

27
A 8

РСФСР
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи

М. А. АНДРЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ

Автореферат диссертации, представленной
на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научные руководители:

Член-корреспондент АН СССР — В. В. Коршак.
Старший научный сотрудник — канд. техн. наук
И. А. Грибова.

Москва — 1962 г.

РСФСР
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи

М. А. АНДРЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРОВ

Автореферат диссертации, представленной
на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научные руководители:
Член-корреспондент АН СССР — В. В. Коршак.
Старший научный сотрудник — канд. техн. наук
И. А. Грибова.

Москва — 1962 г.

54
A8

Работа выполнена в лаборатории высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений АН СССР.

203720
Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

В последнее время все более широкое развитие получают исследования в области гетероцепных элементоорганических полимеров, содержащих в своей молекуле, кроме углерода, водорода, кислорода и азота, такие элементы как бор, кремний, титан, фосфор, металлы и др.

Значительный интерес представляют высокомолекулярные соединения, содержащие фосфор. Эти соединения обладают таким важным для практического использования свойством, как огнестойкость.

За последнее десятилетие внимание химиков-органиков привлекают гетероцепные фосфорсодержащие полимеры, атом фосфора у которых находится в главной цепи макромолекулы. Многие из таких полимеров, в особенности когда атом фосфора в цепи чередуется с другими элементами, например бором, азотом, обладают повышенной термостойкостью, инертностью ко многим химическим реагентам и т. п.

Фосфорсодержащие полиэферы, иногда называемые фориальными смолами, могут быть использованы как огнестойкие покрытия, антикоррозионные пленки и лаки, обладающие хорошей адгезией к металлам, стеклу, дереву, коже и т. д.

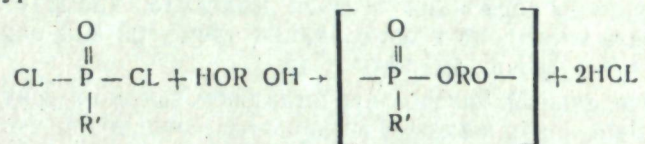
Такие полиэферы образуются при поликонденсации дихлорангидридов арилфосфорных кислот с диоксисоединениями.

Интересными, но еще до настоящего времени совершенно не исследованными являются полиэферы алкил- и арилфосфиновых кислот. Интерес к таким полиэферам вызван тем, что в них боковые радикалы у атома фосфора соединены с макромолекулярными цепями прочнее, поскольку связь углерод—фосфор более термически устойчива и более устойчива к химическим реагентам, чем связь углерод—кислород—фосфор. Такие полиэферы могут быть получены поликонденсацией дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями.

Взаимодействие дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями представляет до сего времени наименее

изученный случай реакции поликонденсации. Между тем выяснение механизма этого взаимодействия позволило бы глубже проникнуть в закономерности, управляющие процессом поликонденсации, приводящего к образованию фосфорсодержащего полиэфира.

Целью данной работы являлось изучение влияния различных факторов на процесс поликонденсации дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями, а также кинетическое исследование этой реакции, протекающей по следующему уравнению:



Исследование процесса поликонденсации проводилось нами на примере взаимодействия эквимолекулярных количеств дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном в нитробензоле в интервале температур 150—170° и с диэтиленгликолем в дихлорэтаноле при 40—80°.

При изучении влияния продолжительности реакции на течение процесса взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диоксисоединениями было найдено, что увеличение степени завершенности реакции происходит особенно быстро в первые часы протекания реакции, когда в основном имеет место реагирование исходных компонентов друг с другом. В последующие часы степень завершенности реакции изменяется значительно меньше. Определение в ходе реакции состава реакционной смеси и приведенной вязкости полиэфира показало, что с увеличением продолжительности реакции наблюдается рост приведенной вязкости полиэфира, т. е. молекулярного веса.

Существенное влияние на скорость реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном оказывает температура реакции. С повышением температуры реакции выход полиэфира значительно увеличивается. Одновременно наблюдается и рост приведенной вязкости полиэфира.

Кинетическое исследование взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диоксисоединениями показало, что эта реакция подчиняется закономерностям реакции второго порядка. Расчет констант скоростей и определение порядка реакции проводилось по количеству выделяющегося в реакции хлористого водорода. Изменение констант скоро-

стей реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диоксисоединениями в зависимости от температуры протекает в согласии с уравнением Аррениуса. Энергия активации для взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном равна 10470 ± 700 кал/мол, с диэтиленгликолем 7500 ± 1000 кал/мол.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что поликонденсация дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями подчиняется общим закономерностям реакции поликонденсации, установленным ранее В. В. Коршаком на примере поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями.

Наряду с изучением закономерностей реакции поликонденсации дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями нами был рассмотрен и обсужден вопрос о влиянии строения полимерной цепи на свойства фосфорсодержащих полиэфира. С этой целью нами были синтезированы полиэфиры метилфосфиновой, фенилфосфиновой, феноксифосфиновой, п-нитрофеноксифосфиновой, п-метоксифеноксифосфиновой кислот и различных диоксисоединений алифатического и ароматического ряда.

Из алифатических диоксисоединений были использованы этиленгликоль, бутиленгликоль—1,3, бутиленгликоль—1,4, гексаметиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль; из ароматических — гидрохинон, резорцин, 4,4'-диоксидифенил, 4,4'-диоксидифенил—2,2-пропан.

Строение исходного диоксисоединения оказывает влияние на температуру размягчения фосфорсодержащего полиэфира. Полиэфиры фосфиновых кислот и гликолей представляют собой бесцветные вязкие жидкости, имеющие низкие температуры замерзания, изменяющиеся в пределах от -9 до -59°.

Введение ароматического ядра в цепь фосфорсодержащего полиэфира значительно повышает температуру размягчения полиэфира. Полиэфиры фосфиновых кислот и ароматических диоксисоединений — твердые вещества, температуры размягчения которых изменяются в зависимости от строения исходного диоксисоединения.

Наиболее высокими температурами размягчения обладают полиэфиры, полученные из таких диоксисоединений, у которых гидроксильные группы находятся в пара-положении.

Изучение влияния строения исходной кислоты на свойства полиэфира показало, что природа радикала, стоящего у

атома фосфора в молекуле кислоты, вызывает изменение температуры размягчения получаемых полиэфиров.

Полиэфиры арилфосфиновых кислот имеют более высокие температуры размягчения, чем полиэфиры алкилфосфиновых кислот. Так, полиэфир метилфосфиновой кислоты и гидрохинона имеет температуру размягчения 63—65°, в то время, как у полиэфира фенилфосфиновой кислоты и того же диоксисоединения температура размягчения 83—85°.

Сопоставление свойств полиэфиров арилфосфиновой кислоты со свойствами полиэфиров арилоксифосфиновых кислот показало, что замена в боковом радикале С—Р связи на С—О—Р — связь приводит к образованию полиэфиров с более низкой температурой размягчения. Так, полиэфир фенилфосфиновой кислоты и гидрохинона имеет температуру размягчения 83—85°, а полиэфир феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона 19°.

Свойства полиэфиров арилоксифосфиновых кислот также определяются природой бокового радикала при атоме фосфора. Так, полиэфир феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона обладает эластичными свойствами при температуре около 20°, в то время как полиэфир п-метоксифеноксифосфиновой кислоты и гидрохинона приобретает эластичные свойства при температуре около 40°.

Наряду с однородными полиэфирами нами были синтезированы смешанные полиэфиры с различным содержанием остатков арилоксифосфиновых и арил- или алкилфосфиновых кислот при постоянном количестве диоксисоединения, равном одному молю. Количество обоих исходных дихлорангидридов фосфиновых кислот в сумме также составляло один моль. Нами были исследованы следующие системы: дихлорангидриды метил- и феноксифосфиновой кислот — гидрохинон, дихлорангидриды фенил- и феноксифосфиновой кислот — гидрохинон, дихлорангидриды метил- и п-нитрофеноксифосфиновой кислот — гидрохинон, дихлорангидриды метил- и п-метоксифеноксифосфиновой кислот — гидрохинон. Определение температур размягчения полученных сополимеров показало, что температуры размягчения фосфорсодержащих сополимеров изменяются в зависимости от их состава.

Полиэфир феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона представляет собой эластичный полимер, обладающий хорошей адгезией к стеклу; полиэфир фенилфосфиновой кислоты и гидрохинона — твердый, хрупкий, размягчающийся при 83—85°. С увеличением содержания остатков феноксифосфи-

новой кислоты температура размягчения смешанных полиэфиров уменьшается и приобретаются свойства полиэфира феноксифосфиновой кислоты: хорошая адгезия к стеклу, эластичные свойства.

На примере полиэфиров фенилфосфиновой кислоты и гидрохинона, феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона и смешанного полиэфира фенил- и феноксифосфиновых кислот и гидрохинона, полученного при соотношении 0,5:0,5:1 в долях молях соответственно, нами изучено влияние нагревания в вакууме (ост. давл. 3 мм рт. ст.) при температурах 220—280° на температуру размягчения и растворимость полиэфиров. При этом было найдено, что полиэфиры арилфосфиновых кислот при нагревании в вакууме практически не изменяют своих физических свойств, в то время, как полиэфиры, содержащие остатки арилоксифосфиновой кислоты, при нагревании в вакууме становятся нерастворимыми в органических растворителях.

Изучение действия рентгеновского излучения на фосфорсодержащие полиэфиры показало, что полиэфиры фосфиновых кислот подвергаются радиационной вулканизации. При этом полиэфир феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона приобретает сшитую структуру после 30 часов облучения, тогда как полиэфир фенилфосфиновой кислоты и гидрохинона — лишь после 50 часов облучения. Изменение структуры оценивалось по изменению термомеханических характеристик и по растворимости до и после облучения.

Исследование некоторых механических и диэлектрических свойств полиэфира феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона показало, что прочность на удар данной фосфорсодержащей смолы в 2—3 раза больше, чем для фенолформальдегидных смол. Диэлектрические свойства данной смолы не отличаются от подобных свойств для фенолформальдегидных смол.

Основные выводы

1. Исследована реакция поликонденсации дихлорангидридов фосфиновых кислот с различными диоксисоединениями. Синтезированы полиэфиры метил-, фенил-, фенокси-, п-нитрофенокси- и п-метоксифеноксифосфиновых кислот и следующих диоксисоединений: этиленгликоля, бутиленгликоля—1,3, бутиленгликоля—1,4, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, гидрохинона, резорцина, 4,4'—диоксидифенила и 4,4'—диоксидифенил—2,2—пропана.

Показано, что на процесс поликонденсации дихлорангидридов фосфиновых кислот с диоксисоединениями существенное влияние оказывают продолжительность и температура реакции.

С увеличением продолжительности и температуры реакции повышается выход и молекулярный вес образующихся полиэфиров.

2. Изучена кинетика взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном в растворе нитробензола в интервале температур 150—170°.

Найдено, что реакция дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с гидрохиноном протекает по бимолекулярному механизму. Энергия активации равна 10470 ± 700 кал/мол.

3. Изучена кинетика взаимодействия дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диэтиленгликолем в растворе дихлорэтана в интервале температур 40—80°.

Найдено, что реакция протекает по бимолекулярному механизму. Энергия активации равна 7500 ± 1000 кал/моль.

4. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных веществ на свойства гетероцепных фосфорсодержащих полиэфиров. Показано, что на температуру размягчения фосфорсодержащих полиэфиров оказывает влияние строения исходного диоксисоединения и природа бокового радикала, стоящего у атома фосфора в молекуле кислоты.

Полиэфиры фосфиновых кислот и гликолей — вязкие жидкости, полиэфиры фосфиновых кислот и ароматических диоксисоединений — твердые вещества.

Полиэфиры арилфосфиновых кислот имеют более высокие температуры размягчения, чем полиэфиры алкилфосфиновых кислот.

5. Синтезированы смешанные полиэфиры, содержащие в своем составе остатки различных фосфиновых кислот. Найдено, что для фосфорсодержащих смешанных полиэфиров имеется прямолинейная зависимость изменения температур размягчения сополимеров от их состава.

6. Изучена термостабильность фосфорсодержащих полиэфиров при нагревании их в вакууме.

Показано, что полиэфиры арилоксифосфиновых кислот структурируются при нагревании в вакууме. Полиэфиры арилфосфиновых кислот практически не изменяют при этом своих свойств.

7. Изучено действие рентгеновского излучения на фосфорсодержащие полиэфиры. Найдено, что полиэфиры фосфино-

вых кислот и гидрохинона подвергаются радиационной вулканизации.

8. Изучены некоторые механические и диэлектрические свойства полиэфира феноксифосфиновой кислоты и гидрохинона. Найдено, что прочность на удар составляет $6,5 \text{ кг.см/см}^2$; тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц 0,007.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих журнальных статьях:

1. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв АН СССР, ОХН, 1958, 880.

2. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомолекулярные соединения, 1, 825 (1959).

3. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Высокомолекулярные соединения, 2, 427 (1960).

Л-87927. К печати 21/III-62 г.

Заказ 525.

Тираж 150

Типография НИИТЭИР. Москва, 1-я ул. Машиностроения, д. 3.

203720

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Украинской ССР

24.