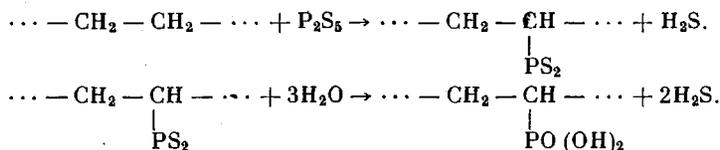


ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА

*Г. Ф. Бебих, В. К. Кусков, В. М. Шацкий,
Т. Л. Подловченко*

Полиэтилен, как насыщенное соединение, с трудом вступает в реакции. Описаны реакции галоидирования [1, 2], хлорсульфирования [3] полиэтилена и подобных ему полимеров, введение фосфиновых групп обработкой полиэтилена арилдихлорфосфинами и кислородом [4].

Нами был описан способ [5] непосредственного введения фосфиновых групп в молекулы некоторых полимеров взаимодействием их с пентасульфидом фосфора. В настоящей работе эта реакция использована для фосфорилирования полиэтилена. Реакцию фосфорилирования полиэтилена проводили в растворе в хлорбензоле при обычных условиях и в автоклаве. Реакция и последующий гидролиз протекают по схеме



Вероятнее всего реакция идет по радикальному механизму, как наиболее характерному для предельных углеводородов. Однако наличие в фосфорилированном полиэтилене очень малого количества серы (0,3%) дает основание предположить и ионный механизм замещения.

Фосфорилированием полиэтилена в хлорбензоле в автоклаве при 200° и давлении 32 ат получен продукт, по физическим константам несколько отличный от обычного. Степень фосфорилирования значительно меньше (0,05); кроме того, продукт реакции содержит значительно большее количество серы (3,5%). В данном случае реакция, видимо, идет преимущественно по радикальному типу, так как при 200° происходит значительная деструкция полимерных цепей.

Характеристики полиэтиленфосфиновых кислот приведены в табл. 1. Полиэтилен, фосфорилированный при обычном давлении (смола ПФ-1), имеет кислотное число 194, что соответствует полимерным цепям, содержащим на 24 углеродных атома одну фосфиновую группу. Для такого звена содержание фосфора вычислено 7,45%, найдено 6,97%.

Для получения более эффективного катионита из фосфорилированного бутадиенового каучука, синтез которого описан нами ранее [5], мы исследовали эту реакцию и изменили условия синтеза. Синтез осуществляли в хлорбензоле при 132° или в *o*-дихлорбензоле при 175°. Найдены оптимальные условия реакции и гидролиза. Результаты приведены в табл. 2.

Проведена реакция фосфорилирования бутадиенового каучука малым количеством пентасульфида фосфора (10 : 1 по весу). Получен продукт, содержащий 2,65% фосфора и 1,52% серы и имеющий малую степень фосфорилирования (0,06), эластичный и представляющий собой новый вид

Таблица 1

Результаты фосфорилирования* полиэтилена и бутадиенового каучука

| Полимер | Кислотное число | Степень фосфорилирования | Объемно-статическая емкость СОЕ, мг-экв/г | | Содержание фосфора, % | Содержание серы, % | Йодное число | Т. пл. (разлож.) °С |
|--|-----------------|--------------------------|---|---------|-----------------------|--------------------|--------------|---------------------|
| | | | по NaOH | по CaCl | | | | |
| Полиэтилен (ПФ-1) при атмосферном давлении | 194 | 0,26 | 3,94 | 0,36 | 6,97 | 0,32 | — | 160—170 |
| Полиэтилен в автоклаве (ПФ-2) | 40 | 0,05 | 3,92 | 0,12 | 3,72 | 3,56 | — | |
| Бутадиеновый каучук в хлорбензоле (КБФ-1) | 262 | 0,44 | 7,24 | 1,15 | 9,12 | 21,8 | 26,7 | 320—325 |
| Бутадиеновый каучук в о-дихлорбензоле (КБФ-2) | 250 | 0,42 | 8,32 | 1,24 | 7,8 | 20,2 | 32,5** | 300 |
| Бутадиеновый каучук (малая степень фосфорилирования) | 40 | 0,06 | — | — | 2,65 | 1,52 | 68,1 | — |

* В фосфорилированном каучуке на три молекулы бутадиена приходится одна фосфининовая группа и два атома серы; для такого звена $C_4H_6O_2PS_2$ вычислено, %: P 10,16, S 21,0; кислотное число 263.

** Йодное число исходного каучука 120.

Таблица 2

Результаты фосфорилирования бутадиенового каучука в хлорбензоле

| Продолжительность реакции, ча-сы | Продолжительность гидролиза, часы | Кислотное число, мг-экв/г | Степень фосфорилирования*, η | Продолжительность реакции, ча-сы | Продолжительность гидролиза, часы | Кислотное число, мг-экв/г | Степень фосфорилирования*, η |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 3 | 7 | 104 | 0,17 | 6 | 11 | 204 | 0,34 |
| 6 | 7 | 276 | 0,46 | 6 | 15 | 192 | 0,32 |
| 10 | 7 | 193 | 0,32 | 12 | 25 | 157 | 0,26 |
| 6 | 6 | 236 | 0,40 | 24 | 50 | 152 | 0,25 |
| 6 | 7 | 276 | 0,46 | | | | |

* η — отношение найденного кислотного числа к вычисленному.

резины. Свойства катионитов из бутадиенового каучука приведены в табл. 1.

Смолы, полученные в результате фосфорилирования полиэтилена (ПФ-1 и ПФ-2) и бутадиенового каучука (КБФ-1 и КБФ-2)*, исследованы на избирательную адсорбцию скандия из кислых растворов. В последнее время для избирательной адсорбции некоторых элементов успешно применяют фосфаты целлюлозы [6, 7]. Скандий образует с анионами, содержащими фосфор, труднорастворимые соединения [8], поэтому можно было ожидать, что синтезированные катиониты будут избирательно адсорбировать этот элемент. Результаты избирательной адсорбции скандия смолами приведены в табл. 3. Обе смолы — КБФ-1 и ПФ-2 показали хорошие избирательные свойства по адсорбции скандия из кислых растворов; концентрация окиси скандия повысилась с 3,3 до 15%. Поэтому синтезированные катиониты могут найти применение как в аналитической химии, так и в химической технологии.

* Название предложено авторами.

Таблица 3

Результаты избирательной адсорбции скандия на смолах КБФ и ПФ

| Смола | Исходный раствор | | | Не сорбировалось | | | Сорбировалось смолами | | | Обращение рас- твора скандием (раз) | Емкость смолы мг окислов м.л. смолы |
|-------|-----------------------|--|-----|-----------------------|--|------|-----------------------|--|------|---|--|
| | Всего окис- лов, г | Содержание Sc ₂ O ₃ | | Всего окис- лов, г | Содержание Sc ₂ O ₃ | | Всего окис- лов, г | Содержание Sc ₂ O ₃ | | | |
| | | мг | % | | мг | % | | мг | % | | |
| КБФ-1 | 1,443 | 47,6 | 3,3 | 1,188 | 9,8 | 0,83 | 0,255 | 38,5 | 15,1 | 4,6 | 17,5 |
| ПФ-2 | 1,443 | 47,6 | 3,3 | 1,279 | 22,7 | 1,80 | 0,165 | 24,0 | 14,9 | 4,5 | 14,6 |

Экспериментальная часть

Фосфорилирование полиэтилена. В трехгорлой круглодонной колбе емкостью 1 л, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, растворяли при нагревании и перемешивании 15 г полиэтилена (высокого давления) в 300 мл хлорбензола. После охлаждения раствора до комнатной температуры в колбу вносили 22,2 г пентасульфида фосфора (технический, т. пл. 275—276°). Реакцию проводили при постоянном перемешивании в течение 8 час. и нагревании на масляной бане, температуру которой поддерживали в пределах 165—170°.

При температуре реакционной массы 60° происходит выделение сероводорода. Через 30 мин. после начала реакции реакционная масса становится очень вязкой. После этого в колбу вносили еще 250 мл хлорбензола. Выделение сероводорода контролировали по счетчику пузырьков газа и по бумажке, смоченной в растворе соли свинца. Энергичное выделение сероводорода происходит в первые 2—3 часа.

По окончании реакции колбу охлаждали до комнатной температуры, растворитель отделяли от студнеобразной массы светло-желтого цвета фильтрованием на воронке Бюхнера. Полученный продукт гидролизовали в стакане с 600 мл воды при перемешивании и нагревании на водяной бане в течение 6 час. до прекращения выделения сероводорода.

После гидролиза фосфорилированный полиэтилен отфильтровали, промыли водой и высушили в вакуум-эксикаторе; вес 20,6 г. Продукт получается в виде небольших кусочков серого цвета, негорюч. Свойства полученного продукта приведены в табл. 1.

Фосфорилирование полиэтилена в автоклаве. В вращающийся автоклав емкостью 500 мл с автоматической регулировкой температуры залили раствор 7 г полиэтилена в 300 мл хлорбензола и внесли 11,1 г пентасульфида фосфора. Автоклав нагревали до 200°. Реакцию проводили в течение 12 час. при перемешивании (вращении автоклава). Давление в автоклаве 32 ат. После охлаждения автоклава реакционную массу извлекли, отфильтровали и поместили в стакан с 500 мл воды. Гидролиз проводили при перемешивании и нагревании на водяной бане в течение 6 час. до прекращения выделения сероводорода.

По окончании гидролиза фосфорилированный полиэтилен отфильтровали, промыли водой и высушили; вес 7,0 г. Продукт в виде небольших шариков размером 3—5 мм, коричневого цвета. Свойства приведены в табл. 1.

Фосфорилирование бутадиенового каучука в *o*-дихлорбензоле. В трехгорлой круглодонной колбе емкостью 1 л, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, растворяли 10 г бутадиенового каучука в 300 мл *o*-дихлорбензола (т. кип. 175—180°) при перемешивании и нагревании на масляной бане. После охлаждения раствора в колбу внесли 44,4 г пентасульфида фосфора.

Реакцию проводили при температуре кипения растворителя 175°. Через 30 мин. после начала реакции реакционная масса затвердела и в колбу добавили еще 150 мл дихлорбензола. Фосфорилирование продолжали в течение 5 час. до прекращения интенсивного выделения сероводорода. По окончании реакции и охлаждения продукт реакции фильтрованием отделили от растворителя.

Фосфорилированный каучук обработали 400 мл эфира при нагревании в течение 1 часа для удаления растворителя. Затем продукт реакции гидролизовали в стакане с 400 мл воды в течение 7 час. при нагревании и перемешивании. Гидролиз вели до прекращения выделения сероводорода. После гидролиза фосфорилированный каучук отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли водой и высушили в вакуум-эксикаторе. Высушенный продукт — темно-коричневого цвета, хорошо растирается в порошок; вес 22,0 г. Характеристики — см. табл. 1.

Малая степень фосфорилирования бутадиенового каучука. В аналогичном приборе растворяли при нагревании и перемешивании

10 г бутадиенового каучука в 300 мл хлорбензола. По охлаждении раствора в колбу внесли 1 г пентасульфида фосфора. Фосфорилирование вели в течение 3 час. при нагревании и перемешивании на масляной бане при температуре кипения хлорбензола 132°. Наблюдалось слабое выделение сероводорода.

К полученному продукту прилили 250 мл воды и гидролизовали при нагревании на водяной бане и перемешивании в течение 3 час. По окончании гидролиза растворитель и воду отогнали в вакууме и реакционную массу высушили. Фосфорилированный каучук — пористое, светло-желтого цвета вещество; вес 12,5 г. Характеристики — см. табл. 1.

Исследование смол на избирательную адсорбцию скандия из сернокислых растворов. Избирательную адсорбцию синтезированных смол — фосфорилированного каучука (КБФ) и фосфорилированного полиэтилена (ПФ) — изучали на примере избирательного извлечения скандия из растворов, полученных при переработке скандиеносных вольфрамитовых остатков. Эти остатки вскрывали нагреванием с концентрированной серной кислотой до прекращения выделения белых паров SO_3 . Сульфатную массу выщелачивали горячей водой и раствор нейтрализовали концентрированным раствором аммиака до pH 2,0—2,5.

Слабокислый раствор нагревали до кипения и кипятили в течение 30 мин. для гидролитического осаждения титана, кремния, вольфрама и некоторых других элементов. Выпавший осадок отфильтровывали. Исходный раствор для опытов содержал 18 г/л окислов, основными компонентами которых были окислы железа и марганца. В растворе, кроме того, присутствовали алюминий, торий, цирконий, титан, олово. Содержание скандия в расчете на окислы составляло 3,3%.

Избирательную адсорбцию проводили в стеклянной колонке диаметром 1,3 см. Высота слоя смолы КБФ была равна 14,6 см, высота слоя смолы ПФ — 11,3 см. Смолы предварительно промывали последовательно соляной кислотой (1 : 4), водой, 10%-ным раствором аммиака, водой, соляной кислотой (1 : 4) и водой.

Через обе колонки пропускали со скоростью 1 мл/мин по 80 мл исходного раствора. Из фильтрата отбирали пробу (5 мл). Пробу разбавляли водой, раствор нагревали до 80—90° и нейтрализовали аммиаком до pH 8,0—8,5. Осадок гидроокисей отфильтровывали, промывали горячей водой, высушивали и прокаливали при 850—900°.

Полученную окись анализировали на содержание скандия спектральным методом. Остальное количество раствора вновь пропускали через колонку. Из фильтрата вновь брали пробу (5 мл), которую обрабатывали как описано выше. Всего через колонку растворы пропускали 7 раз.

Далее колонки промывали водой до отсутствия в фильтрате осадка от прибавления в раствор аммиака. Промывной раствор нейтрализовали аммиаком, осадки гидроокисей отфильтровывали и прокаливали до окислов.

Десорбцию проводили 1%-ным раствором двуназиевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Всего через колонку было пропущено до полной десорбции 350 мл раствора. Первые 50 мл раствора трилона Б подщелачивали аммиаком до pH ~ 8,0, остальные 300 мл раствора имели pH 4,5—5,0.

Фильтрат, содержащий трилон Б, три раза упаривали досуха в присутствии азотной кислоты с добавлением нитрита натрия. Остаток растворяли в воде и из раствора осаждали гидроокиси прибавлением раствора аммиака до pH 8,0—8,5. Осадок отфильтровывали, промыли горячей водой и прокалили до окиси. Окись анализировали на содержание скандия методами химического и спектрального анализов.

Выводы

1. Получена полиэтиленфосфиновая кислота фосфорилированием полиэтилена пентасульфидом фосфора.
2. Найдено, что синтезированные фосфорсодержащие смолы из полиэтилена и бутадиенового каучука (ПФ и КБФ) обладают избирательной адсорбционной способностью по отношению к скандию.
3. Улучшена методика получения полифосфиновой кислоты из бутадиенового каучука.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
27 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, *Angew. Chemie*, 64, 149, 1952.
2. К. С. Минскер, В. С. Этлис, Докл. АН СССР, 123, 1041, 1958.
3. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, *Химия синтетических полимеров*, 1960.
4. S. Yollles, пат. США 2829137; *Chem. Abstrs.*, 52, 13606, 1958.
5. Г. Ф. Бебих, В. К. Кусков, *Высокомолек. соед.*, 3, 1853, 1961.

6. B y. A. H e a d, N. F. K e m b e r, P. R. M i l l e r, R. A. W e l l s, J. Chem. Soc., 1958, 3418.
7. A. J. H e a d, N. F. K e m b e r, P. R. M i l l e r, R. A. W e l l s, J. Appl. Chem., 9, 599, 1959.
8. W. F i s c h e r, R. B o c k, Z. anorgan. und allgem. Chem., 249, 164, 1942.

**PHOSPHORYLATION OF POLYETHYLENE AND OF BUTADIENE
RUBBER**

*G. F. Bebikh, V. K. Kuskov, V. M. Shatskii,
T. L. Podlovchenko*

S u m m a r y

Cation exchange resins have been prepared by phosphorylating polyethylene and butadiene rubber. The ability of these resins to selectively adsorb scandium ions has been investigated.