

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Zilkha, Y. Katz, J. Polymer Sci., **62**, 173, 153, 1962.
2. A. Ottolenghi, A. Zilkha, J. Polymer Sci., **A1**, 687, 1963.
3. B.-A. Feit, D. Mirelman, Y. Katz, A. Zilkha, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2475, 1965.
4. Р. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 146.
5. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, Grignard reactions of nonmetallic substances, N. Y., 1954, стр. 870.
6. E. A. Evans, J. Chem. Soc., 1956, 4691.
7. См. [4], стр. 347.
8. С. Камалов, А. А. Коротков, В. Н. Красулина, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1966, № 6, 9.

УДК 541.64:678.745

### ПОЛИСУЛЬФОНЫ ДИАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛФЕНИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

*И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, И. Ф. Габитова,  
А. В. Дюльдева, Л. А. Файзуллина*

Ранее синтезированы фосфорсодержащие полисульфоны взаимодействием двуокиси серы с диаллиловыми эфирами алкилфосфоновых кислот [1], триаллилфосфатом [2] и диалкиловыми эфирами алкиленфосфоновых кислот [3].

В то время как реакция диаллиловых эфиров алкилфосфоновых кислот с двуокисью серы исследована достаточно обстоятельно [4], соответствующая реакция диаллиловых эфиров арилфосфорных кислот была неизвестна.

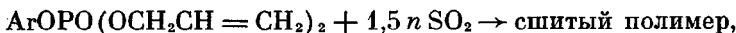
Нами изучена реакция образования полисульфонов диаллиловых эфиров замещенных фенилфосфорных кислот (ДАФФ). Синтез и очистка исходных ДАФФ осуществлены по методу [5]. Характеристики исходных продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диаллиловые эфиры метилфенилфосфорных кислот

ДАФФ	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_d$		Выход, %
				найдено	вычислено	
I	151/2	1,4990	1,1437	65,15	65,07	55
II	130/0,2	1,5110	1,1226	70,23	69,69	50
III	127/0,1	1,4968	1,1165	70,28	69,69	21
IV	126/0,09	1,4970	1,1222	69,96	69,69	56

При взаимодействии ДАФФ с двуокисью серы в условиях, аналогичных ранее описанным [1, 6], образуются фосфорсодержащие полисульфоны по следующей схеме:



где  $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$  (I);  $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (II);  $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (III) и  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (IV).

Полисульфоны ДАФФ представляют собой белые порошки, нерастворимые во многих органических растворителях, плавящиеся с разложением, что свидетельствует об их сетчатой структуре.

Выход и результаты анализа полученных полисульфонов приведены в табл. 2.

Из данных элементарного анализа следует, что синтезированные полимеры содержат звенья исходных мономеров в соотношении 1,5 : 1 (двуокись серы : ДАФФ). Следовательно, около 25% аллильных групп не взаимодействует с двуокисью серы. Полисульфоны содержат определенное количество свободных двойных связей, что было установлено по обесцвечиванию бромной воды.

Ранее неоднократно отмечалось существование предельной темпе-

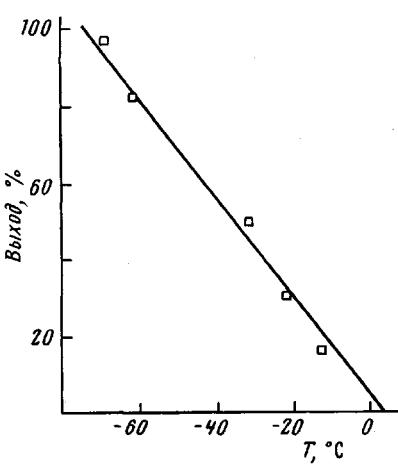


Рис. 1. Зависимость выхода полисульфона диаллилового эфира *m*-метилфенилфосфорной кислоты от температуры реакции

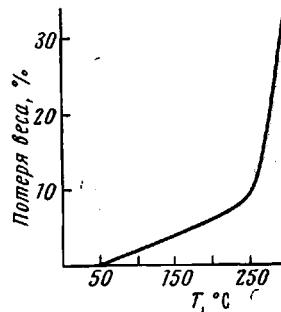


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая полисульфона диаллилового эфира *m*-метилфенилфосфорной кислоты

ратуры, выше которой образование полисульфонов не происходит [1, 4, 6], причем было показано, что величина этой температуры зависит в основном от строения фосфорорганического мономера [1, 4]. Поэтому представлялось интересным изучение влияния заместителя в ароматическом ядре ДАФФ

Таблица 2  
Полисульфоны диаллиловых эфиров метилфенилфосфорных кислот

Полисульфон на основе мономера	Найдено, %		Вычислено, %		Выход, %
	P	S	P	S	
I	9,54	12,87	8,87	13,71	61
	9,84	12,55			
II	8,24	13,04	8,52	13,19	75
	7,80	12,97			
III	7,95	13,48	8,52	13,19	83
	7,66	13,62			
IV	8,24	13,84	8,52	13,19	85
	7,37	14,30			

на величину предельной температуры. На рис. 1 приведена типичная кривая зависимости выхода полисульфона III от температуры реакции. Подобная прямолинейная зависимость отмечается и для полисульфонов I, II и IV. Высокие выходы полисульфонов наблюдаются при температуре ниже 0°. Найдены следующие значения предельной температуры:

Полисульфон	I	II	III	IV
Предельная температура, °C	25—30	15—20	5—10	15—20

Из приведенных данных видно, что наличие метильной группы в ароматическом ядре ДАФФ несколько уменьшает величину предельной тем-

пературы. Такое явление объясняется увеличением разветвленности исходного ДАФФ; это явление уже было отмечено ранее для фосфорсодержащих полисульфонов [4] и полисульфонов на основе олефинов [7].

Термостойкость полученных полисульфонов определяли термогравиметрическим методом.

Кривые ТГА, полученные в одних и тех же условиях, практически сливаются, поэтому на рис. 2 представлена одна из них. Как видно, наличие метильной группы в фенильном ядре ДАФФ в различных положениях на термическую стойкость полисульфонов не влияет.

При 65—140° выделяется незначительное количество ацетона, применимого при очистке полисульфона, что указывает лишь на досушку последнего. В пределах 140—200° выделяется небольшое количество двуокиси серы, а начиная с 200° наблюдается интенсивное выделение ее и незначительное выделение окиси углерода. При 250° потеря веса полисульфона составляет около 35 %. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению в остатке значительного количества пятоокиси фосфора. Состав выделяющихся газов изучали с помощью газоанализатора УГ-2. Одновременно отщепление двуокиси серы изучали по изменению интенсивности обесцвечивания спиртового раствора иода и увеличению кислотности воды в поглотительных ячейках, аналогично описанному ранее [6].

### Экспериментальная часть

**Синтез полисульфона диаллилового эфира *o*-метилфенилфосфорной кислоты.** В трехгорную колбу, снабженную термометром, барботером и капельной воронкой вносили 30 г толуола. Колбу помещали в сосуд Дьюара и при —60° пропускали двуокись серы до полного насыщения. Через капельную воронку постепенно вводили охлажденную до температуры реакции смесь 10,72 г диаллилового эфира *o*-метилфенилфосфорной кислоты и 0,4 г гидроперекиси изопропилбензола. Выделявшийся обильный белый осадок подвергали фильтрации, промывке толуолом, экстракции ацетоном в аппарате Сокслета и сушке в вакууме при 30° до постоянного веса. Выход 12,0 г (75 % от теоретич.).

Остальные полисульфоны получены аналогично вышеописанному. Термогравиметрические кривые получены на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей в атмосфере гелия; навеска полисульфона 180 мг, средняя скорость подъема температуры 5 град/мин.

Состав продуктов деструкции определяли газоанализатором УГ-2, который периодически подключали к выходному отверстию печи в нужном диапазоне температур.

### Выводы

1. Изучена реакция двуокиси серы с диаллиловыми эфирами метилфенилфосфорных кислот; получены полисульфоны сетчатого строения, элементарное звено которых состоит из компонентов исходной смеси в соотношении 1,5:1 ( $\text{SO}_2$ :фосфорорганический мономер).

2. По данным термогравиметрического анализа в атмосфере гелия интенсивное разложение синтезированных полисульфонов с выделением  $\text{SO}_2$  начинается при 200°.

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

Поступила в редакцию  
22 XII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, А. А. Гусев, Высокомолек. соед., А9, 1440, 1967.
2. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, Труды Казанского хим. технологич. ин-та им. С. М. Кирова, 1967, № 36, 391.
3. То же, стр. 397.
4. И. Н. Файзуллин. Диссертация, 1966.
5. И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, Д. И. Набиева, Пласт. массы, 1969, № 7, 31.
6. И. Н. Файзуллин, Э. М. Шагиахметов, Высокомолек. соед., Б11, 596, 1969.
7. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкнс, П. Оквон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.