

4. С. Тосиуюки, И. Масахиро, М. Сигэру, А. Нобуюки, Японск. пат., 15995, 1968; Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1969, № 11, 9.
5. Р. М. Гитина, Г. И. Браз, . П. Базов, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 1535, 1966.
6. С. Тосиуюки, И. Масахиро, А. Нобуюки, Японск. пат., 15994, 1968; Экспресс-информация, Термостойкие пластики, 1969, № 11, 7.
7. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
8. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынин, Высокомолек. соед., 7, 280, 1965.
9. А. И. Павлов, Диссертация, 1966.
10. Е. Н. Зильберман, К. Л. Феллер, М. Е. Сергеева, Высокомолек. соед., Б10, 44, 1968.
11. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. И. Орлова. Труды Всесоюзной научно-технической конференции, Баку, 1969, стр. 20.
12. R. Bogert, N. Beams, J. Amer. Chem. Soc., 28, 471, 1906.
13. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Ж. общ. химии, 29, 1694, 1959.
14. Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, 34, 3709, 1964.
15. S. Kawai, T. Hosono, Y. Shikimati, S. Yoneuchi, Scientific Papers Institute Physical Chemical Research, 16, 9, 1931; Chem. Zbl., 31 II, 1964, 1932.
16. H. Meerwein, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart, 1965, 295.
17. S. S. Lapporte, Пат. США, 3 200 156, 1965; Chem. Abstrs., 63, 114321, 1965.
18. G. M. Bewer, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
19. J. Meuer, M. Rohmeyer, Ber., 33, 250, 1900.
20. R. L. Shriner, R. W. Upton, J. Amer. Chem. Soc., 63, 2277, 1941.
21. Г. И. Браз, Г. В. Мясникова, А. Я. Якубович, Химия гетероциклич. соед., 1965, 147.

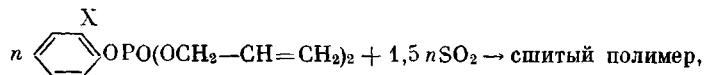
УДК 541.64 : 547.26'118

## О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ПОЛИСУЛЬФОНОВ ДИАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

*И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, И. Ф. Габитова*

Как известно, наличие атомов различных элементов и определенных групп атомов в молекуле аллиловых эфиров кислот фосфора в ряде случаев ингибируют полимеризацию. В то же время присутствие некоторых элементов придает полимерам на основе аллиловых эфиров кислот фосфора целый ряд ценных свойств [1].

Настоящая работа посвящена изучению реакции диаллиловых эфиров орто-замещенных фенилфосфорных кислот (ДАФФ) с двуокисью серы, в результате чего образуются фосфорсодержащие полисульфоны ПС



где X = H (I); CH<sub>3</sub> (II); Cl (III); NO<sub>2</sub> (IV); Br (V).

В присутствии гидроперекиси изопропилбензола и при соблюдении определенного температурного режима эта реакция протекает с высокими выходами.

Особенностью реакции образования ПС, как отмечено в [2], является наличие «предельной температуры» реакции  $T_{\text{пр}}$ , выше которой ПС не образуются. В [3] изучено влияние различных факторов на  $T_{\text{пр}}$  реакции при образовании некоторых фосфорсодержащих полисульфонов. Так как величина  $T_{\text{пр}}$  главным образом зависит от строения фосфорорганического мономера, представлялось интересным проследить влияние заместителей различной природы на величину  $T_{\text{пр}}$  при образовании полисульфонов ДАФФ.

## Экспериментальная часть

ДАФФ были синтезированы в две стадии [4]. На первой стадии взаимодействием хлорокиси фосфора и соответствующего орто-фенола получали дихлорангидриды орто-замещенных фенилфосфорных кислот. На второй стадии проводили конденсацию дихлорангидридов с аллиловым спиртом. Характеристики ДАФФ, очищенных много-кратной перегонкой, приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Диаллиловые эфиры орто-замещенных фенилфосфорных кислот

ДАФФ	T <sub>кип.</sub> , °C/mm	n <sub>d</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	M <sub>R</sub> <sub>D</sub> <sup>*</sup>	Содержание P*, %	Выход, %
I	151/2	1,4990	1,1430	65,15 65,07	12,10 12,20	55
II	130/0,2	1,5110	1,4226	70,23 69,69	11,48 11,56	50
III	149/0,2	1,4980	1,2067	70,10 69,94	10,80 10,74	20
IV	139/0,06	1,4955	1,2526	69,97 70,63	25,47 ** 25,83	23
V	122/0,15	1,5200	1,3867	73,00 72,84	9,86 9,31	35

\* Числитель — найдено; знаменатель — вычислено. \*\* Содержание азота.

Полисульфоны ДАФФ были синтезированы при соблюдении условий, необходимых для синтеза фосфорсодержащих полисульфонов [3, 5]. В трехгорлую колбу, снаженную термометром, барботером и капельной воронкой для введения смеси ДАФФ и гидроперекиси изопропилбензола (ГИПБ), вливают 90 г толуола. Колбу помещают в сосуд Дьюара и при температуре, необходимой для проведения реакции, пропускают двуокись серы до полного насыщения толуола. Через капельную воронку вводят охлажденную до температуры реакции смесь 0,02 молей ДАФФ и 5% ГИПБ от веса ДАФФ в 30 г толуола. Процесс полимеризации ведут в течение 30 мин. при непрерывном пропускании двуокиси серы и постоянной температуре. Содержимое колбы отфильтровывают, подвергают экстрагированию ацетоном в аппарате Сокслета и затем сушат до постоянного веса. Синтезированные полисульфоны представляют собой бе-

Таблица 2  
Полисульфоны диаллиловых эфиров орто-замещенных фенилфосфорных кислот

Исходный ДАФФ	T. пл., °C	Содержание P, %		Содержание S, %		Выход, %
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	
I	135—140	9,54 9,84	8,85	12,87 12,55	13,7	61
II	125—130	8,24 7,80	8,55	13,04 12,97	13,2	75
III	160—165	7,80 7,66	8,05	11,50 11,40	12,5	61
IV	167—170	6,60 6,45	7,85	11,50 11,21	12,1	65
V	155—160	7,26 7,34	7,25	10,17 10,03	11,2	61

лого или сероватого цвета порошки, не растворяющиеся во многих органических растворителях. Некоторые характеристики ПС, полученных при  $-40^\circ$ , приведены в табл. 2.

Результаты элементарного анализа показывают, что исходные мономеры в ПС находятся в соотношении 1 : 1,5 (ДАФФ :  $\text{SO}_2$ ). ПС содержат некоторое количество аллильных групп, что подтверждается быстрым обесцвечиванием бромной воды в их присутствии.

Термогравиметрические кривые полисульфонов ДАФФ получены на дериватографе системы Paulik — Paulik — Erdey; навески ПС — 180 мг, нагревание проводили в атмосфере гелия; средняя скорость нагревания образцов — 5 град/мин. В качестве инертного вещества использовали окись алюминия, чувствительность по ТГ — 200 мг. Состав продуктов деструкции определяли газоанализатором УГ-2, который периодически подключали к выходному отверстию печи в нужном диапазоне температур. Одновременно отщепление двуокиси серы изучали по изменению кислотности водя в поглотительных ячейках по методике [6].

### Результаты и их обсуждение

На основании данных рис. 1 по методу [7] были определены значения  $T_{\text{пр}}$ : I — 25—30, II — 20—25, III — 15—20, IV — 15—20 и V — 0—5°.

Как видно, наличие различных заместителей в орто-положении в исходных ДАФФ оказывает определенное влияние на величину  $T_{\text{пр}}$ . По увеличению предельной температуры реакции заместители можно расположить в следующий ряд:  $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{Cl}, \text{NO}_2 > \text{Br}$ . Подобную зависимость

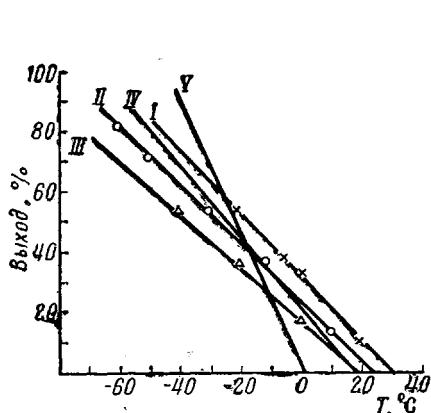


Рис. 1. Зависимость выхода полисульфонов I—V от температуры реакции

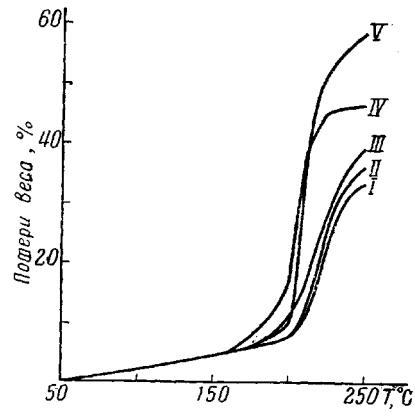
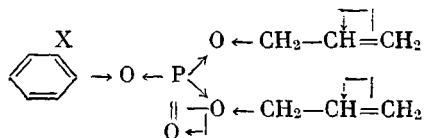


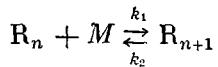
Рис. 2. Термогравиметрические кривые полисульфонов I—V

$T_{\text{пр}}$  от природы заместителя объясняется индукционным влиянием его на двойную связь не представляется возможным. Распределение зарядов в молекуле ДАФФ можно представить следующим образом:



При указанном распределении зарядов индукционный эффект затухает вдоль цепи простых связей. В таком случае зависимость  $T_{\text{пр}}$  от природы заместителя, вероятно, можно объяснить его влиянием на конфигурацию молекулы ДАФФ, что в процессе полимеризации приводит к образованию радикалов, стабильных при различных температурах.

В [7—9] показано, что наличие  $T_{\text{пр}}$  при образовании полиолефинсультонов связано с обратимостью реакций роста цепи и отрыва мономера от цепи



Если  $k_1 = k_2$ , то реакция полимеризации не происходит. Температура, при которой достигается равенство этих констант, соответствует  $T_{\text{пр}}$  и обуславливается стабильностью образующихся радикалов.

В случае олефинов углеводородные радикалы по их стабильности в зависимости от длины и разветвленности боковой цепи олефина можно расположить в том порядке, который установлен при высокотемпературной термической деполимеризации полимеров [10]. Аналогичная закономерность, вероятно, характерна и для ПС на основе ДАФФ. Изучение термической стойкости полисульфонов ДАФФ подтверждает сказанное выше (рис. 2). При 200—250° происходит наиболее интенсивная потеря веса ПС. Качественный анализ газов, выделяющихся при 200° и выше показал, что они в основном содержат двуокись серы; следовательно, в данном случае идет процесс деполимеризации с разрывом связи сера — углерод. В зависимости от природы заместителя деполимеризация полисульфонов ДАФФ идет с различной скоростью. По увеличению скорости деполимеризации ПС заместители в них можно расположить в следующий ряд:  $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{Br}$ . Этот ряд, как видно, аналогичен ряду, полученному при изучении  $T_{\text{пр}}$  реакции образования ПС.

Изследование термической стойкости ПС показало, что они термостойки до 140—150°. Потеря веса до начала интенсивного разложения составляет около 6—10%. При нагревании до 250° потери веса достигают 35—50%. При нагревании ПС до 200° природа заместителя практически не влияет на их термическую стойкость. Исключение составляет ПС, содержащий нитрогруппу. Очевидно, это связано со специфическим свойством нитрогруппы в ряде случаев вызывать автокатализический распад [11]. При 200—250° наиболее интенсивная потеря веса происходит у бромсодержащего ПС. В рассмотренных нами случаях метильная группа и атом хлора в орто-положении по сравнению с незамещенным ДАФФ на термическую стойкость ПС значительного влияния не оказывает. Атом брома вызывает интенсивный распад ПС при 200—250°, а нитрогруппа — при 150° и выше.

### Выводы

1. Взаимодействием диаллиловых эфиров орто-замещенных фенилфосфорных кислот с двуокисью серы получены фосфорсодержащие полисульфоны.
2. Изучено влияние температуры реакции на выход полисульфонов. Найдены предельные значения температур, при которых образования полисульфонов не происходит; на величину этой температуры значительное влияние оказывает природа заместителя в ароматическом ядре.
3. Исследована термическая стойкость синтезированных полисульфонов.

Поступила в редакцию  
23 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
2. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженикинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. Изд-во иностр. лит., 1961.
3. И. Н. Файзуллин, Диссертация, 1966.
4. И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, Д. И. Набиева, Пласт. массы, 1969, № 7, 31.
5. И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, Д. А. Файзуллина. Высокомолек. соед., А12, 430, 1970.
6. И. Н. Файзуллин, Э. М. Шагиахметов, Высокомолек. соед., Б11, 596, 1969.
7. F. S. Dainton, K. I. Ivin, Nature, 162, 705, 1948.
8. F. S. Dainton, K. I. Ivin, Frans. Faraday Soc., 46, 331, 373, 382, 1950.
9. F. S. Dainton, K. I. Ivin, Frac. Roy. Soc., A212, 96, 1952.
10. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, изд-во «Наука», 1969.