

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 5

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ
НА ОСНОВЕ ОКИСЕЙ АЦЕТОКСИМЕТИЛФОСФИНОВ*Г. Борисов, С. Г. Взегранов, Е. Н. Цветков,
М. И. Кабачник*

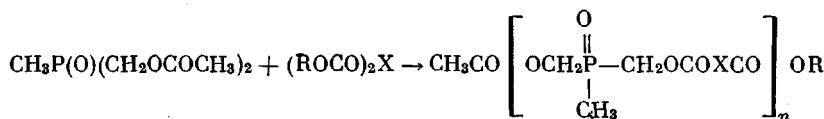
Ацидолизом окисей метилди- и три(ацетоксиметил)фосфинов, диацетата гидрохинона и 2,2-ди(*n*-ацетоксифенил)пропана или их смесей алифатическими или ароматическими дикарбоновыми кислотами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты синтезированы гомо- и смешанные полиэфиры с различным содержанием фосфора. Показано, что при содержании фосфора 1,5% полимеры обладают пониженной горючностью, а при 2—3% — хорошо выраженным свойством самозатухания. Исследованы некоторые свойства полиэфиров (вязкость, растворимость, термоустойчивость).

Для получения линейных полимеров (полиэфиров, полiamидов) с фосфоруглеродными связями в главной цепи используют соответствующие фосфорорганические бифункциональные соединения, которые обычными методами поликонденсации превращают в полимеры. Так, на основе окисей алкил(арил)ди(*n*-карбоксифенил)фосфинов и их производных поликонденсацией с гликолями и диаминами был получен ряд полиэфиров и полiamидов [1—3]. Для синтеза полиэфиров была также использована окись метилди(*n*-карбометоксиленоксиметил)фосфина [4—6]. Ряд полиэфиров получен [7—13] из оксиалкильных (в основном из оксиметильных) соединений фосфора и дикарбоновых кислот или их производных (эфиров, ангидридов, хлорангидридов).

Недостатком последнего способа является трудность очистки исходных оксиметильных соединений фосфора. В связи с этим более перспективным представляется использование вместо оксиметильных соответствующих ацетоксиметильных соединений пятивалентного фосфора, которые легко очищаются перегонкой в вакууме.

Ацидолиз сложных эфиров как метод синтеза полимеров уже применялся для получения полиарилатов [14—18], то же относится и к обменной реакции между двумя сложными эфирами [15].

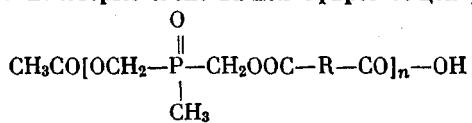
Для синтеза фосфорсодержащих полиэфиров и сополиэфиров методом переацилирования нами были использованы [19] окиси метилди(ацетоксиметил)фосфина (I) и три(ацетоксиметил)фосфина (II), диацетат гидрохинона (III) и 2,2-ди(*n*-ацетоксифенил)пропан (IV), а также алифатические и ароматические дикарбоновые кислоты или их эфиры. Исходные ацетоксиметильные соединения фосфора получали из тетра(оксиметил)фосфонийхлорида [20—23]. Схема переацилирования на примере окиси метилди(ацетоксиметил)фосфина приведена ниже.



R=H, CH₃, X(CH₂)_m (*m*=4—8), *n*- и *m*-C₆H₄

Таблица 1

Выходы и некоторые свойства полиэфиров общей формулы



Полимер, №	R	Выход, %	P, % *	$\eta_{\text{пр}},$ dl/g	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
1	$(\text{CH}_2)_4$	97	12,3/13,4	0,01	—
2	$(\text{CH}_2)_5$	95	11,3/12,5	0,08	—
3	$(\text{CH}_2)_6$	97	11,9/11,8	0,10	55—58
4	$(\text{CH}_2)_7$	99	10,2/11,2	0,02	44—47
5	$(\text{CH}_2)_8$	92	10,0/10,7	0,11	62—64
6	$n\text{-C}_6\text{H}_4$	94	11,2/12,2	0,05	117—125
7	$n\text{-C}_6\text{H}_4$	74	11,9/12,2	0,03	101—108

* В числителе — найдено; в знаменателе — вычислено.

Полиэфиры насыщенных дикарбоновых и изофталевой кислот получены в расплаве ацидолизом диацетата I соответствующими кислотами. Механизм ацидолиза для общего случая дан Коршаком [24] и Лонкрини [25]. Из рекомендуемых в литературе катализаторов [15, 24] были изучены *n*-толуолсульфокислота и ацетат цинка. Оказалось, что *n*-толуолсульфокислота катализирует процесс более эффективно, чем ацетат цинка. В связи с этим полиэфиры 1—6 (табл. 1) синтезированы с использованием в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты.

Полиэфир терефталевой кислоты получен из I и диметилтерефталата в присутствии метилата натрия, который, согласно данным [26], катализирует эфиролиз и при температурах ниже 100°.

Полиэфиры 1—5, полученные из алифатических дикарбоновых кислот (табл. 1), представляют собой прозрачные светло-коричневые твердые или весьма вязкие продукты. После длительного хранения в полиэфирах кислот с 6—8 метиленовыми звеньями в поляризованном свете наблюдались хорошо оформленные сферолиты. С увеличением числа метиленовых звеньев температура плавления полиэфира повышается.

Полиэфиры терефталевой и изофталевой кислот представляют собой твердые хрупкие смелообразные продукты с более высокими температурами плавления. Из их расплавов можно вытягивать тонкие нити.

Все полиэфиры обладают хорошо выраженным свойством самозатухания. Внесенные в пламя, они загораются с трудом, а вынутые — сразу гаснут. Полиэфиры, полученные из насыщенных дикарбоновых кислот, растворяются в ДМФА, пиридине, диоксане, ацетоне, низших спиртах, хлороформе, дихлорэтане и не растворяются в ароматических и алифатических углеводородах, в серном эфире, CCl_4 . Полиэфиры терефталевой и изофталевой кислот растворяются в ДМФА, пиридине, низших спиртах, смеси фенола с тетрахлорэтаном (3:2), но не растворяются в ароматических и алифатических углеводородах, диоксане, ацетоне, серном эфире, хлороформе, дихлорэтане.

ИК-спектры полиэфиров почти идентичны спектру I. В спектрах полиэфиров насыщенных кислот 1—5 (табл. 1) полосы при 2940 — 2850 cm^{-1} , характерные для метиленовых звеньев, более интенсивны. Наблюдаются полосы поглощения, характерные для сложноэфирной связи, при 1750 — 1730 cm^{-1} , для фосфорильной группы — при 1180 cm^{-1} . Полосы гидроксильной группы, непосредственно связанной с атомом фосфора, при 2700 — 2550 cm^{-1} отсутствуют, а полоса, характерная для метильной группы, связанной с атомом фосфора (1300 cm^{-1}), перекрывается с полосой карбо-

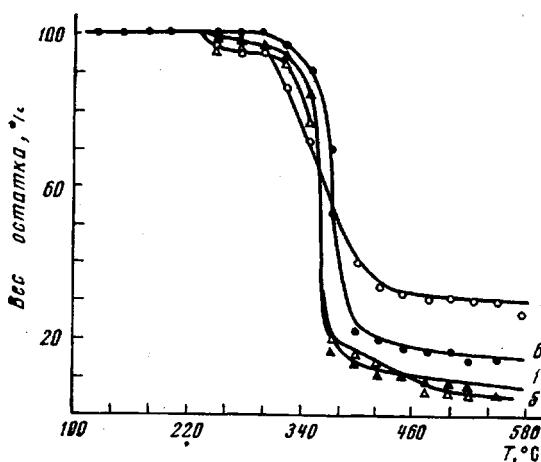


Рис. 1

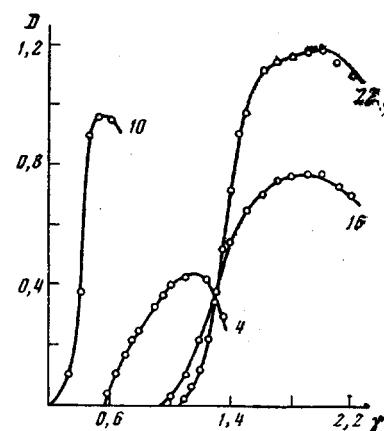


Рис. 2

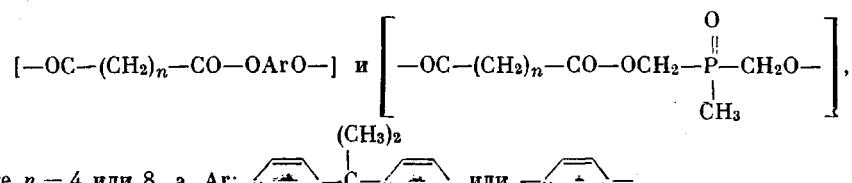
Рис. 1. Кривые ТГА полиэфиров. Цифры у кривых – номера полиэфиров в табл. 1
Рис. 2. Интегральные кривые турбидиметрического титрования смешанных полиэфиров. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых – номера полиэфиров в табл. 2

ксильной группы при $1500-1200 \text{ cm}^{-1}$. В спектрах полиэфиров терефталевой и изофталевой кислот появляется полоса поглощения, характерная для ароматического ядра при 1610 cm^{-1} .

Термостойкость полученных полиэфиров сравнительно высока (рис. 1) – все полимеры начинают разрушаться выше 300° , причем до 400° теряют $\sim 70-90\%$ веса.

Диацетат I был использован также для модификации известных полиэфиров, получаемых из адипиновой или себациновой кислот и диацетатов III и IV. Условия синтеза этих смешанных полиэфиров близки к условиям получения гомополиэфиров.

Полиэфиры являются статистическими сополимерами, включающими элементарные звенья следующего строения:



где $n = 4$ или 8 , а Ar:

Сополимеры представляют собой твердые или вязкие смелообразные продукты. Во всех случаях наблюдается закономерное изменение их свойств с изменением соотношения между диацетатами в исходной смеси. Так, например, с увеличением содержания I температура размягчения полиэфиров понижается. С понижением температуры размягчения смешанных полиэфиров увеличивается их растворимость. Так, полиэфиры 7–9 (табл. 2) не растворимы в хлороформе, тогда как полиэфиры 10, 11 и 12 растворимы. Подобное изменение свойств характерно и для других, не содержащих фосфора сополимеров [27]. Все смешанные полиэфиры растворимы в ДМФА, *m*-крезоле и не растворимы в алифатических и ароматических углеводородах, CCl_4 , серном эфире и др. Смешанные полиэфиры, синтезированные из I и III (2–4, 8–10, табл. 2), обладают волокнобразующими свойствами.

Полиэфиры, полученные из триацетата II, представляют собой твердые или эластичные каучукоподобные продукты, не растворимые в органических растворителях.

Таблица 2

**Выход и некоторые свойства смешанных полиэфиров на основе
адипиновой или себациновой кислот и смесей I с III или IV**
 *(Соединения 1—12 — сополиэфиры на основе I и III,
 13—24 — на основе I и IV)

Полимер, №	Содержание мономеров в исходной смеси, мол. %		Выход, %	Т. пл., °С	$\eta_{\text{пр}},$ $\text{дл}/\text{с}$ (0,5%-ный раствор в <i>n</i> -крезоле, 30°)	Р, %
	III	I				
Полиэфиры себациновой кислоты						
1	100	0	96	170—175	1,02	—
2	90	10	96	160—169	0,36	4,1
3	75	25	98	154—159	0,27	1,8
4	50	50	85	114—117	0,34	4,9
5	25	75	85	38—40	0,21	7,1
6	0	100	92	62—64	0,11 *	10,0
Полиэфиры адипиновой кислоты						
7	100	0	92	229—234	0,40	—
8	90	10	96	215—217	0,40	1,5
9	75	25	94	181—186	0,37	3,5
10	50	50	90	134—139	0,27	6,4
11	25	75	86	84—94	0,20	9,8
12	0	100	97	—	0,01 *	12,3
Полиэфиры себациновой кислоты						
13	100	0	92	88—98	0,46	—
14	90	10	97	64	0,23	0,6
15	75	25	96	—	0,13	1,6
16	50	50	96	—	0,23	3,9
17	25	75	96	—	0,10	6,7
18	0	100	92	62—64	0,11 *	10,0
Полиэфиры адипиновой кислоты						
19	100	0	95	86—90	0,29	—
20	90	10	96	86—94	0,36	0,8
21	75	25	96	54—58	0,16	1,6
22	50	50	86	32—41	0,11	4,0
23	25	75	85	47—56	0,17	8,3
24	0	100	97	—	0,01 *	12,3

* Вязкость определена для 0,5%-ных растворов в хлороформе при 20°.

Свойство самозатухания смешанных полиэфиров зависит от их состава. При содержании фосфора 1,5—2% (полимеры 2, 8, 15 и 21, табл. 2) они обладают пониженной горючностью. Образцы горят в пламени, удаленные — гаснут, но не сразу. Полиэфиры с содержанием фосфора более 3% зажигаются намного труднее и горят только в пламени: после вынесения из него они сразу гаснут. Необходимо отметить, что с увеличением содержания фосфора увеличивается и время, по истечении которого загорается внесенная в пламя проба полиэфира. Из всего этого можно сделать вывод, что минимальное количество фосфора, обеспечивающее пониженную горючность этих полиэфиров, составляет ~1,5%, а хорошо выраженное свойство самозатухания — 2—3%.

Строение смешанных полиэфиров доказано турбидиметрическим титрованием (рис. 2). Кривые титрования полиэфиров 4, 10, 16 и 22 (табл. 2) показывают, что они представляют собой смешанные полиэфиры, а не смесь гомополиэфиров.

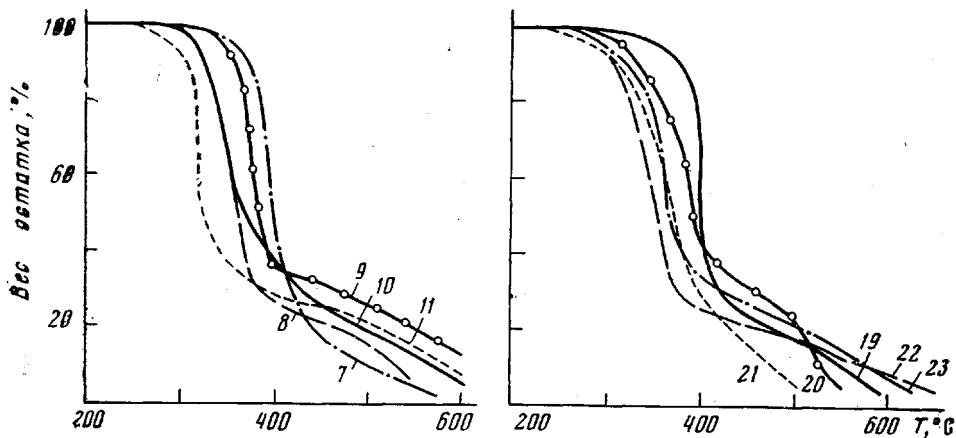


Рис. 3

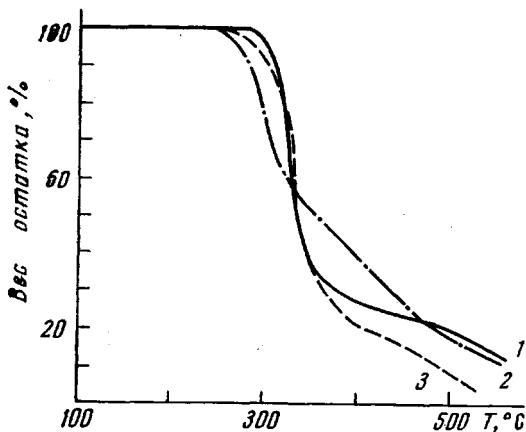


Рис. 4

Рис. 3. Кривые ТГА смешанных полиэфиров

Рис. 4. Кривые ТГА полиэфиров на основе II:

1 — полиэфир изофтальевой кислоты; 2 — смешанный полиэфир на основе себациновой кислоты с II и III; 3 — полиэфир себациновой кислоты

ИК-спектры смешанных полиэфиров почти идентичны спектрам диацетата I и описанных выше алифатических гомополиэфиров с той лишь разницей, что в спектрах появляется новая полоса при $1515-1490\text{ cm}^{-1}$, характерная для замещенных ароматических ядер.

Все полиэфиры начинают разлагаться около 300° (рис. 3, 4). Замечается незначительное понижение термоустойчивости с увеличением содержания остатков I.

Дикарбоновые кислоты перекристаллизовывали из воды и высушивали в вакууме. Т. пл.: адипиновая $152-153^\circ$, пимелиновая 105° (из бензола), пробковая $143-144^\circ$, азелайнновая $105-106,5^\circ$, себациновая $133,5-134^\circ$, изофтальевая $335-340^\circ$. Диметилтерефталат перекристаллизовывали из спирта; т. пл. $141,5-142^\circ$.

I и II получали по описанным ранее методам [20-23]. Для I — т. кип. $170-171/5\text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4680$; для II — т. пл. $67-68^\circ$ (из CCl_4). Вещества III (т. пл. $122-123^\circ$) и IV (т. пл. $93-94^\circ$) получали по методикам [28, 29].

Полиэфиры насыщенных дикарбоновых кислот. Эквимольную смесь диацетата I с дикарбоновой кислотой и *n*-толуолсульфокислотой (моногидрат) в количестве 0,3% от веса реагентов нагревали при $200-230^\circ$ в токе азота. После отгонки 80-85% уксусной кислоты (20-30 час.) реакционную смесь нагревали 5 час. при той же температуре в вакууме $10-15\text{ tor}$ и 5-7 час. при остаточном давлении $0,5-2,0\text{ tor}$. По охлаждении полученный полиэфир растворяли в хлороформе и осаждали петролейным или серным эфирем.

Полиэфир изофтальевой кислоты получали аналогичным образом при $250-260^\circ$, но продолжительность соответствующих периодов нагревания — 5 час., 4 часа и 60 мин. Полиэфир очищали переосаждением из ДМФА бензолом.

Полиэфир терефталевой кислоты. Смесь диацетата I, диметилтерефталата (использовали 7%-ный избыток по сравнению с эквимольным количеством) и метилата натрия, введенного в реакционную смесь в виде насыщенного раствора в метиловом спирте в количестве 0,3–0,4% веса реагентов, нагревали 3–4 часа в атмосфере азота при 240° и затем 1,5–2 часа при 260° в слабом токе азота до отгонки 70% метилапетата. Далее реакционную смесь нагревали 5 час. при 230–240° в вакууме 10–15 тор и 4 часа в вакууме 1,5–2 тор. Полученный полиэфир пересаждали из ДМФА бензолом.

Полиэфиры из диацетатов I и III или IV. Гомополиэфиры 1, 6, 7, 12, 13, 18, 19 и 24 (табл. 2) синтезировали ацидозом соответствующих диацетатов себациновой и адииновой кислотами, как указано выше.

Смешанные полиэфиры (табл. 2) получали следующим образом. Смесь дикарбоновой кислоты с эквимольным количеством диацетатов I и III или IV и катализатором (*n*-толуолсульфокислота в количестве 0,15% веса реагентов) нагревали в токе азота, повышая температуру за 40–50 мин. от 180 до 230°. При 230° за 80–90 мин. отгоняли 80–85% уксусной кислоты. Смесь нагревали затем 40 мин. при 250° в вакууме 10–15 тор и 2 часа при 260–270° и остаточном давлении 1–2 тор. Полученный полиэфир охлаждали в атмосфере азота, пересаждали из хлороформа или ДМФА петролейным эфиром или водой и высушивали в вакууме при 60–70°.

Полиэфиры из триацетата II. Полиэфир себациновой кислоты. Смесь 0,98 г II, 1,12 г себациновой кислоты и 0,008 г *n*-толуолсульфокислоты нагревали в токе азота, повышая температуру за 40 мин. от 170 до 240°. Смесь выдержали 20–30 мин. при 240° в вакууме 10–15 тор и затем 15 мин. при разрежении 1–2 тор. Полиэфир промывали спиртом и ацетоном и высушивали в вакууме; выход — 92%, содержание фосфора — 8,3%.

Аналогично получали и полиэфир из 0,73 г II, 0,81 г III, 1,69 г себациновой кислоты и 0,005 г *n*-толуолсульфокислоты. Разница состояла в том, что при 240° смесь выдерживали 90 мин. Выход — 2,23 г (99%), содержание фосфора — 4,4%.

Полиэфир изофталевой кислоты. Смесь 0,69 г II, 0,65 г изофталевой кислоты и 0,004 г *n*-толуолсульфокислоты нагревали 70 мин. при 270° в слабом токе азота, затем 60 мин. при 270° в вакууме (10–15 тор) и 30 мин при разрежении 1–2 тор. Полиэфир промывали спиртом и ацетоном и высушивали в вакууме; выход — 93%, содержание фосфора — 9,7%.

Исследование полученных полиэфиров. Вязкость при 20° определяли для полиэфиров насыщенных дикарбоновых кислот в хлороформе, для полиэфиров терефталевой и изофталевой кислот — в ДМФА, а для сополиэфиров — в *n*-крезоле при 30°. Концентрация полимеров 0,5 дг/г.

Термостойкость исследована в динамических условиях на воздухе путем измерения потерь веса с помощью торзионных весов при повышении температуры со скоростью 10 град/мин.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10 в слое или в таблетках из КВг. Температуры плавления определяли на микроскопе Коффлера.

Турбидиметрическое титрование 0,2%-ных растворов смешанных полиэфиров в хлороформе осуществляли петролейным эфиром. Оптическую плотность измеряли на ФЭК-56П.

Институт органической химии
Болгарская АН
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. B. B. Коршак, J. Polymer Sci., 31, 319, 1958.
2. T. M. Фрунзе, B. B. Коршак, B. B. Курашев, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 783.
3. P. W. Morgan, Пат. США, 2646420; Chem. Abstrs., 47, 10276, 1953.
4. Г. Борисов, Хр. Сивриев, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., A12, 620, 1970.
5. Г. Борисов, Хр. Сивриев, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 465, 1970.
6. G. Borissov, H. Sivriev, Makromolek. Chem., 158, 215, 1972.
7. Англ. пат., 764314, 1956; Chem. Abstrs., 51, 9219b, 1957.
8. Англ. пат., 754624, 1956; Chem. Abstrs., 51, 4760f, 1957.
9. Австралия. пат., 200947, 1956; РЖХим, 1957, 32546П.
10. W. A. Reeves, J. D. Guthrie, Industr. and Engng Chem., 48, 64, 1956.
11. E. Steininger, Англ. пат. 1023387, 1966; РЖХим, 1967, 6C286П; Пат. ФРГ 1194579, 1966; РЖХим, 1967, 6C287П.
12. Б. Е. Иванов, Т. И. Карпова, Высокомолек. соед., B9, 126, 1967.
13. К. А. Петров, В. А. Паршина, Г. М. Цыпина, Пласт. массы, 1963, № 11, 11.
14. B. B. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», 1964, стр. 7.

15. I. Goodman, Kirch-Otmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., 16, Interscience Publishers, New York — London — Sydney — Toronto, 1968, p. 167.
 16. S. B. Maerov, Пат. США 3308095, 1967; Chem. Abstrs., 67, 36461, 1967.
 17. H. V. Pradenne, Франц. пат. 1443401, 1966; Chem. Abstrs., 66, 3036z, 1967.
 18. F. M. Parham, Пат. США 3271365, 1966; Chem. Abstrs., 66, 11396x, 1967.
 19. Г. Борисов, С. Г. Върбанов, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Авт. свид. 427965, 1973.
 20. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 143, 592, 1962.
 21. Е. Н. Цветков, Г. Борисов, Х. Сиериев, Р. А. Малеянная, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 40, 285, 1970.
 22. З. Н. Миронова, Е. Н. Цветков, А. В. Николаев, М. И. Кабачник, Ж. общ. химии, 37, 2747, 1967.
 23. З. Н. Миронова, Е. Н. Цветков, А. В. Николаев, М. И. Кабачник, Ю. А. Дядин, Ж. общ. химии, 44, 1217, 1974.
 24. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968, стр. 61.
 25. D. F. Longrini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
 26. E. W. Eckey, Kirch-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2-nd ed., 8, Interscience Publishers, New York — London — Sydney, 1965, p. 356.
 27. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1968, стр. 123.
 28. У. Серенсон, Т. Кембел, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 156.
 29. В. В. Corson, W. J. Heintzelman, J. Organ. Chem., 23, 544, 1958.
-