

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 11

УДК 541.64:547.379

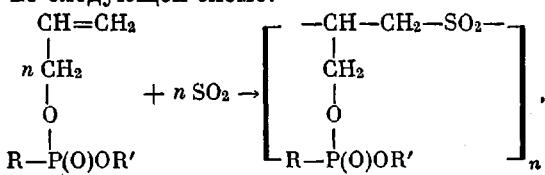
ПОЛИСУЛЬФОНЫ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

**Файзуллин И. Н., Максудова Т. М., Шагиахметов Э. М.,
Набиева Д. И.**

Взаимодействием двуокиси серы с аллилалкилметилфосфонатами и аллиларил- β -хлорэтилфосфонатами получены фосфорсодержащие полисульфоны. Определены величины предельных температур реакции. Изучено влияние строения аллиловых эфиров кислот фосфора на температуру реакции образования полисульфонов. Показано, что разветвление молекулы исходного мономера приводит к снижению значения предельной температуры. Замечено отклонение от этой закономерности для аллилариловых эфиров хлоралкилфосфоновых кислот. Найдено, что изменение положения заместителя в ароматическом цикле не оказывает существенного влияния на значение предельной температуры.

Образование полисульфонов (ПС) при взаимодействии двуокиси серы с непредельными органическими [1] и фосфорорганическими [2–6] соединениями происходит только при соблюдении определенного температурного режима. От температуры реакции, как отмечено в [3–6], в значительной степени зависят выходы и свойства ПС. Образование ПС характеризуется предельной температурой реакции $T_{\text{пр}}$, значения которой в основном обусловлены строением фосфорорганического мономера (ФМ).

В настоящей работе изучена реакция двуокиси серы с аллилалкиловыми эфирами метилфосфоновой кислоты, с аллилариловыми эфирами β -хлорэтилфосфоновой кислоты, в результате которой образуются фосфорсодержащие ПС по следующей схеме:



где $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ или $\text{R}=\text{ClCH}_2\text{CH}_2$; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$, o -, m -, $n\text{-C}_6\text{H}_4$, $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $n\text{-BrC}_6\text{H}_4$.

Строение синтезированных ПС подтверждается данными элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопии. ИК-спектры ПС, полученных при -60° , содержат полосы поглощения, характерные для групп SO_2 (1145 и 1330 см^{-1}) и P=O (1250 см^{-1}).

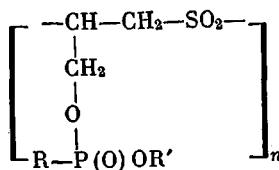
Данные, полученные в настоящей работе и опубликованные ранее [2–6], позволяют сделать более общие выводы о влиянии строения ФМ на процесс образования и свойства ПС.

На величину $T_{\text{пр}}$ существенное влияние оказывает строение отдельных радикалов, входящих в молекулу ФМ, а также наличие и характер заместителей в них.

Из табл. 2 следует, что увеличение алифатического радикала, связанного с атомом фосфора непосредственно или через кислород, приводит к уменьшению $T_{\text{пр}}$. Следовательно, для ФМ соблюдается общая с олефинами закономерность влияния строения непредельного сомономера на зна-

Таблица 1.

Характеристики полисульфонов смешанных эфиров алкилфосфоновых кислот



Обозна- чение ПС	R	R'	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	P, %		S, %		Выход, %
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
I	CH ₃	C ₂ H ₅	85—87	13,06	13,62	14,12	14,03	96
II	CH ₃	n-C ₃ H ₇	92—94	12,66	12,81	13,50	13,22	94
III	CH ₃	n-C ₄ H ₉	95—97	12,37	12,22	12,57	12,50	73
IV	CICH ₂ CH ₂	C ₆ H ₅	65—67	8,64	9,55	10,37	9,86	78
V	CICH ₂ CH ₂	o-ClC ₆ H ₄	85—87	7,97	8,64	8,97	8,91	87
VI	CICH ₂ CH ₂	μ-ClC ₆ H ₄	78—83	8,07	8,64	8,93	8,91	70
VII	CICH ₂ CH ₂	n-ClC ₆ H ₄	85—87	7,97	8,64	9,38	8,91	74
VIII	CICH ₂ CH ₂	n-CH ₃ C ₆ H ₄	75—76	8,18	9,19	9,52	9,40	70
IX	CICH ₂ CH ₂	n-BrC ₆ H ₄	98—100	—	7,79	8,80	7,92	68

Таблица 2

Влияние строения ФМ на величину $T_{\text{пр}} (R - P(O)(O-CH}_2-\text{CH=CH}_2)\text{OR'}$

R'	R	$T_{\text{пр.}}, ^\circ\text{C}$	R'	R	$T_{\text{пр.}}, ^\circ\text{C}$
C ₂ H ₅	CH ₃	15—20	C ₃ H ₅	CH ₂ Cl-	25—30
n-C ₃ H ₇	CH ₃	10—15	C ₃ H ₅	CH ₂ CH ₂ Cl	10—15
n-C ₄ H ₉	CH ₃	5—10	C ₆ H ₅	CH ₃	5—0
C ₃ H ₅	CH ₃	40—45	C ₆ H ₅	CH ₂ Cl	5—10
			C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ Cl	15—20

Таблица 3

Влияние заместителя в ароматическом цикле ФМ на величину $T_{\text{пр}}$
 $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OP(O)(R)OC}_3\text{H}_5$

R	X	$T_{\text{пр.}}, ^\circ\text{C}$	R	X	$T_{\text{пр.}}, ^\circ\text{C}$
OC ₃ H ₅	H	23—28	CH ₂ CH ₂ Cl	H	14—19
	o-Cl	12—17		n-CH ₃	18—23
	o-Br	0—5		n-Br	10—15
	o-CH ₃	18—23		n-Cl	8—13
	μ-CH ₃	5—10		μ-Cl	15—20
	n-CH ₃	15—20		o-Cl	10—15

чение $T_{\text{пр}}$ при образовании ПС [7]. Замена алифатического или аллильного радикала на ароматический приводит к отклонению от общей закономерности (табл. 2). В этом случае с увеличением разветвленности ФМ $T_{\text{пр}}$ увеличивается. Это обусловлено, вероятно, различной стабильностью радикалов, образующихся в процессе полимеризации, что в свою очередь зависит от конфигурации молекулы ФМ.

Разветвление молекулы ФМ за счет введения в ароматический цикл заместителя приводит, как правило, к понижению $T_{\text{пр}}$ (табл. 3). Значение $T_{\text{пр}}$ в этом случае зависит от размера заместителя: чем больше он по объему, тем ниже $T_{\text{пр}}$.

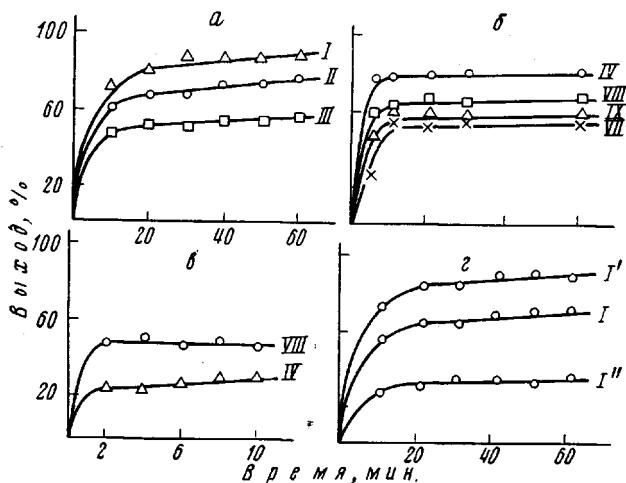


Рис. 1. Зависимость выхода ПС от продолжительности реакции при -40° (I-IV, VII-IX), -60° (I'), -20° (I'') с инициатором (гидроперекись изопропилбензола) 5 (a, b, c) и 2,5 вес.% (c)

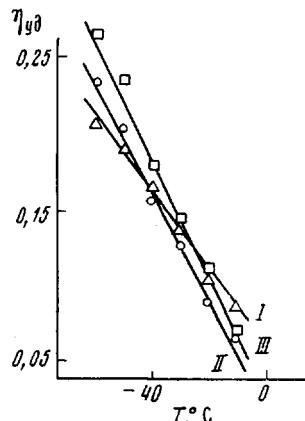


Рис. 2.

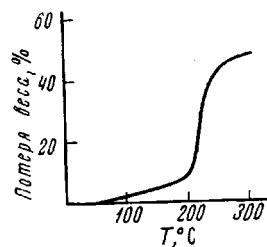


Рис. 3.

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости ПС от температуры реакции при продолжительности реакции 30 мин.

Рис. 3. Термогравиметрическая кривая ПС IV, полученного при -60° за 30 мин.

Положение заместителя в ароматическом цикле не оказывает существенного влияния на $T_{\text{пр}}$ (табл. 3).

Уменьшение числа аллильных групп в молекуле, т. е. переход от триаллилфосфата к ди- и монопроизводным, приводит к понижению $T_{\text{пр}}$.

ФМ	$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_5)_3$	$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \quad \text{O}$
$T_{\text{пр}}, ^{\circ}\text{C}$	55-60	40-45	23-28	15-20	10-15

Строение ФМ оказывает некоторое влияние и на выход ПС. В ряду ПС на основе аллилалкилметилфосфонатов с увеличением количества метиленовых групп в алкильном радикале, а также в случае ПС аллиларил- β -хлорэтилфосфонатов при наличии хлора и брома в ароматическом цикле выход полимера уменьшается (рис. 1, a, b).

Процесс образования ПС вначале протекает с большой скоростью; максимальный выход достигается за 10-20 мин. Индукционный период,

характерный для radicalных процессов, при образовании ПС не наблюдается (рис. 1, в). Строение ФМ на характер протекания процесса значительного влияния не оказывает.

Температура реакции влияет как на скорость образования ПС, так и на его молекулярный вес. Повышение температуры снижает скорость реакции (рис. 1, г), при этом характер протекания процесса идентичен для всех исследуемых температур.

Молекулярные веса ПС (по вязкости) изменяются обратно пропорционально росту температуры реакции (рис. 2). При температуре, близкой к $T_{\text{пп}}$, образуются ПС низкого молекулярного веса.

Термостойкость ПС оценивали по данным ТГА (рис. 3). Исследуемые ПС близки между собой по термостойкости и выдерживают нагревание без заметного разложения до 175–200°. Потери веса при этом составляют 8–9%. Дальнейшее повышение температуры вызывает интенсивное разложение ПС, и при 300° потери веса составляют 50–60%.

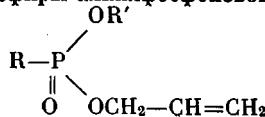
Основным газообразным продуктом деструкции является двуокись серы.

Экспериментальная часть

Исходные аллилалкиловые и аллилариловые эфиры синтезировали в две стадии [8]. Сначала взаимодействием дихлорангидрида алкилфосфоновой кислоты с соответствующим спиртом получали хлорангидридоэфиры алкилфосфоновых кислот, а затем проводили их конденсацию с аллиловым спиртом. Характеристики ФМ, очищенных многократной перегонкой, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Аллиловые эфиры алкилфосфоновой кислоты



R	R'	$T_{\text{кип.}}$ °C/тор	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		P, %		Выход, %
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH_3	C_2H_5	49,5–51/1–2	1,4330	1,0598	40,22	40,31	18,51	18,89	54
	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	66–67/2	1,4407	1,0460	44,91	44,93	17,50	17,41	50
	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	79–81/0,2	1,4390	1,0269	49,51	49,54	16,32	16,14	40
ClCH_2CH_2	C_6H_5	150/0,06	1,5173	1,2149	64,45	64,66	11,53	11,90	58
	$o\text{-ClC}_6\text{H}_4$	152–155/0,06	1,5285	1,2933	69,91	69,53	10,35	10,50	59
	$m\text{-ClC}_6\text{H}_4$	145–148/0,08	1,5048	1,2513	69,56	69,53	10,04	10,50	39
	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	158/0,06	1,5268	1,3304	68,79	69,53	10,45	10,50	46
	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	144/0,02	1,5090	1,1836	69,11	69,28	11,13	11,20	41
	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4$	147/0,07	1,5190	1,4283	72,21	72,43	9,84	9,11	18

ПС синтезировали аналогично [3]. При получении ПС аллилалкилметилфосфонатов в качестве растворителя применяли диэтиловый эфир, а в случае ПС аллиларил- β -хлорэтилфосфонатов – толуол. Очистку конечных продуктов осуществляли многократной промывкой соответствующим растворителем.

ПС растворимы в ДМСО, ТГФ. ПС, не содержащие ароматического ядра, кроме этого, растворимы в ДМФА, спиртах. $T_{\text{пп}}$ находили аналогично [2–6].

Удельную вязкость определяли для 2%-ных растворов ПС в ДМФА при 20° в вискозиметре Уббеледе.

Термогравиметрические кривые получены на дериватографе; навески ПС 180 мг; скорость нагревания образцов 7 град/мин. В качестве инертного вещества использовали окись алюминия. Чувствительность по ТГ 200 мг.

ИК-спектры снимали для суспензий образцов ПС в вазелиновом масле на приборе UR-20.

Поступила в редакцию
23 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 217.
2. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, А. А. Гусев, Высокомолек. соед., А9, 1440, 1967.
3. И. Н. Файзуллин, Т. М. Лазарева, Э. М. Шагиахметов, Е. В. Кузнецова, Высокомолек. соед., Б13, 9, 1971.
4. И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, И. Ф. Габитова, Высокомолек. соед., Б13, 554, 1971.
5. И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, Д. А. Файзуллина, Высокомолек. соед., А12, 430, 1970.
6. И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, И. Ф. Габитова, А. В. Дюльдева, Д. А. Файзуллина, Высокомолек. соед., Б13, 147, 1971.
7. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров. Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 83.
8. И. Н. Файзуллин, Э. М. Шагиахметов, Д. А. Файзуллина, Д. И. Набиева, Ж. общ. химии, 41, 2112, 1971.