

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

СИНТЕЗ НОВЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФОСФОНАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Л. А. САРКИСЯН, М. П. ЗАВЛИН, М. А. СОКОЛОВСКИЙ, К. Л. ХУДОЯН,
 С. Г. АЙРАПЕТЯН и В. Х. АЗАРЯН

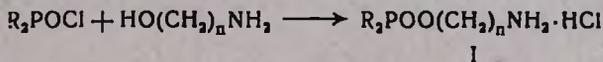
Ереванский отдел научно-исследовательского и проектного института полимеризационных пластмасс

Поступило 21 IV 1969

Синтезированы β-аминоэтиловые эфиры β-хлорэтилфенилфосфиновой и винилфенилфосфиновой кислот. Полученные новые мономеры способны к реакции гомополиконденсации и гомополиприсоединения. Установлена пластифицирующая и модифицирующая способность олигомера, полученного из β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Ранее [1] было показано, что при взаимодействии хлорангидридов кислот фосфора с аминспиртами образуются соответствующие аминоалкиловые эфиры кислот фосфора.

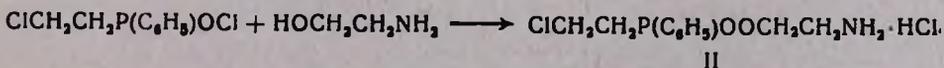


В зависимости от природы исходного хлорангидрида по этой реакции могут быть получены эфиры кислот фосфора с одной, двумя или тремя аминоалкиловыми эфирными группами.

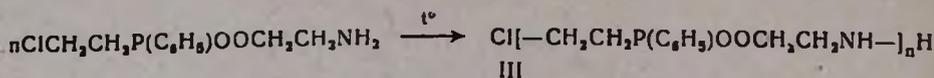
Для синтеза фосфорсодержащих полимеров наибольший интерес представляют диаминоалкиловые эфиры, которые в сочетании с дикарбоновыми кислотами или диизоцианатами могут давать соответствующие полиэфироамиды или полиэфиромочевины.

Если в указанных синтезах молекулы дикарбоновых кислот или диизоцианатов не содержат фосфора, то в образующихся полимерах лишь половина звеньев цепи содержит фосфор. Представляет интерес синтез новых фосфорсодержащих мономеров из класса аминоалкиловых эфиров кислот фосфора, которые были бы способны к реакции гомополиконденсации или гомополиприсоединения, в результате которой каждое звено цепи полимера содержало бы фосфор.

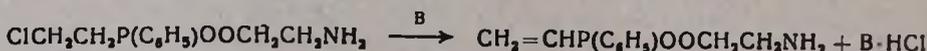
С этой целью нами было предпринято исследование взаимодействия хлорангидрида β-хлорэтилфенилфосфиновой кислоты с этаноламином, в результате которого был получен не известный ранее β-аминоэтиловой эфир β-хлорэтилфенилфосфиновой кислоты (II):



Исследование свойств β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты показало, что он действительно способен вступать в реакцию гомополиконденсации:



Полученный полифосфонат III—темно-коричневая смола с т. пл. 80° и молекулярным весом до 4000. Он представляет интерес как высокомолекулярный пластификатор, обладающий антиперенными свойствами для полимеров полиамидной природы. Представлялось интересным изучение возможности получения такого же типа полифосфонатов, но при помощи реакции гомополиприсоединения. С этой целью дегидрохлорированием β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты был получен и охарактеризован β -аминоэтиловый эфир винилфенилфосфиновой кислоты:



где В — спиртовой раствор КОН)

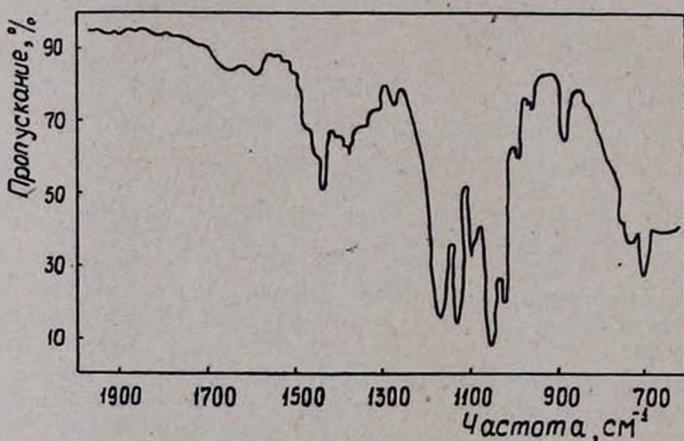
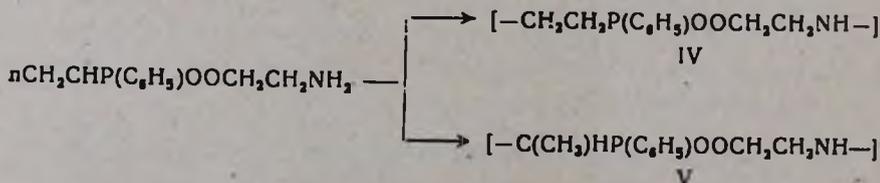


Рис.

ИК спектр полученного продукта приведен на рисунке. При 160° и выше аминоэтиловый эфир винилфенилфосфиновой кислоты подвергается гомополиприсоединению. При этом необходимо было считаться с возможностью прохождения реакции по двум направлениям:



В случае реализации первого направления продукт по своему строению должен соответствовать полифосфонату, образуемому в процессе гомополиконденсации β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты.

ИК спектры полифосфонатов, полученных гомополиконденсацией β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты и гомополиприсоединением β -аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты, оказались идентичными. Это позволяет заключить о реализации первого направления представленной выше схемы, т. е. о β -присоединении аминогруппы по двойной связи винилфосфиновой группировки, что согласуется с данными, полученными Кабачником [3] и Пудовиком [4] по присоединению нуклеофильных реагентов к винилфосфиновым кислотам.

Экспериментальная часть

β -Аминоэтиловый эфир β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты. К раствору 6,1 г (0,1 моля) этаноламина в 50 мл абсолютного эфира в течение 1—1,5 часов при перемешивании приливают раствор 22,3 г хлорангидрида β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты в 50 мл того же растворителя со скоростью, обеспечивающей равномерное кипение эфира. После прибавления всего хлорангидрида смесь нагревают на кипящей бане еще 1 час, отделяют выпавший гидрохлорид β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты от эфира, промывают свежей порцией эфира и сушат. Получается очень гигроскопический продукт с т. пл. 66°. Найдено %: P 10,52; 10,48; N 4,57; 4,52; $C_{10}H_{16}Cl_2O_2PN$. Вычислено %: P 10,9; N 4,92 (по Ван-Слайку). 28,4 г гидрохлорида β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты в растворе абсолютного спирта обрабатывают алкоголем натрия, приготовленным из 2,3 г натрия в 75 мл спирта. Раствор отделяют от выпавшей поваренной соли и выпаривают. В остатке получают β -аминоэтиловый эфир β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты с выходом 85%. Найдено %: P 12,35; 12,31; N 5,17; 5,12. $C_{10}H_{16}ClO_2PN$. Вычислено %: P 12, 52; N 5,66.

Гомополиконденсация β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфосфиновой кислоты. В пробирку, снабженную обратным холодильником, помещают 4 г β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты и нагревают 2 часа при 160°, а затем еще 4 часа при 100° и остаточном давлении 15 мм рт. ст. В результате получают растворимую в спирте смолу; т. пл. 80°, $\eta_{\text{отн}}$ 1%-ного спиртового раствора 1,42; M (криоскопически) 4000. Найдено %: P 14,40; 14,52. Вычислено %: P 14,42.

β -Аминоэтиловый эфир винилфенилфосфиновой кислоты. К раствору 7 г β -аминоэтилового эфира β -хлорэтилфенилфосфиновой кислоты в 40 мл сухого этанола прибавляют в течение 20 минут раствор 1,6 г едкого кали в 2,5 мл абсолютного этанола. Реакционную смесь нагревают

еще 25 минут и отфильтровывают выпавший хлористый калий. После отгонки спирта получают 5,1 г (73%) β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты; d_4^{20} 1,1021; n_D^{20} 1,4970. Найдено %: Р 14,35; N 6,44; MR_D 56,20; бромное число 74,3. $C_{10}H_{14}NO_2P$. Вычислено %: Р 14,70; N 6,68; MR_D 55,36. Гомополиприсоединение β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты осуществляется по следующей методике: 2 г β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфорной кислоты нагревают в течение 6 часов при температуре 200° в токе аргона. Образуется растворимая в спирте смола с т. разм. 90–100°, М (криоскопически) 3000. Найдено %: Р 14,30; N 6,40. Вычислено %: Р 14,70; N 6,68.

Пластификация и модификация пленок полиамидной природы олигомером β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты. Необходимо отметить хорошую совместимость полученного нами олигомера β-аминоэтилового эфира винилфенилфосфиновой кислоты с полиамидами типа «С-6», полученными соконденсацией соли АГ (адипиновая кислота и гексаметилендиамин), 17 мол. %, СГ (себациновая кислота и гексаметилендиамин) 17 мол. % и капролактама 66 мол. %.

Таблица
Некоторые свойства пленки «С-6», модифицированной олигомерами общей формулы
 $[-CH_2CH_2P(C_6H_5)OOCCH_2CH_2NR-]_n$

Процент модификатора	Калибр пленки, мм	Процент фосфора в пленке	Морозостойкость по прибору, %	Прочность на разрыв, кг/мм ²		Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Устойчивость к истиранию (обороты)	Прочность на разрыв, кг	Т. разм., °С	Горючесть
				в продол.	в попер.						
—	0,07	—	— 5	3,67	3,87	350—400	200—300	2000	0,65	150	горит
10	0,06	1,6	—15	4,2	4,5	370—420	270—310	1500	0,93	до 300	не горит
15	0,06	2,6	15—20	2,9—2,8	2,9—3,2	400	300	1300—1500	0,87	до 340	не горит
20	0,07	3,2	15—20	2,6—3,4	3,2—3,4	400	250	1300—1500	0,98	до 340	не горит
10	0,06	1,5	—25	4,1	4,3	420	300	1000	0,91	до 320	не горит
15	0,07	2,7	—20	3,1—3,4	3,1—3,5	450	350	2000	0,82	до 350	не горит
20	0,07	3,4	—25	2,7—2,9	3,6—3,8	430	320	2000	0,97	до 360	не горит

Изучение влияния названного пластификатора на свойства пленок, полученных на основе «С-6», показывает, что введение пластификатора в количестве до 20% от веса полимера незначительно снижает физико-механические показатели его, но при этом увеличивается морозостойкость пленок (10—25°) и появляются их самогасящие свойства. Особо следует отметить повышение температуры размягчения пластифицированных полиамидных пленок на 150—200° (см. табл.). Это обстоятельство, по-видимому, указывает на вторичные конденсационные процессы, проходящие при нагревании между функциональными группами полимера и пластификатора и приводящие к образованию сшитых струк-

тур. Модификация пленок олигомером β -аминоэтилового эфира винил-фенилфосфиновой кислоты проводилась следующим образом: в раствор 56 г полиамидной смолы «С-6» в 250 мл этанола при перемешивании вносят 12 г (0,04 моля) олигомера β -аминоэтилового эфира винилфенил-фосфиновой кислоты. Эту смесь 2 часа оставляют на холоду, а затем в течение 4 часов кипятят на водяной бане, после чего образуется прозрачная однородная масса, которая используется для отлива полиамидной пленки.

Некоторые свойства модифицированных пленок «С-6» приведены в таблице.

ՀՈՍՅՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

ՀՈՍՅՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՈՐ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՐԲԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ՊՈԼԻՅՈՍՅՈՆԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

1. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Մ. Պ. ԶԱՎԻՆ, Մ. Ա. ՍՈԿՈԼՈՎՍԿԻ, Կ. Լ. ԿՈՒՐԿՅԱՆ,
Ս. Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Վ. Խ. ԱԶԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սինթեզված են ֆոսֆինային թթվի β -ամինաէթիլ- β -քլորոֆենիլ- և ամինաէթիլփենիլֆենիլ էսթերները: Ցույց է տրված, որ ստացված նոր մոնոմերն ընդունակ է ենթարկվելու պոլիմերացման և պոլիկոնդենսացման ռեակցիաների:

Հաստատված է, որ վինիլֆենիլֆոսֆինային թթվի β -ամինաէթիլ էսթերից ստացված օլիգամերային բնույթի խեժն օժտված է պլաստիֆիկացնող և մոդիֆիկացնող հատկությամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Соколовский, П. М. Завлин, ЖОХ, 30, 3562 (1960).
2. М. А. Соколовский, С. Г. Айрапетян, Е. Л. Гефтер, И. А. Рогачева, Авт. свид. № 166030.
3. П. М. Завлин, М. А. Соколовский, С. Г. Айрапетян, Е. Л. Гефтер, Авт. свид. № 163752.
4. М. И. Кабачник, Е. Н. Цветков, Чужож-Жун-Юй, ЖОХ, 32, 3340 (1962).
5. А. Н. Пудовик, Г. М. Денисова, ЖОХ, 23, 263 (1953).