

УДК 541.64:547.439

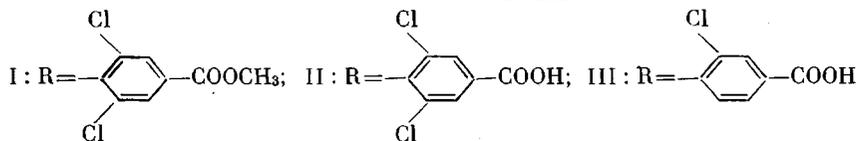
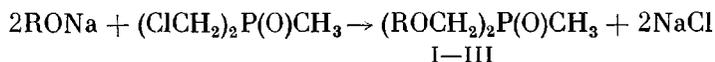
**ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ
ОКИСИ МЕТИЛ-ДИ-(*n*-КАРБОМЕТОКСИФЕНОКСИМЕТИЛ)
ФОСФИНА**

*Г. Борисов, Хр. Сивриев, Е. Н. Цветков,
М. И. Кабачник*

Ранее [1] из окиси метил-ди-(*n*-карбометоксифеноксиметил) фосфина и некоторых алифатических гликолей нами были получены сложные полиэфиры и сополиэфиры, обладающие свойством самозатухания. Известно [2—4], что степень негорючести значительно повышается при одновременном наличии в молекуле полимера фосфора и хлора. Такие полимеры могут быть получены, в частности, на основе окиси метил-ди-(хлорметил)-фосфина и эфиров хлорсодержащих *n*-оксibenзойных кислот.

Результаты и их обсуждение

Синтез мономеров осуществлен по методу [5] взаимодействием окиси метил-ди-(хлорметил)фосфина с замещенными фенолятами натрия, полученными из эфиров 3,5-ди-хлор- и 3-хлор-4-оксibenзойных кислот.



Конденсация с *орто*-замещенными фенолятами протекает в более жестких условиях по сравнению с *пара*- и *мета*-замещенными соединениями [5]. Щелочным гидролизом синтезированных эфиров были получены соответствующие кислоты II и III, причем эфир дикарбоновой кислоты III не выделяли в индивидуальном состоянии. Константы и аналитические данные полученных веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фосфорхлорсодержащие мономеры

Обозначение мономера	Выход, %	Т _{пл.} °С	Найдено, %		Вычислено, %	
			P	Cl	P	Cl
I	62	149—151	5,9	26,7	5,8	26,8
II	95	277—279	6,5	29,0	6,1	28,3
III	67	133—135	7,2	16,3	7,1	16,3

Путем переэтерификации гликолями диэфира I или путем прямой полиэтерификации этиленгликолем кислоты III получен ряд полиэфи- ров, свойства которых приведены в табл. 2. В расплавленном состоянии синтезированные полиэфиры представляют собой полупрозрачные веще- ства, после переосаждения — бесцветные или сероватые порошки. Из их расплава можно вытянуть длинные нити, а их растворы дают хорошие

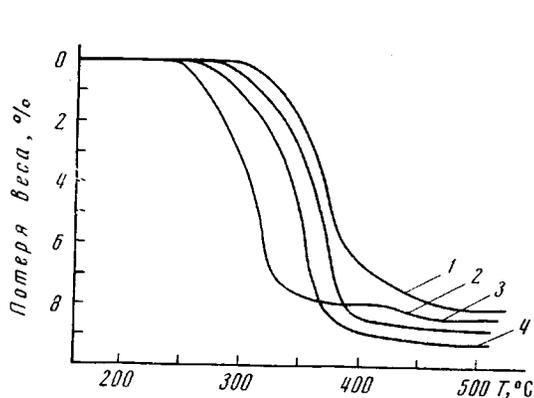


Рис. 1

Рис. 1. Термогравиметрический анализ полиэфигов, полученных на основе I и эти- ленгликоля (1); I и пропиленгликоля (2); I и диэтиленгликоля (3) и III и этилен- гликоля (4), при скорости нагрева 10 град/мин

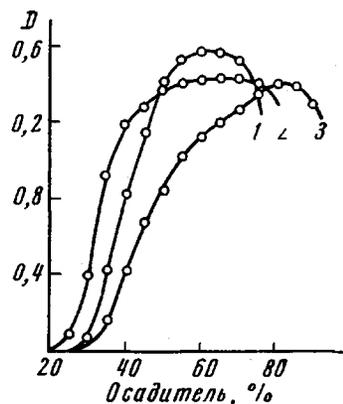


Рис. 2

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров на основе этиленгли- коля, I и диметилвых эфиров терефталевой (1) и себаценовой (2, 3) кислот. Соде- ржание I в исходной смеси: 1, 3 — 20, 2 — 10 мол. %

пленки. Температура размягчения полиэфигов убывает с увеличением количества метиленовых групп в гликоле. Полиэфиры плохо горят в пла- мени, а вне пламени сразу же гаснут.

Как видно из рис. 1, термодеструкция синтезированных полиэфигов начинается при 250–300°, а при 400° полимеры теряют 80–90% веса, после

Таблица 2
Свойства полиэфигов *

Исходные мономеры		Выход, %	T _{пл.} , °C	η _{пр.} , 0,5%-ного раствора, дл/г
гликоль	фосфор- содержащий мономер			
Этиленгликоль	I	86	124	0,14
1,2-Пропиленгли- коль	I	92	91	0,11
Диэтиленгликоль	I	93	83	0,15
Этиленгликоль	III **	95	120	0,12

* Полиэфиры растворимы в хлороформе, диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

** Полиэфир получен методом полиэтерификации.

чего кривая идет горизонтально. Более термостойким оказался полиэфир, полученный из диэфира I и этиленгликоля; он начинает деструктурировать при 300°, и при 475° процесс разложения заканчивается. У этого типа поли- меров нельзя ожидать очень высокой термостойкости из-за наличия в аро- матическом ядре больших объемных заместителей, которые нарушают плотную упаковку в полимерной цепи. Полиэфир, полученный из диэфи-

ра I и пропиленгликоля, имеет наименьшую термостойкость. Вероятно, как и было уже указано [1], это связано с наличием метильной группы у третичного углеродного атома.

Имеется сообщение о негорючем полиэтилентерефталате, полученном путем сополиконденсации с фосфорхлорсодержащим мономером. Естественно было использовать синтезированные нами мономеры для модифи-

Таблица 3

Свойства сополиэфиров на основе I

Диметилловые эфиры кислот	Содержание диэфира I в смеси, мол. %	Выход %	T _{пр.} °C	η _{пр.} д.л./г	Растворимость *		
					хлороформ	ДМФА	ДМСО
Терефталевой	10	90	203	0,37 **	++	++	++
То же	20	97	107	0,21	+	+	++
Себадиновой	10	94	—	0,41	+	++	++
То же	20	96	—	0,38	+	++	++

* + — при 20°; ++ — при нагревании; ДМФА — диметилформамид, ДМСО — диметилсульфоксид.

** В смеси фенола и тетраэторэтана (3 : 2).

кации свойств некоторых полимеров. Хорошая негорючесть синтезированных полиэфиров позволяет ожидать, что небольшими добавками этих мономеров можно добиться нужного эффекта.

Были получены сополимеры из диэфира I, этиленгликоля и диметилтерефталата из диэфира I, этиленгликоля и диметилсебадината. Сополиэфиры с диметилтерефталатом представляют собой бесцветные или сероватые порошки, а сополиэфиры с диметилсебадинатом — смолообразные продукты с низкой температурой плавления. Молярные соотношения исходных компонентов и некоторые результаты исследования сополимеров приведены в табл. 3.

Для более полной идентификации полученные сополимеры были исследованы с помощью турбидиметрического титрования. В качестве растворителя и осадителя использовали хлороформ и петролейный эфир. Характер кривых показывает, что во всех случаях получены сополимеры, а не смесь гомополимеров (рис. 2).

Термогравиметрический анализ сополимеров показывает, что с увеличением содержания фосфора термостойкость растет. Как видно из рис. 3, в интервале 275—425° потеря веса составляет почти 80 вес. %.

В ИК-спектрах полученных гомо- и сополиэфиров наблюдаются полосы поглощения, характерные для групп: P=O (1150 см⁻¹); P—CH₃ (1300—1250 см⁻¹); 1,3,4,5-замещенных бензольных ядер (850—750 см⁻¹); карбонильной группы ароматических эфиров (1730—1715 см⁻¹).

Сополимеры на основе полиэтилентерефталата и полиэтилентерефталата, полученные сополиконденсацией с участием сравнительно малых добавок фосфорхлорсодержащего мономера, обладают свойством самозатухания. Они с трудом загораются, а вытянутые из пламени сразу же гаснут.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Окись метил-ди-(хлорметил) фосфина [7] имела т. пл. 49—50°. Метилловый эфир 3,5-дихлор-4-оксибензойной кислоты [8], т. пл. 121—122°; метилловый эфир 3-хлор-4-оксибензойной кислоты [8]; т. пл. 106—107°.

Диметилтерефталат и диметилсебадинат, синтезированные из абсолютного метанола и соответствующих кислот, имели т. пл. 141—142° и 26—27° соответственно.

Алифатические гликоли очищали фракционной перегонкой: этиленгликоль — т. кип. 197°, n_D^{20} 1,4315; диэтиленгликоль — т. кип. 245°, n_D^{20} 1,4470; пропиленгликоль — т. кип. 189°, n_D^{20} 1,4324.

Окись метил-ди-(2,6-дихлор-4-карбокситеноксиметил)фосфина (I) получали следующим образом. Смесь 9,9 г (0,045 моля) метилового эфира 3,5-дихлор-4-оксибензойной кислоты и раствора метилата натрия (из 1,0 г натрия и 35 мл метанола) кипятили 1,5 часа и затем нагревали 25 час. при 150° в автоклаве с 3,2 г (0,02 моля) окиси метил-ди-(хлорметил)фосфина. Осадок отделили, фильтрат кипятили 30 мин. с активированным углем и затем упарили в вакууме. Остаток перекристаллизовали из водного спирта.

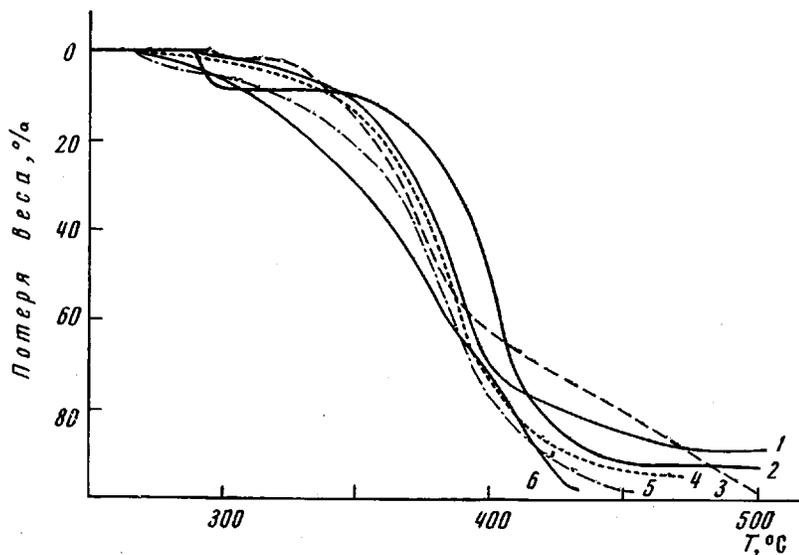


Рис. 3. Термогравиметрический анализ сополимеров на основе I и этиленгликоля при скорости нагревания 10 град/мин.

Содержание в исходной смеси (мол.%) диметилтерефталата: 1 — 80; 2 — 90; 3 — 100; диметилсебацата: 4 — 80; 5 — 90; 6 — 100

Окись метил-ди-(2,6-дихлор-4-карбокситеноксиметил)фосфина (II) получена гидролизом окиси I раствором КОН в метаноле (2 часа кипячения) и после удаления растворителя и подкисления очищена перекристаллизацией из водного спирта (табл. 1).

Окись метил-ди-(2-хлор-4-карбокситеноксиметил)фосфина (III) получена аналогично окиси I из окиси метил-ди-(хлорметил)фосфина и метилового эфира 3-хлор-4-оксибензойной кислоты (время нагревания в автоклаве сокращено до 15 час.) с последующим щелочным гидролизом образовавшегося эфира. Вещество перекристаллизовано из разбавленного спирта (табл. 1).

Получение полиэфиров. Полиэфиры получали переэтерификацией или прямой полиэтерификацией в расплаве. Смесь 0,003 моля окиси I, 0,007 моля этиленгликоля и 0,01 г ацетата цинка нагревали в атмосфере очищенного азота 6 час. при 160—170°, 2 часа при 230° и 1,5 часа при 260°/15—1,5 мм, охладили, растворили в хлороформе и пересадили петролеинным эфиром.

Сополиэфиры получали сополиконденсацией в расплаве. Смесь 0,0015 моля окиси I, 0,006 моля диметилсебацата, 0,0225 моля этиленгликоля и 0,02 г ацетата цинка нагревали в атмосфере азота 6 час. при 160—170°, 2 часа при 230°, затем 1,5 часа при 260°/15 мм и 6 час. при 260°/2—3 мм. Полученный полимер охладили и пересадили петролеинным эфиром из хлороформа.

Исследование полимеров. Вязкость определяли для 0,5%-ных растворов полимеров в хлороформе при 20°. Температуру плавления определяли под микроскопом Коффлера с нагревательным столиком. Для турбидиметрического титрования использовали 0,25%-ные растворы полимеров. Оптическую плотность измеряли на аппарате типа «ФЭК». Устойчивость к термодеструкции определяли на торзионных весах путем измерения весовых потерь полимеров в динамических условиях.

Выводы

1. Синтезированы мономеры, содержащие хлор и фосфор, из окиси метил-ди-(хлорметил)фосфина и эфиров 3,5-дихлор- и 3-хлор-4-оксибензойных кислот.

2. Из хлорфосфорсодержащих мономеров и гликолей получены сложные полиэфиры, а с добавкой диметилтерефталата или диметилсебацата — сополиэфиры, обладающие хорошо выраженным свойством самозатухания.

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

Поступила в редакцию
23 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Борисов, Хр. Сивриев, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 620, 1970.
2. A. D. Delman, *J. Macromolec. Sci.-Revs., Macromolek. Chem.*, **C3**, 281, 1969.
3. A. Heslinga, P. J. Napjus, *Пат. ФРГ* **1**, 252, 413, 1967; *Chem. Abstrs.*, **68**, 3560, 1968.
4. S. Hashimoto, J. Furukawa, *J. Soc. Organic. Synthetic. Chem. Japan*, **16**, 20, 1958.
5. Е. Н. Цветков, Г. Борисов, Хр. Сивриев, Р. А. Малеванная, М. И. Кабачник, *Ж. общ. химии*, **40**, 285, 1970.
6. L. M. McDonough, *Пат. США* **3**, 406, 224, 1968; *Chem. Abstrs.*, **70**, 12255, 1969.
7. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, *Докл. АН СССР*, **143**, 592, 1962.
8. A. Leulier, L. Pinet, *Bull. Soc. Chim. France*, **41**, 1365, 1927.

POLYESTERS BASED ON CHLORINE-CONTAINING DERIVATIVES OF METHYL-DI-(*p*-CARBOMETHOXYPHENOXYMETHYL) PHOSPHINE OXIDE

*G. Borisov, Khr. Sivriev, E. N. Tsvetkov,
M. I. Kabachnik*

Summary

The monomers containing chlorine and phosphorus have been synthesized from methyl-di-(chloromethyl)phosphine oxide and esters of 3,5-dichloro- and 3-chloro-4-hydroxybenzoic acids. On the basis of monomers obtained and glycols polyesters have been synthesized and with addition of dimethyl terephthalate or dimethyl sebacate-copolyesters with pronounced self-extinguishing properties.