

References

1. Salkeeva L.K., Nurmaganbetova M.T., Kurmanaliev O.Sh. Cyclic oxazafosfolans in the Arbuzov reaction // Proceedings of the republic scientific-practical conference dedicated to 75th anniversary of E.A.Buketov. — Karaganda, 2000. — P. 26–27.
2. Gazizov T.H., Sudarev Y.I. Reaction mixed esters of acids P(III), containing a phosphorus atom and at the same time alkoxy triorganosiloxil group with halogens, alkyl halides and acyl // J. General Chemistry. — 1982. — Vol. 52. — № 4. — P. 769–776.
3. Nurmaganbetova M.T., Salkeeva L.K., Kurmanaliev O.Sh. Interaction efiroamide acids P(III) with carbonyl compounds // Proceedings of the International scientific conference «Science and Education — a leading factor in the strategy Kazakhstan 2030». — Karaganda, 2000. — P. 393–394.
4. Kabachnik M.I., Pudovik A.N. et al. New data on the reaction with alkyl halides alkyltrithiofosfites // Izv. Akad. Ser. Chem. — 1987. — № 8. — P. 1871–1873.
5. Salkeeva L.K., Usmanov L.N., Gazizov T.H. Reactions of esters, acids and amidoesters of P(III) with galogen acyls // J. General Chemistry. — 1992. — Vol. 62. — № 2. — P. 333–338.
6. Pudovik A.N., Gazizov T.H. On the thermal isomerization reactions in diethylacetylphosphite with esters of α -ketons acids // J. General Chemistry. 1968. — Vol. 48. — № 1. — P. 140–143.
7. Gazizov T.H., Belyalov R.U., Pudovik A.N. On the mechanism of the reaction phenyl esters of trivalent phosphorus acids with chlorides of carboxylic acids // J. General Chemistry. — 1980. — Vol. 50. — № 8. — P. 1673–1677.
8. Nifantiev E.E., Ivanova N.L. Alcoholysis of amides of trivalent phosphorus acids in the presence of amine hydrochlorides // Vestnik MSU. Ser. Chem. — 1968. — № 4. — P. 104–106.
9. Nasonovskoye I.S., Kryuchkov A.A., Nifantiev E.E. Stereochemistry of 1,3-amide acidolysis alkylfosforistyh acids // J. General Chemistry. — 1975. — Vol. 45. — № 4. — P. 724–727.
10. Nifantiev E.E., Ivanova I.V., Fursenko I.V. Update on the alcoholysis of amides of trivalent phosphorus acids // J. General Chemistry. — 1969. — Vol. 39. — № 4. — P. 854–856.

ӘОЖ 541.64+678

Оксиэтилидендифосфон қышқылының этиленгликольмен полиэтерификациясы

Polyesterification of oxyethylydenphosphonic acid by ethyleneglycol

Омашева А.В., Сугралина Л.М., Сәлкеева Л.К., Әділхан А.Д.

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: valihanovna@mail.ru)

Статья посвящена изучению реакции полиэтерификации малоисследованной оксиэтилидендифосфоновой кислоты с этиленгликолем при различных мольных соотношениях. Впервые были определены молекулярные массы полученных полимеров двумя способами — нефелометрическим методом и на основе кислотного числа. В результате полученных экспериментальных данных установлено, что синтезированные продукты относятся к олигомерам, что растворы полимеров оксиэтилидендифосфоновой кислоты и этиленгликоля обладают слабой огнезащитной способностью, так как потеря массы составляет больше 30 %.

The article is devoted to study of polyesterification of oxyethylydenphosphonic acid with ethylene glycol at various molar ratios. Oxyethylydenphosphonic acid is a compound little studied in step-growth polymerization. Polymers molar masses were determined by turbidimetry method and on the base acid number meaning. As a result of experimental data obtained it was established that polymeric products synthesized are referred to oligomers. Solutions of polymers on the base of oxyethylydenphosphonic acid and ethylene glycol were stated to possess weak fire-proof capacity as mass loss is more than 30 %.

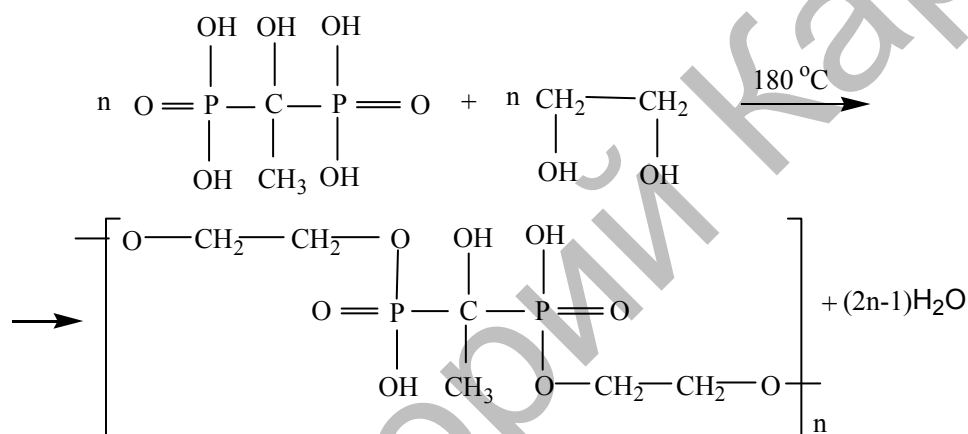
Сонғы жылдары түрлендірілген, суда еритін оксиэтилидендифосфон қышқылын (ОЭДФ) қолдану және оны зерттеу қызығушылық танытуда. Ол жоғары химиялық тұрақтылығымен және әр түрлі әдістермен салыстырмалы түрде оңай түрленуімен ерекше орынға ие. Осылайша, ОЭДФ және этиленгликоль экологиялық таза өнеркәсіптік жаңа қасиеті ерекше материалдар болып табылғандықтан, біз оларды әр түрлі қатынастарда поликонденсациясын өткізіп, қандай жаңа қасиетке ие болатынын зерттедік.

Фосфорорганикалық заттардың отқа төзімділігі көпшілікке мәлім және оларды түрлі салаларда, құрылыс, тоқыма өнеркәсіптерінде, көбіне антипирендік қасиеті үшін қолданады. Сондай-ақ гликольдердің де, берілген жағдайда, этиленгликольдің, мысалы, диметилтерефталатпен отқа төзімді диэтилтерефталат полимері белгілі және тоқымада өте жоғары сұранысқа ие. Мономерлердің осындай қасиеттеріне сүйене отырып, оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликольдің сәйкестігін табуға және нәтижесінде алынған олигомерлердің қолдану аймақтарын зерттеп болжауға бағыттадық.

Тәжірибелік бөлім

Дифосфон қышқылы — оксиэтилидендифосфон қышқылы (1-гидроксиэтан-1,1-дифосфон қышқылы) $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]_2$, мол. м. 206,03; ақ ұнтақ; балқу температурасы 198-200 °С; 350 кДж/кг, -1214 кДж/моль, -2177 кДж/моль. Ерігіштігі (г/л): суда — 2300, этанолда — 700, ДМФА — 125, ДМСО — 200, 30 %-ды сірке қышқылында — 1500; ацетонда, көмірсутектерде және алкилгалогендерде ерімейді.

Оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликоль сәйкесінше 1:2, 1:1 және 2:1 мольдік қатынастарында (1-кестеге сәйкес) 453 К температурада 2 сағ аралығында полиэтерификация реакциясы арқылы жүзеге асырылып және осындай тендеу арқылы өтетінін болжадық:



Синтезделген полимерлер құрылысы ИҚ-спектр нәтижесінде дәлелденді және нефелометр (2100 АН кәсіби-лабораториялық турбидиметр) және қышқылдық саны (ҚС) арқылы полимерлердің молекулалық массасы анықталды.

1 - кесте

ОЭДФҚ (M_1) және ЭГ (M_2) полиэтерификация процесіне қатысқандағы мольдік қатынастары және түзілген полимер шығымы

$M_1 : M_2$	Бастапқы алынған мөлшерлік қатынастары	Тәжірибеден кейінгі алынған полимерлер шығымы, г
1:1	6,87 г : 1,86 мл	4,34
1:2	6,87 г : 3,72мл	5,60
2:1	13,74 г : 1,86 мл	8,85

Қышқылдық санды қарапайым әдіс көмегімен, яғни 15 мл суда ерітілген реакциялық қоспаның өлшемін (0,3–0,4 г) 0,1 н. КОН-тың спиртті ерітіндісімен титрлеу арқылы, анықтайды.

Теориялық қышқылдық санды (немесе бастапқы реакциялық қоспаның қышқылдық санын) компоненттер қатынасы мен олардың молекулалық массасы арқылы анықтайды [1].

Бөлінген су көлемін теориялық ҚС мен алынған полиэфирдің ҚС арқылы табуға болады [2].

Полиэфирдің молекулалық массасы нефелометриялық әдіспен анықталды [3].

Ағашты оттан қорғау үшін пайдаланатын заттардың тиімділігі МЕСТ 16363–76 (СТ СЭВ 468–84) және СТ СЭВ 2437–80 бойынша жүргізілген өрт сынауларымен дәлелденуі тиіс.

Қорғалатын құрылғылар пайдаланатын жағдайлар оттан қорғау үшін өңдеудің сапасы мен төзімділігіне қатты әсер етеді. Осыған байланысты оттан қорғаушы заттарды жасағанда оған жоғары және

төмен температуралардың, ауа ылғалдылығының, агрессивті булар мен газдардың, атмосфералық жауын-шашынның әсері мұқият зерттелуі тиіс.

Нәтижелер және оңы талдау

Поликонденсация процесінің нәтижесінде алынған полимерлердің қышқылдық санын анықтау үшін 0,1 н. КОН спирттік ерітіндісі арқылы титрлеу әдісі қолданылды.

Ол үшін алдымен полимерлер толығымен еритін еріткіштер іздестірілді және зерттеу барысында полимерлердің дистильденген суда жақсы еритіні анықталды. Бастапқы мономерлердің 1:1, 1:2 және 2:1 мольдік қатынастағы полимерлерді әрқайсысынан 0,3 г өлшендісінен екі-екіден алып, 15 мл дистильденген суда жазық конусты колбада ерітілді және 1–2 тамшы фенолфталеин тамызылды.

0,1 н. КОН спирттік ерітіндісін дайындау үшін 350 мл колбаға 0,12 г КОН ұнтағы 350 мл «абсолютті» этил спиртінде ерітілді.

Бюретка сәйкесінше титрант — 0,1 н. КОН спирттік ерітіндісін белгіге дейін құйып, фенолфталеиннің қызғылтым түсін бергенше титрленді. Нәтижесінде есептелген мәндер 2-кестеде көрсетілген.

2 - к е с т е

Олигомерлердің молекулалық массасын қышқылдық сан арқылы анықтау

Мономерлердің мольдік қатынасы	Жұмсалған 0,1 н. КОН спирттік ерітіндінің көлемі, мл		Теориялық қышқылдық саны, $KC_{\text{теор.}}$	M_{Σ}	Полимер қышқылдық саны, $KC_{\text{эф.}}$	Бөлінген су мөлшері, X, г
	V_1	V_2				
1:1	40,0	39,0	146,5	268	6,5	3,4
1:2	40,0	38,5	119,0	330	9,8	4,4
2:1	45,0	43,0	82,8	474	13,0	5,8

Түзілген полимерлердің молекулалық массасын нефелометриялық әдіспен анықтау:

$$- n_0 = 1,332986;$$

$$- T = 298 \text{ K};$$

$$- \lambda = 5,461 \cdot 10^{-5}.$$

Полимерлердің молекулалық массасын нефелометриялық әдіспен, яғни түзілген полимерлердің лайлануын 2100 АН кәсіби-лабораториялық турбидиметр көмегімен өлшеу арқылы жүзеге асырылды.

Полимерлердің әр қатынасы (1:1, 1:2, 2:1) үшін төрт түрлі концентрациядағы (с) ерітінділер дайындалды. Әр ерітінді сүзгіден өткізіліп, ішінде «қалқымалардың» қалып қоюы қадағаланады. Ерітінділер дайын болған соң арнайы алдын ала тазартылған сыйымдылығы 33 мл болатын шыны кюветаларға құйылды. Содан кейін әр кювета алма кезек, турбидиметрді қолдану ережелерін сақтай отырып, қондырғының арнайы шұңғымасына салынып лайлану мәндері алынады. Еріткіш ретінде дистильденген су алынғандықтан, оның да лайлануы (τ) өлшенеді.

Сонымен қатар әр ерітіндінің сыну көрсеткіші (n_1) және еріткіш-дистильденген судың сыну көрсеткіші (n_0) де өлшелініп алынады.

Ендігі кезекте, қондырғылар көмегімен алынған мәндерді қолдана отырып, арнайы формулалар бойынша келесі шамалар есептелінеді: осмостық қысым π , сыну көрсеткіші өзгерісінің концентрация өзгерісіне тәуелділігі $\Delta n/\Delta c$, Дебай өрнегіндегі K тұрақтысы, Hc/τ шамалары анықталды (3-кесте).

Олигомерлердің молекулалық массаларын анықтай келгенде, екі жолмен табылған олигомерлердің молекулалық массаларының мәні жуықтас болып шықты, айырмашылықтары 100–300 бірлікте болды. Нәтижелерді салыстыра отырып, 1:1 мольдік қатынастағы олигомердің молекулалық массасы 3000 шамасында, 1:2 мольдік қатынастағы олигомердікі 2500–3000 шамасында және 2:1 мольдік қатынастағы олигомердікі 1500–2000 шамасында болатынын болжадық (4-кесте).

$Hc/\tau = f(c)$ кисығы тұрғызылады (1–3-сур.). Нәтижесінде тұрғызылған кисықты экстраполяциялап, ордината осіндегі мәні $1/M$ деп қабылданады да, экстраполяция нүктелерін табуға болады, сәйкесінше $1/M = 0,000328; 0,000416; 0,000664$ тең.

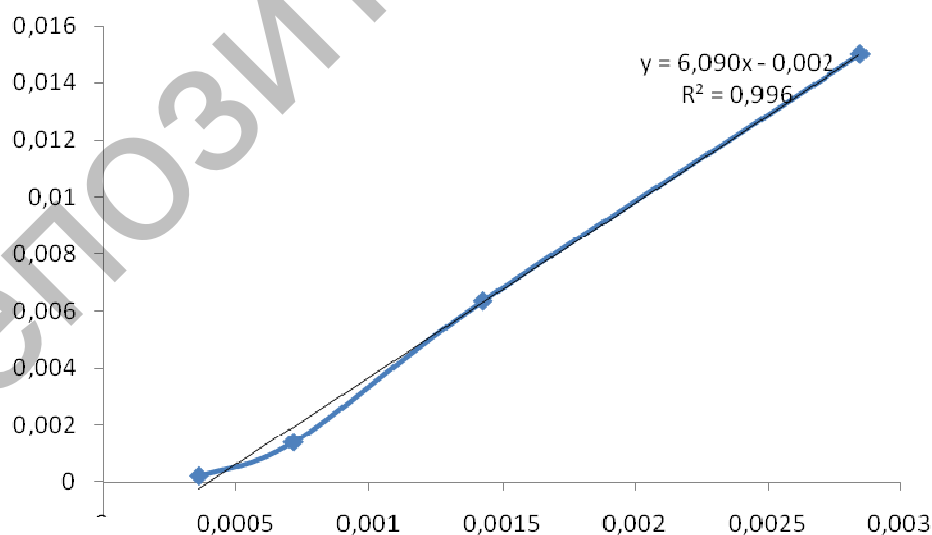
Жоғары молекулалық химиядағы қосылыстарды үш топқа бөліп қарастырады: төмен молекулалы қосылыстар $M < 10^3$, шайырлар $10^3 < M < 10^4$, жоғары молекулалық қосылыстар $10^4 < M < 10^6$. Осы әдеби және анықталған мәліметтерге сүйене отырып, түзілген қосылыстарды олигомер деуге болады. Олигомерлердің полимерлерден негізгі айырмашылығы — олардың физикалық қасиеттерінің полимеризация деңгейі мен бастапқы мономерлердің табиғатына тәуелділігі [4].

Полимерлердің молекулалық массасын нефелометриялық әдіспен анықтау

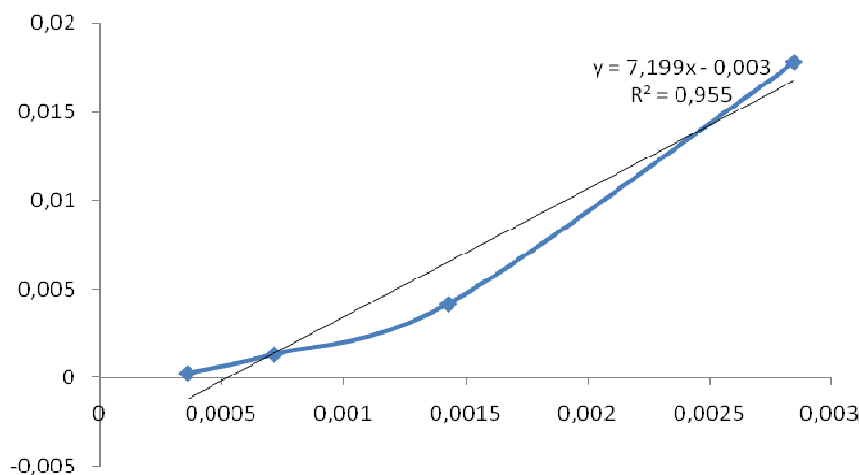
Моно-мерлердің мольдік қатынасы		Концентрация, $C \cdot 10^{-3}$, г/мл	Осмостық қысым, π	Дебай өрнегінің тұрақтысы, $K \cdot 10^{-5}$	Лайлану, $\tau \cdot 10^{-5}$	Оптикалық тұрақты, $H \cdot 10^{-5}$	Оптикалық тұрақты мен концентрацияның лайлануға тәуелділігі, $Hc/\tau \cdot 10^{-5}$
1:1	1	2,85	7,00	6,00	44,50	1280	1500
	2	1,40	3,50	5,00	21,20	160	630
	3	0,70	1,76	3,45	16,70	20	140
	4	0,35	0,88	1,33	11,00	2,50	20
1:2	1	2,85	7,00	4,92	29,40	970	1800
	2	1,40	3,50	3,00	19,40	128	420
	3	0,70	1,76	2,17	10,90	16	130
	4	0,35	0,88	1,50	10,30	20	24
2:1	1	2,85	7,00	4,92	23,70	1120	9430
	2	1,40	3,50	3,40	19,40	132	940
	3	0,70	1,76	2,37	13,20	18	100
	4	0,35	0,88	1,65	10,40	2,30	7

ҚС_ф және нефелометриялық әдіс арқылы табылған олигомерлердің молекулалық массасы

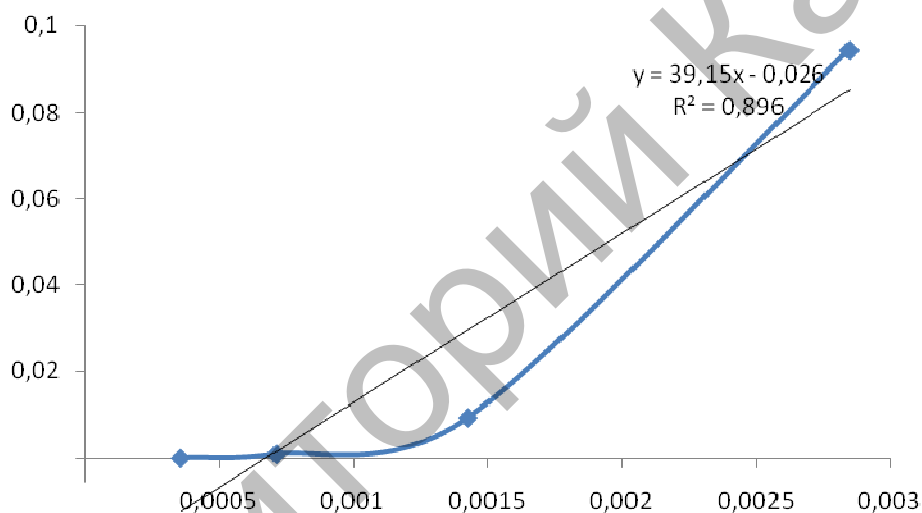
ОЭДФҚ:ЭГ	ҚС _ф бойынша анықталған молекулалық массасы	Нефелометриялық әдіспен анықталған молекулалық массасы
1:1	3045	3000
1:2	2400	2000
2:1	1510	1506



1-сур. ОЭДФҚ:ЭГ (1:1) үшін $Hc/\tau = f(c)$ қисығы: абсцисса осі — концентрация, C , г/мл; ордината осі — оптикалық тұрақты мен концентрацияның лайлануға тәуелділігі, Hc/τ



2-сур. ОЭДФК:ЭГ (1:2) үшін $Hc/\tau = f(c)$ қисығы: абсцисса осі — концентрация, C , г/мл; ордината осі — оптикалық тұрақтысы мен концентрацияның лайлануға тәуелділігі, Hc/τ



3-сур. ОЭДФК:ЭГ (2:1) үшін $Hc/\tau = f(c)$ қисығы: абсцисса осі — концентрация, C , г/мл; ордината осі — оптикалық тұрақтысы мен концентрацияның лайлануға тәуелділігі Hc/τ

Оксиэтилидендифосфон қышқылы мен этиленгликольдің поликонденсациясы нәтижесінде түзілген полимерлердің отқа төзімділігін анықтау жүргізілді. Алдымен ағаш кесектері МЕСТ16363-76 сәйкес өлшемде алынып, массасы өлшенді. Содан сынамаларға полимер ерітінділері жағылып, 14 күн кептірілді және тағы да массасы өлшенді. Сынамаларды жандыру «отты түтік» деп аталатын қарапайым қондырғыда жүргізілді. Полимер ерітінділерімен өңделген сынамалар ілулі жағдайда 2 мин бойы спирт шаммен жандырылды.

Жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде алынған мәліметтер 5-кестеде келтірілген.

Оттан қорғау тиімділігі сынаманың салмағын жоғалтуы бойынша келесі формуламен анықталады:

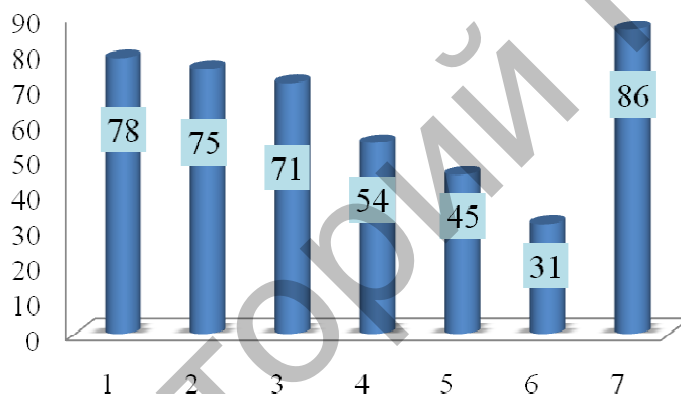
$$m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100,$$

мұндағы m — сынаманың салмағын жоғалтуы, %; m_1 — сынаманың сынауға дейінгі салмағы, г; m_2 — сынаманың сынаудан кейінгі салмағы, г.

Оксиэтилендифосфон қышқылы мен этиленгликоль полимерлерінен дайындалған ерітінділерін ағаш үлгілеріне сынау барысында берілгендер:
1 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:1); 2 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:2); 3 — ОЭДФҚ:ЭГ (2:1)

Заттың атауы	Ағаш үлгілерінің ерітіндіні жағар алдындағы массасы, г	Ағаш үлгілерінің ерітіндіні жаққаннан кейінгі массасы, г	Ағаш үлгілерінің отқа жаққаннан кейінгі массасы, г	Салмақ жоғалтуы, %	
5 %	1	1,19	1,20	0,26	78
	2	2,01	2,03	0,50	75
	3	1,80	1,84	0,53	71
10 %	1	1,25	1,29	0,59	54
	2	1,91	1,99	1,10	45
	3	1,82	1,88	1,30	31
Ағаш	1,16	—	0,16	86,2	

4-суреттегі диаграммаға қарай отырып, оксиэтилендифосфон қышқылы мен этиленгликольдің 1:1, 1:2 және 2:1 мольдік қатынастарында алынған олигомерлерді МЕСТ-1636376 бойынша анықтау нәтижесінде отқа төзімсіз екені анықталды. Яғни 30 % жоғары от алатын топқа жатқызылатыны анықталды.



4-сур. Сынамалардың масса жоғалтуы бойынша тұрғызылған графигі: 1 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:1); 2 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:2); 3 — ОЭДФҚ:ЭГ (2:1) — 5 % ерітіндісі; 4 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:1); 5 — ОЭДФҚ:ЭГ (1:2) 10 %; 6 — ОЭДФҚ:ЭГ (2:1) 10 % ерітіндісі; 7 — ерітіндімен өңделмеген ағаш үлгісі; *абсцисса осі* — сынамалар; *ордината осі* — сынамалардың сынақтан кейінгі жоғалтқан массалары, %

Сонымен, оксиэтилендифосфон қышқылы мен этиленгликольді 1:1, 1:2, 2:1 мольдік қатынастарында поликонденсация реакциясы алғаш рет жүргізілді. Нәтижесінде алынған полимерлердің молекулалық массасы екі жолмен — қышқылдық саны және нефелометриялық әдісі арқылы алғаш рет анықталды және алынған мәндерді салыстыра келе, олардың бір-бірімен жуықтас екені байқалды. МЕСТ 16363–76 стандартына сәйкес ағашты оттан қорғау заттарының тиімділігін бағалау барысында, ОЭДФ қышқылы мен этиленгликольдің 1:1, 1:2 және 2:1 мольдік қатынастарындағы полимерлер ерітінділерінің оттан қорғау қасиеті нашар болатынын, яғни масса жоғалтуы 30 % жоғары болатынын, анықтадық.

References

1. Kalinina L.S., Motorina M. A. et al. Analysis of condensation polymers. — M.: Chemistry, 1984. — P. 251.
2. Toroptseva A. M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratory manual in chemistry and technology of high-molecular compounds. — L.: Chemistry. Leningrad branch, 1972. — P. 155–157.
3. Babko A.K., Pilipenko A.T. Photometric analysis. The general data and equipment. — M.: Chemistry, 1968. — P. 245–257.
4. Semchikov Yu.D. High Molecular Compounds: Textbook for high schools. — M.: Academy, 2005. — 368 p.