислотного числа смеси при переэтерификации ОКМФ этиленгликолем. Как видно из рис. 2, а, кислотное число сначала растет, затем в пределах 6—12 час. от начала реакции остается по-

Таблица 1

Свойства полизифиров $(-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{P(O)(CH}_3\text{)CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOR}-)_n$

R	Выход, %	T. пл., °C	$\eta_{\text{пр}}$ (c = 0,5%)	Мол. вес	Кислотное число	Число омыления
$(-\text{CH}_2-)_2$	90	140	0,26	111 000	9,33	298,72
$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH ₃	90	125	0,20	34 500	25,99	298,63
$(-\text{CH}_2-)_4$	87	95	0,13	—	13,35	259,63
$(-\text{CH}_2-)_5$	86	81	0,18	—	11,02	281,80
$(-\text{CH}_2-)_6$	86	48	0,22	—	10,72	265,46
$(-\text{CH}_2-)_2-\text{O}-(-\text{CH}_2-)_2$	89	103	0,24	41 000	6,03	280,05

Таблица 2

Свойства сополимеров

Соотношение исходных веществ		Выход, %	T. пл., °C	$\eta_{\text{пр}}$ (c = 0,5%)	Растворимость в:		
ОКМФ	ДМТФ				хлороформе	ДМФА *	тетрахлорэтане
0	100	95	253	0,34	—	—	—
20	80	93	197	0,51	—	—	+
40	60	97	149	0,42	+	+	+
50	50	98	122	0,35	+	+	+
60	40	99	129	0,57	+	+	+
80	20	99	131	0,42	+	+	+
100	0	90	140	0,91	+	+	+

* ДМФА — диметилформамид.

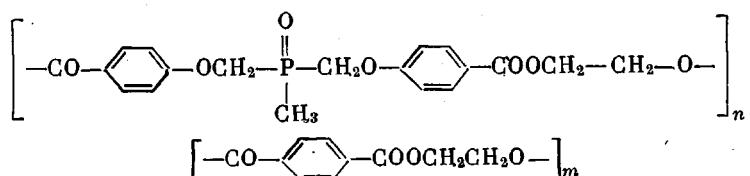
Причина. + — растворим; — — нерастворим.

чи постоянным, после чего опять возрастает. По всей вероятности, после 12 час. нагревания наступают деструктивные процессы сложноэфирной связи. Было исследовано также изменение гидроксильного числа этой смеси. Измерения были сделаны после отгонки избытка гликоля при нагревании до 260° (2 мм) (рис. 2, б). Количество гидроксильных групп резко уменьшается в первые два часа, затем гидроксильные группы почти исчезают.

Предварительные исследования показали, что синтезированные фосфорсодержащие полизифиры имеют хорошую адгезию к стеклянным и металлическим поверхностям и обладают свойством самозатухания.

Смешанные полизифиры получали сополиконденсацией в расплаве. Смесь ДМТФ, ОКМФ (в мольных соотношениях согласно табл. 2), этиленгликоля (в избытке) и ацетата цинка нагревали в атмосфере очищенного азота. Полученные сополимеры представляют собой твердые бесцвет-

ные или светло-желтые вещества. Из их расплавов вытягиваются нити, а из их растворов можно получить пленки. Предполагаемую статистическую формулу сополимера можно представить следующим образом:



В табл. 2 приведены некоторые из полученных результатов. Свойства сополимеров находятся в ясно выраженной зависимости от их состава. С увеличением содержания терефталевых звеньев в молекуле сополимера растворимость его в хлороформе уменьшается. Сополимер, полученный из 80 мол. % ДМТФ, в хлороформе не растворяется. Наши опыты показали, что полимеры, полученные из этиленгликоля и ДМТФ или ОКМФ, существенно различаются по растворимости в хлороформе. Их механическую смесь можно разделить количественно обработкой хлороформом. Это позволяет в нашем случае легко проверить, получается ли сополимер или смесь полимеров.

Температура плавления сополимера зависит от его состава (рис. 3).

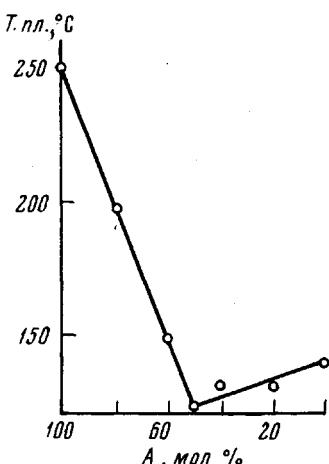


Рис. 3

Рис. 3. Изменение температуры плавления смешанных полиэфиров в зависимости от их состава. A — содержание ДМТФ в исходной смеси

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования смешанных полиэфиров
Содержание ДМТФ (мол. %): 1 — 20; 2 — 80; 3 — 60; 4 — 50; 5 — 40

С увеличением содержания фосфора температура плавления до определенного предела (50 мол. % ДМТФ и 50 мол. % ОКМФ) понижается, после чего она начинает повышаться. Подобное изменение свойств наблюдается и у других сополимеров [4, 8].

Полученные продукты были подвергнуты турбидиметрическому титрованию. В качестве растворителя использовали хлороформ (при растворении продукта, полученного из 80 мол. % ДМТФ, использован тетрахлорэтан), а в качестве осадителя — метиловый спирт. Результаты титрования приведены на рис. 4. Характер кривых показывает, что во всех случаях были получены сополимеры.

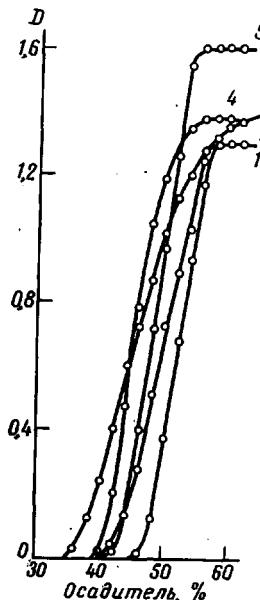


Рис. 4

В ИК-спектрах полученных продуктов наблюдаются полосы поглощения, характерные для фосфорильной группы (1175 см^{-1}), бензольного ядра (1615 см^{-1}), карбонильной группы (1730 — 1710 см^{-1}), эфирной (1100 и 1300 — 1250 см^{-1}) и т. д. Интенсивность полос зависит от соотношения исходных компонентов. Результаты изучения термостойкости сополимеров (табл. 3) показывают, что она повышается с увеличением содержания фосфорсодержащего компонента. Термостойкость полиэфиров, полученных

Таблица 3

Изучение термостойкости и адгезии сополимеров

Мольное соотношение ОКМФ : ДМТФ	Потеря веса (%) при 300° за 3 часа	Нагрузка, kG	Адгезия, $\text{kG}/\text{см}^2$
0 : 100	13	—	—
20 : 80	5	4,5	1,12
40 : 60	4	87,0	21,75
50 : 50	4	93,0	23,25
60 : 40	4	136,0	34,00
80 : 20	4	154,0	38,50
100 : 0	4	336,0	84,00

из смесей с содержанием ОКМФ более 40 мол. %, в три раза выше, чем термостойкость полиэтилентерефталата. Сополимеры отличаются сравнительно хорошей адгезией к стеклянным и металлическим поверхностям. Адгезию вычисляли по формуле $\tau = p/F$, где τ — величина адгезии, $\text{kG}/\text{см}^2$; p — нагрузка, kG ; F — площадь соприкосновения, см^2 . Расчеты показали, что с увеличением содержания фосфора она повышается. Полученные результаты приведены в табл. 3. Полиэтилентерефталат не показывает адгезии к металлическим поверхностям, а полимер из этиленгликоля и ОКМФ имеет адгезию $84 \text{ kG}/\text{см}^2$.

Самозатухание сополимеров тоже зависит от содержания фосфорсодержащего компонента в исходной смеси. Все полученные сополимеры не горят при вынесении из пламени; исключением является сополимер, полученный из 20 мол. % ОКМФ, который затухает через 1—2 сек. после удаления из пламени.

Экспериментальная часть

ОКМФ получали согласно [3] и очищали перекристаллизацией из бензола и разбавленного спирта, т. пл. 132 — 133° .

Диметилтерефталат очищали перекристаллизацией из спирта, т. пл. 141 — 142° .

Использованные гликоли очищали фракционированием.

Переэтерификацию ОКМФ гликолем проводили по следующему общему методу: 0,003 моля ОКМФ, 0,007 моля гликоля и ацетата цинка в количестве 1% от веса смеси нагревали до 160 — 170° в атмосфере очищенного азота 8 час. При этом выделялся метиловый спирт в количестве 98% от теоретич. Смесь нагревали еще 2 часа при 260° и остаточном давлении 15 мм. За это время избыточный гликоль удалялся полностью. Затем смесь нагревали 12 час. при остаточном давлении 2 мм. Продукт охлаждали в токе очищенного азота. Полиэфиры очищали растворением в хлороформе и осаждением петролейным эфиром.

Смешанные полиэфиры получали сополиконденсацией в расплаве. Смесь ДМТФ и ОКМФ (в мольном соотношении согласно табл. 2), этиленгликоля (этиненгликоль: смесь ДМТФ и ОКМФ = 3 : 1) и ацетата цинка (в количестве 1% от веса общей смеси) нагревали при 160 — 170° в течение 6 час. При этом выделялся метиловый спирт в количестве 98% от теоретич. Смесь нагревали от 2 до 2,5 час. при 230° (15 мм) и 7 час. при 260° (2 мм). Реакцию проводили в атмосфере очищенного азота. Полученные полимеры растворяли в нитробензоле и осаждали метиловым спиртом.

Определяли вязкость 0,5%-ных растворов полиэфиров в хлороформе и 0,5%-ных растворов сополимеров и полиэтилентерефталата в смеси фенола и тетрахлорэтана (3 : 2) при 20° .

Температуру плавления определяли на аппарате Коффера.

Термостойкость полиэфиров и сополиэфиров определяли измерением потери веса при 300° за 3 часа в атмосфере воздуха.

Адгезионную способность сополимеров к металлическим поверхностям определяли следующим образом: металлические пластиинки склеивали с помощью 20%-ного раствора полимера (главным образом в хлороформе) в стандартных условиях. Для каждого продукта готовили 5 образцов. Площадь соприкосновения пластинок 4 см². Испытания проводили на динамометре.

Проводили турбидиметрическое титрование 0,1%-ных растворов сополимеров в хлороформе (сополимер из 80% ДМТФ растворяли в тетрахлорэтане). В качестве осадителя использовали метиловый спирт. Плотность измеряли на аппарате типа ФЭК при комнатной температуре.

Выводы

1. Получены полиэфиры из окиси ди-(4-карбометоксиfenоксиметил)-метилфосфина и гликолей.
2. Сополиконденсацией окиси ди-(4-карбометоксиfenоксиметил)метилфосфина, диметилтерефталата и этиленгликоля получены сополимеры.
3. Изучены свойства полиэфиров и сополимеров.

Институт органической химии
Болгарской Академии наук, София
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, J. Polymer Sci., **31**, 319, 1958.
2. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Докл. АН СССР, **143**, 592, 1962.
3. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, Г. Борисов, Р. А. Малеваная, Авт. свид. СССР № 173765; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 34.
4. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Г. В. Карпова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 88.
5. Отайосихира и др., Яп. пат. № 13625; РЖХим, 1968, 17C304П.
6. В. В. Коршак, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 526.
7. С. В. Виноградова, В. В. Коршак и др., Высокомолек. соед., **1**, 357, 1959.
8. О. В. Edg a g, E. Eller g, J. Chem. Soc., 1952, 2633.

POLYMERS FROM DI-(4-CARBOXYLPHENOXYMETHYL)-METHYLPHOSPHINE

G. Borisov, Kh. Stvriev, E. N. Tsvetkov,
M. I. Kabachnik

Summary

Polyesters from (4-CH₃OOCC₆H₄OCH₂)₂P(O)CH₃ (I) and alifatic glycols have been prepared. The polyesters show good adhesion to glass and metal and selfextinguishing behavior. The polyester from I and ethyleneglycole and the copolymers containing terephthalate units are more thermostable than polyethyleneterephthalate.