

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 1

УДК 678.86

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАЛКИЛЕНФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ*

С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, М. Е. Ергебеков,
Т. В. Ершова

Реакция окислительного хлорфосфинирования органических соединений, открытая одновременно и независимо Клайтоном и Иенсеном [1] и Соборовским, Зиновьевым и Энглиным [2], в последние годы применялась для фосфорилирования полиэтилена [3], атактического и изотактического полипропилена [4], сополимеров этилена с пропиленом [5] и других полимеров [3, 6]. В случае окислительного хлорфосфинирования полиолефинов удавалось ввести в полимерную цепь значительное количество фосфора [3]. Такие полимеры, как полиметилметакрилат и полистирол в процессе окислительного хлорфосфинирования подвергались сильной деструкции [3].

В настоящем сообщении приводятся данные о модификации реакции окислительного хлорфосфинирования и свойствах полиалкиленфосфиновых кислот, полученных омылением продуктов окислительного хлорфосфинирования полиэтилена высокого давления и содержащих разное количество фосфора от 3 до 20%.

Экспериментальная часть **

В качестве исходного вещества применяли полиэтилен высокого давления. Полиэтилен помещали в реакционный сосуд, снабженный холодильником (охлаждаемым сухим льдом), капельной воронкой, термометром и пористым дном или барботером для подвода кислорода. В сосуд заливали обычно около половины взятого для реакции свежеперегнанного PCl_3 и растворяли полиэтилен при 70—80°. Раствор охлаждали до ~ 65° и пропускали кислород, предварительно тщательно высушенный над CaCl_2 и P_2O_5 . Температуру внутри колбы во время реакции поддерживали ~ 60°. В ходе реакции обычно двумя порциями добавляли оставшееся количество PCl_3 . По окончании реакции отгоняли PCl_3 и POCl_3 и остаток обрабатывали льдом. Полимер при этом выпадал в виде белых хлопьев или комков. Его тщательно отмывали холодной водой и эфиrom от остатков фосфорной и фосфористой кислот и проводили дальнейший гидролиз хлорангидрида нагреванием с большим количеством воды при перемешивании. Обычно гидролиз заканчивался за 2 часа. Полимер характеризовали по элементарному анализу, потенциометрическим титрованием фосфинокислых групп 0,1 н.щелочью, по растворимости в воде и водной щелочи, по вязкости разбавленных растворов (0,1—0,15 н. водной щелочи), снимали рентгенограммы, УФ- и ИК-спектры, термомеханические кривые сжатия; в ряде случаев определяли потерю веса при нагревании на дериватографе, а также определяли механические свойства пленок. Условия проведения реакции и данные о содержании фосфора в полученных полиалкиленфосфиновых кислотах приведены в табл. 1.

* 21-е сообщение из серии «Химические превращения полимеров».

** В выполнении экспериментальной части принимала участие В. И. Ермакова.

Обсуждение результатов

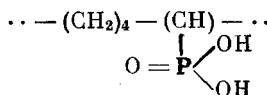
Из табл. 1 видно, что наибольшее количество фосфора удается ввести в полиэтилен в тех случаях, когда, во-первых, кислород пропускается в раствор полиэтилена в PCl_3 со значительной скоростью (35—50 л/час); во-вторых, когда PCl_3 добавляется в ходе реакции порциями. Во всех случаях необходима строгая изоляция от влаги. Максимально удалось ввести фос-

Таблица 1

Условия окислительного хлорфосфинирования полиэтилена высокого давления и свойства полиалкиленфосфиновых кислот

Продолжительность реакции, часы	Скорость пропускания кислорода, л/час	Весовое отношение полиэтилен : PCl_3	Катализатор, вес. %	Содержание фосфора в полиалкиленфосфиновой кислоте, %	Способ прибавления PCl_3
1	35—40	1 : 20	Нет	10,0	Порциями
3	35—40	1 : 20	»	12,0	»
4	~50	1 : 20	»	15,8	»
5	40—50	1 : 20	»	16,5	»
10	35—40	1 : 20	»	20,5	»
1	40—45	1 : 8	»	3,0	Все сразу
1	~40	1 : 10	10% циклогексана	6,5	»
5	~6	1 : 20	Нет	6,7	»
5	~6	1 : 20	5% гептена-1	6,2	»
5	~6	1 : 40	10% гептена-1	12,0	Порциями
5	~6	1 : 40	То же	14,0	»

фора 20,5%, т. е. получить полиалкиленфосфиновую кислоту, в которой одна фосфинокислая группа приходится в среднем на 5 метиленовых групп:



При исследованных условиях олефины не оказывают существенного влияния на количество вводимого в полиэтилен фосфора.

Полученные при реакции окислительного хлорфосфинирования и последующего омыления полиалкиленфосфиновые кислоты при любом содержании фосфора обладали пленкообразующими свойствами. При содержании фосфора менее 13% они не растворяются ни в воде, ни в водных растворах щелочей, а полимеры, содержащие 13% фосфора и более, растворимы в воде и щелочах. При продолжительном хранении на воздухе или в эксикаторе (в условиях различной относительной влажности) происходит уменьшение растворимости полимеров. Так, пленка, изготовленная из полимера, хорошо растворимого в холодной воде, через 2 месяца не растворялась даже в кипящей воде, хотя сильно в ней набухала. По всей вероятности, уже при комнатной температуре имеет место взаимодействие фосфинокислых групп с образованием ангидридных связей. Это подтверждается тем, что потерявшие растворимость в воде полимеры растворяются при длительном нагревании в водной щелочи.

Как видно из приведенных на рис. 1 концентрационных зависимостей вязкости растворов в 0,1 н. щелочи для пленок из полиалкиленфосфиновой кислоты, свежеприготовленной (кривая 3) и хранившихся на воздухе при комнатной температуре 15 (кривая 4) и 30 суток (кривая 5) — происходит увеличение разветвленности, о чем свидетельствует увеличение значения константы Хаггинса. Из сравнения концентрационных зависимостей разбавленных растворов в воде (кривая 1) и в 0,1 н. щелочи (кривая 2), видно, что водные растворы полиалкиленфосфиновой кислоты с увеличением разбавления показывают аномальное увеличение вязкости, харак-

терное для полиэлектролитов. В растворах в слабых щелочах концентрационная зависимость вязкости имеет нормальный для полимеров вид. Ввиду отсутствия вискозиметрических констант для этого класса полимеров, приведенные данные не дают возможности рассчитать их молекулярный вес, однако большие абсолютные значения величин характеристиче-

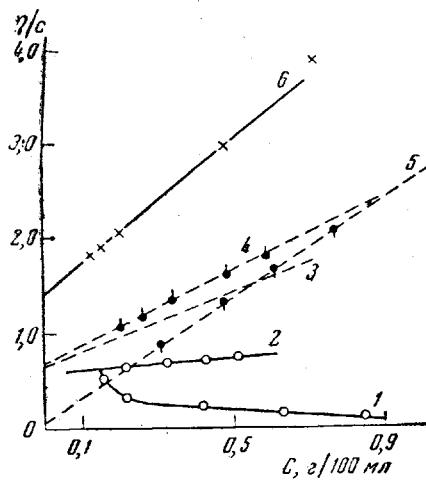


Рис. 1

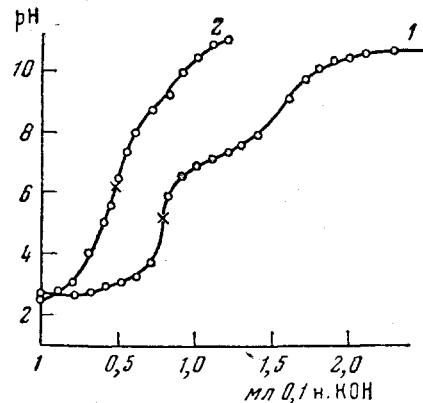


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости разбавленных растворов полиалкиленфосфиновых кислот:

1 — полиалкиленфосфиновая кислота, содержащая 14,5% P, в водном растворе; 2 — тот же полимер в растворе в 0,15 н. щелочи; 3 — свежеприготовленная пленка из полиалкиленфосфиновой кислоты, содержащей 17% P, в 0,15 н. щелочи; 4 — та же пленка, хранившаяся 30 суток; 5 — та же пленка, хранившаяся 30 суток; 6 — полиалкиленфосфиновая кислота, содержащая 16% P, в 0,15 н. щелочи

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования 0,1 н. щелочью

1 — n-метилбензилфосфиновая кислота, 2 — полиалкиленфосфиновая кислота

ских вязкостей в щелочных растворах, а также и то, что все полученные полимеры способны к пленкообразованию, свидетельствует об их значительном молекулярном весе.

Полиалкиленфосфиновые кислоты титруются щелочью, аналогично низкомолекулярным фосфиновым кислотам, как двухосновные кислоты (рис. 2). Количество фосфора, рассчитанное на основании кривых титрования, обычно удовлетворительно совпадает с данными элементарного анализа на фосфор.

Данные о механических свойствах пленок из полиалкиленфосфиновых кислот с различным содержанием фосфора, приготовленных прессованием на лабораторном прессе при 120° и давлении 50 ат, приведены в табл. 2.

Как видно, с увеличением содержания фосфора в полиалкиленфосфиновой кислоте сопротивление пленок на разрыв возрастает, а относительное удлинение уменьшается.

Как видно из приведенных на рис. 3 термомеханических кривых сжатия (при непрерывной нагрузке 100 г) на штанген (диаметр 4 мм) и скорости подъема температуры 1,5 град/мин, полиалкиленфосфиновая кисло-

Таблица 2

Механические свойства пленок из полиалкиленфосфиновых кислот

Содержание фосфора в полиалкиленфосфиновой кислоте, %	Прочность при растяжении, кГ/см ²	Относительное удлинение, %
0	130	460
3	150	560
9	150	250
14	250	190

та, содержащая 3% фосфора, мало отличается от полиэтилена, в то время как полимеры с большим содержанием фосфора начинают размягчаться при более низких температурах, а форма термомеханической кривой приближается к форме, характерной для аморфных полимеров.

Таблица 3

Потери веса при нагревании полиалкиленфосфиновых кислот

Темпера- тура, °C	Потеря веса полиалкиленфосфиновыми кислотами (%) при содержании фосфора, %					
	0	3	6,5	9	13	17
100	0	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	4,3	5,2
300	2,6	1,9	2,9	6,9	6,5	7,8
400	23,9	11,6	11,6	20,7	43,9	39,2
500	97,4	93,4	58,2	55,4	57,1	52,0

Данные рентгеноструктурного анализа находятся в полном соответствии с термомеханическими кривыми и показывают понижение степени кристалличности с увеличением содержания фосфора.

Данные о потере веса, полученные из дериватографических кривых (табл. 3), показывают, что вес полиалкиленфосфиновых кислот, содержащих до 9% фосфора, при нагревании до 200° не изменяется; содержащие

же 13% фосфора и более при 200° теряют 4—5% от первоначального веса, очевидно, в результате выделения воды при образовании ангидридных связей (данные о потере веса в этом случае удовлетворительно совпадают с расчетом на выделение одного моля воды из двух фосфинокислых групп). Полиалкиленфосфиновые кислоты, содержащие до 6% фосфора, при нагревании при 300 и даже 400° теряют в весе значительно меньше, чем исходный полиэтилен, что связано, очевидно, со стабилизирующим влиянием фосфинокислых групп.

Все образцы полимеров при нагревании на воздухе выше 100° чернеют и теряют растворимость в кипящей воде и щелочи.

Из УФ-спектров пленок из полиэтилена и полиалкиленфосфиновой кислоты следует, что, если полиэтилен не поглощает в УФ-области, то полиалкиленфосфиновая кислота обладает интенсивным поглощением в области $30\ 000$ — $45\ 000\text{ см}^{-1}$, имея максимум поглощения на $\nu = 37\ 800\text{ см}^{-1}$.

На ИК-спектрах полиалкиленфосфиновых кислот имеются широкие полосы поглощения в области $1\ 000$ — $1\ 200$ и $2\ 300$ — $2\ 380\text{ см}^{-1}$, характерные соответственно для групп $\text{HO}\text{---P}=\text{O}$ и OH , вовлеченных в межмолекулярную водородную связь.

Авторы выражают благодарность Б. М. Коварской за исследование полиалкиленфосфиновых кислот на дериватографе.

Выходы

- Исследовалась реакция окислительного хлорфосфинирования полиэтилена высокого давления. При больших скоростях пропускания кислорода в реакционную смесь и при добавлении треххлористого фосфора пор-

циями в ходе реакции удается получить полиалкиленфосфиновые кислоты, содержащие до 20% фосфора. Деструкция основной цепи полиэтилена в ходе реакции незначительна.

2. С увеличением содержания фосфора повышается растворимость полиалкиленфосфиновых кислот в воде, увеличивается прочность пленок на разрыв и уменьшается их эластичность, а также понижается температура размягчения. Полиалкиленфосфиновые кислоты — весьма лабильные соединения: уже при комнатной температуре имеет место антидризация.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. J. O. Clayton, W. L. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3880, 1948; пат. США 2 683 168, Chem. Abstrs, **49**, 11001, 1955.
2. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглий, Авт. свид. 117901; бюлл. изобр., 1959, № 3, 14; Докл. АН СССР, **67**, 293, 1949.
3. J. P. Schroeder, W. R. Sopchak, J. Polymer Sci., **49**, 417, 1960; Химия и технол. полимеров, 1961, № 12, 3.
4. Д. Беллущ, Э. Маясек, М. Лазар, Высокомолек. соед., **5**, 145, 1963. Z. Masek, D. Belluš, B. Böhmer, Chem. Zvesti, **17**, 318, 1963.
5. E. C. Leonard, W. E. Loeb, J. H. Mason, W. L. Wheelwright, J. appl. Polymer Sci., **5**, 157, 1961; Химия и технол. полимер, 1962, № 2, 100; J. Polymer Sci., **55**, 799, 1961.
6. J. P. Schroeder, E. C. Leonard, пат. США 300, 8939, 1961; РЖХим, 1963, 23Т-428II.

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYALKYLENEPHOSPHINIC ACIDS

*S. R. Rafikov, G. N. Chelnokova, M. E. Ergebekov,
T. V. Ershova*

Summary

Up to 20% phosphorus could be incorporated into high pressure Polyethylene by oxidative chlorophosphination and the addition of phosphorus trichloride in portions in the course of the reaction. No appreciable breakdown of the polyethylene backbone is observed in the reaction of phosphorus trichloride and oxygen with this polymer, as was evidenced by the comparatively high viscosities (measured in aqueous alkaline solution) and the high tensile strengths of the films from the polyalkylenephosphinic acids. With increase in phosphorus content of the polyalkylenephosphinic acids, an increase takes place in their hydrophilic properties and tensile strength and a reduction in their weight loss on heating at 300°.