

Выражаем благодарность Ю. А. Зубову за ценные советы и участие в обсуждении результатов работы.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Porod, Kolloid-Z., 124, 83, 1951.
2. G. Porod, Kolloid-Z., 125, 51, 1951.
3. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 22, 385, 1956.
4. D. Heikens, P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Polymer Sci., 35, 145, 1959.
5. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 58, 205, 1962.
6. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
7. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, Европ. Polymer J., 6, 29, 1970.
8. B. Belbeoch, A. Guinier, Makromolek. Chem., 31, 1, 1959.
9. L. Mandelkern, A. S. Posner, A. F. Diorio, D. E. Roberts, J. Appl. Phys., 32, 1509, 1961.
10. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chemie, 74, 551, 1962.

УДК 541.64:547.241

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ 2,5-ДИОКСИТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА

*И. М. Магдеев, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов,
В. А. Быльев, Э. Ф. Губанов*

Фосфорсодержащие полиарилаты отличает устойчивость к фото- и термоокислительной деструкции [1, 2]. Эти полимеры представляют потенциальный интерес для изготовления волокон, пленок, огнезащитных покрытий, самозатухающих пенопластов и всевозможных малогорючих композиций. В связи с этим нами предпринят синтез полиарилатов из 2,5-диокситрифенилфосфиноксида (ФФО), ставшего недавно вполне доступным соединением [3]. Описываемые в работе полиарилаты синтезированы с использованием хлорангидрида терефталевой кислоты и гидрохинона или пентаэритрита методом высокотемпературной поликонденсации в дифениле [4]. Этот метод позволяет достигать высоких степеней завершенности реакции при синтезе высокоплавких полимеров без их термической деструкции. Способ поликонденсации в расплаве неприемлем для получения данных фосфорсодержащих полимеров из-за высокой температуры плавления реакционной массы. В условиях межфазной поликонденсации ФФО не образует полимеров с хлорангидридом терефталевой кислоты.

В таблице приведены состав и свойства полиарилатов на основе ФФО; эти полимеры можно рассматривать как фосфорсодержащие аналоги поли-*n*-фенилентерефталатов, модифицированные дифенилфосфиноксидной группой. Введение последней в боковую цепь макромолекулы позволяет получать растворимые в *m*-крезоле и нитробензоле высокомолекулярные полимеры в отличие от нерастворимого в органических растворителях и высокоплавкого поли-*n*-фенилентерефталата.

Оптимальные условия проведения полистерификации были выбраны из работ [5, 6], а также опытным путем на основании сопоставления выхода и приведенной вязкости полимера: концентрация мономеров — 0,6 моль/л, время и температура реакции — 1,5 часа при 170° и 9–10 час. при 205–

225°. Наибольшее значение вязкости и выхода полимера имеет гомополиарилат на основе ФФО и хлорангидрида терефталевой кислоты, взятых в мольном соотношении 1 : 1. По мере уменьшения мольной доли фосфиноксида в исходной смеси вязкость понижается, что можно объяснить нарушением гомогенности реакционной смеси. Полимеры с содержанием ФФО в мономерной смеси менее 75 мол. % выпадают в осадок в процессе реакции.

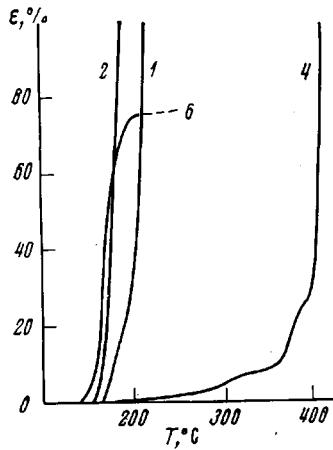


Рис. 1

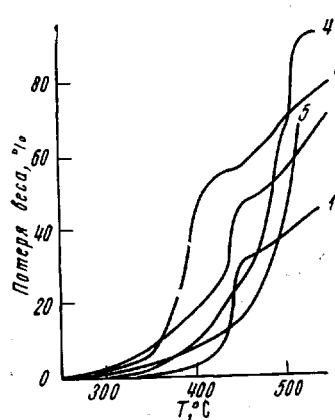


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые полиарилатов, записанные при постоянно действующей нагрузке. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

Рис. 2. Кривые динамического ТГА полииарилатов

Заслуживает внимания полимер с максимальным содержанием фосфора — гомополиарилат. Если поли-*n*-фенилентерефталат нерастворим в органических растворителях, а его температура размягчения (~500°) превышает температуру разложения [7], то гомополиарилат ФФО растворим в *m*-крезоле и нитробензоле, имеет т. размягч. ~150° (рис. 1) и высокое значение приведенной вязкости 1 %-ного раствора (2,65 дм/г). В условиях термоокислительной деструкции данный полимер более устойчив, чем поли-*n*-фенилентерефталат (рис. 2): начальное газовыделение отмечается при 340°. Это довольно высокая температура как для фосфорсодержащего полимера, так и для полииарилатов, если принять во внимание, что температура начала разложения полииарилатов на основе диана и фталевых кислот находится в пределах 300—350° [8].

Для смешанных полииарилатов различного состава на основе ФФО, гидрохинона и хлорангидрида терефталевой кислоты характерно экстремальное изменение температур размягчения и разложения с изменением ФФО в мономерной смеси. Так, например, гомополиарилат ФФО имеет более высокие значения температур размягчения и разложения, чем смешанный полимер, содержащий 75 мол. % ФФО (рис. 1 и 2).

Использование пентаэритрита в качестве сомономера в реакции полиэтерификации ФФО и хлорангидрида терефталевой кислоты позволяет получать полимеры, способные переходить при дальнейшей термообработке в неплавкое и нерастворимое состояние.

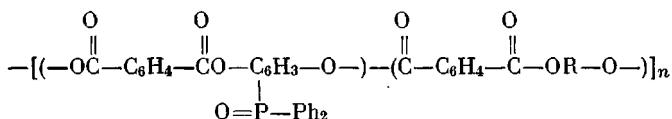
Экспериментальная часть

Исходные вещества. Хлорангидрид терефталевой кислоты очищали фракционной перегонкой с последующей перекристаллизацией из петролейного эфира; т. пл. 81—82°. Гидрохинон и пентаэритрит перекристаллизовывали из воды и тщательно высушивали; они имели т. пл. 170—171 и 263—264° соответственно.

2,5-диокситрифенилфосфиноксид синтезировали из *n*-бензохинона, дифенилхлорфосфина и воды по методике [3].

Высокотемпературную поликонденсацию в растворителе проводили, как описано в [4]. Хлорангидрид терефталевой кислоты, ФФО, гидрохинон или пентаэритрит нагревали в дифениле при перемешивании в токе азота, очищенного от кислорода. По окончании реакции содержимое колбы заливали большим количеством бензола, полимер отфильтровывали и экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета в тече-

Свойства полиарилатов



(Соотношение хлорангидрид : смесь полиоксисоединений — равномольное)

| Поли- мер, № | R | Соотношение диолов | | Выход % | $\eta_{\text{прив}}$ | Содержание <i>P</i> , % | | Растворимость в <i>m</i> -крезоле |
|--------------------|---|-----------------------|-------------|------------|----------------------|----------------------------|----------------|--------------------------------------|
| | | ФФО | поли- ол | | | найдено | вычис- лено | |
| 1 | $-n\text{C}_6\text{H}_4-$ | 1,00 | 0 | 92 | 2,65 | 7,11 | 7,48 | Растворим |
| 2 | | 0,75 | 0,25 | 88 | 2,13 | 5,45 | 5,59 | То же |
| 3 | | 0,50 | 0,50 | 93,5 | — | 4,23 | 3,97 | Растворим при нагревании |
| 4 | | 0,25 | 0,75 | 92,7 | — | 2,53 | 2,41 | Нерастворим |
| 5 | | 0 | 1,00 | 93,2 | — | — | — | То же |
| 6 | CH_2OH $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ | 0,75 | 0,25 | 80,6 | 0,83 | 5,22 | 5,67 | Растворим |
| 7 | | 0,50 | 0,50 | 78,3 | — | 4,58 | 4,72 | Набухает |
| 8 | | 0,25 | 0,75 | 79,8 | — | 2,61 | 3,20 | Нерастворим |

ние 6 час. до полного удаления следов дифенила. Далее полимер отмывали водой до исчезновения следов хлор-иона, промывали ацетоном и переосаждали из *m*-крезола в эфир с последующим длительным экстрагированием эфиром. Для полиарилатов с содержанием ФФО в исходной смеси более 50 мол. % переосаждение ввиду их нерастворимости заменяли экстракцией рядом органических растворителей.

Полимеры характеризовали по приведенной вязкости 1%-ного раствора в *m*-крезоле при 20°.

Термомеханические кривые записывали на автоматической регистрирующей установке при постоянно действующей на образец нагрузке (6,4 kN/cm^2).

Устойчивость полиарилатов к термоокислительной деструкции оценивали на дериватографе; навески образцов 50 мг нагревали в платиновой чашке со скоростью 3 град./мин.

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
30 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, Б. В. Коршак, З. Я. Фомина, Высокомолек. соед., A9, 98, 1967.
2. Н. А. Адрюса, М. М. Когон, Л. К. Прохорова, Высокомолек. соед., B13, 235, 1971.
3. И. М. Магдеев, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов, Авт. свид. 302346, 1970; Бюлл. изобретений, 1971, № 15.
4. И. М. Магдеев, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов, Авт. свид. 314773, 1970; Бюлл. изобретений, 1971, № 28.
5. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, Изд-во АН СССР, 1961.
6. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Успехи химии, 30, 421, 1961.
7. Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 637.
8. Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, А. Н. Шабадаш, Б. М. Нейман, Б. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 4, 433, 1962.