

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАЛКИЛЕНФОСФИНОВЫХ
КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ***

*В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, М. Е. Ергебеков,
Г. А. Дьячков, Д. Н. Васкевич, П. Г. Коновалов*

Ранее нами было найдено [1], что полиалкиленфосфиновые кислоты (ПАФК) общей формулы



и некоторые их соли (ПАФ), полученные омылением продуктов хлорфосфинирования полизтилена (ПЭ) высокого давления, в условиях термоокисления являются более устойчивыми соединениями, чем ПЭ.

Представляло интерес изучить устойчивость продуктов фосфорилирования ПЭ в условиях термической деструкции.

Объектами исследования служили полиалкиленфосфиновые кислоты общей формулы (1) с содержанием фосфора 1,7% (ПАФК-1), 6,5% (ПАФК-6) и 14% (ПАФК-14) (т. е. n равно соответственно 123, 27 и 9), а также соли полимера ПАФК-14 с натрием (ПАФ-14-Na), барием (ПАФ-14-Ba) и свинцом (ПАФ-14-Pb). Для сравнения в некоторых случаях проводили деструкцию ПЭ высокого давления (молекулярный вес 26 000), из которого были получены соответствующие фосфорсодержащие соединения по методикам, описанным ранее [2].

При подготовке образцов к работе полимеры сушили в вакууме в течение 50 час. при остаточном давлении 1–2 мм: кислоты при 50, а соли — при 80°.

Нами были сняты кинетические кривые выделения летучих продуктов термической деструкции на статической установке, позволяющей вести работу в вакууме, а также отбирать пробы газа для хроматографического анализа во время опыта. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2**.

Из рис. 1 видно, что скорость выделения летучих увеличивается в ряду: ПЭ < ПАФК-1 < ПАФК-6 < ПАФК-14.

При 350° ПЭ практически не выделяет газообразных продуктов деструкции, в то время как полимер ПАФК-14 заметно деструктирует при этой температуре.

Хроматографический анализ выделяющихся газов показал, что их состав и соотношение практически не меняются уже через 1 час после начала опыта. Вместе с тем полученные результаты однозначно указывают на то, что выделение продуктов деструкции из полиалкиленфосфиновых кис-

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

** Навеска полимера во всех случаях была равна 0,1500 ± 0,0002 г.

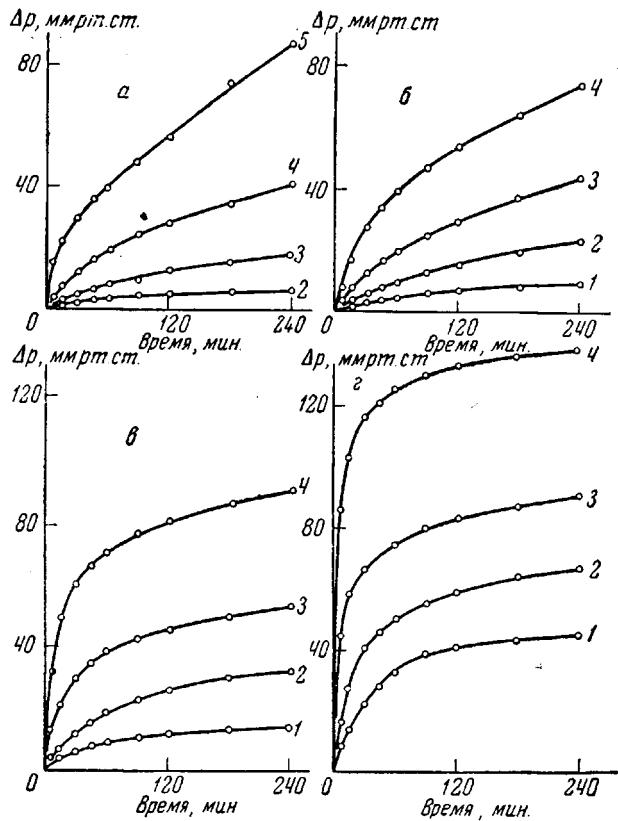


Рис. 1. Кинетика термической деструкции полиалкиленфосфиновых кислот и полистирина: а — ПЭ, б — ПАФК-1, в — ПАФК-6; г — ПАФК-14:
1 — 350°; 2 — 375°; 3 — 400°; 4 — 425°; 5 — 450°

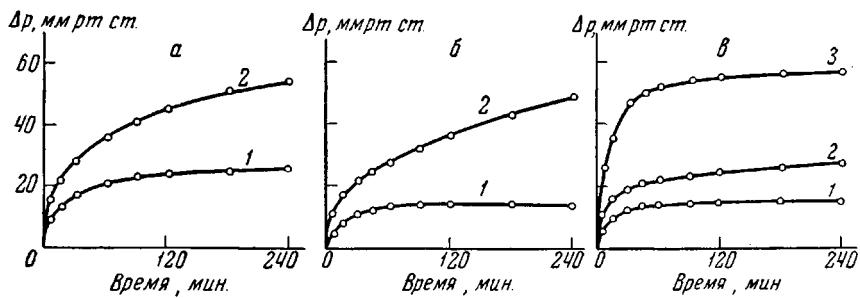


Рис. 2. Кинетика термической деструкции полиалкиленфосфонатов:
а — ПАФ-14-На, б — ПАФ-14-Ва, в — ПАФ-14-Рб:
1 — 350°; 2 — 400°; 3 — 450°

лот не связано только с процессами дегидратации и образованием пирофосфатных производных (табл. 1). Уже при 350° через 4 часа общие потери веса ПАФК превышают теоретически возможное количество потерь веса полимеров только за счет реакции дегидратации * (табл. 2)

* Количество образующейся из полимеров воды определяли при помощи гидрида кальция с дальнейшим анализом выделяющегося водорода на хроматографе [3].

Таблица 1

Состав продуктов термической деструкции исследованных полимеров
(400°, 4 часа)

Полимер	Мол. вес звена	n	Общие потери веса, %	Продукты деструкции					
				вода			водород		
				%	A*	B·10 ² **	%	A	B·10 ²
ПЭ	28	(1)	4,4	0,12	0,0019	0,09	0,45	0,063	3,25
ПАФК-1	1817	123	6,8	0,59	0,565	0,46	0,62	5,646	4,55
ПАФК-6	473	27	13,0	2,63	0,692	2,47	1,08	2,560	9,14
ПАФК-14	220	9	28,2	6,12	0,748	7,48	2,26	2,486	27,83
ПАФ-14-Na	264	9	11,3	0,84	0,123	1,23	1,10	1,450	16,02
ПАФ-14-Ba	355	9	10,5	0,89	0,176	1,76	0,97	1,721	19,12
ПАФ-14-Pb	425	9	3,0	0,70	0,165	1,65	0,23	0,489	5,42

* A — в молях на 1 моль структурной единицы. ** B — в молях на 1 моль метиленового звена; $B=A/n+1$.

Полимер	Продукты деструкции							Неидентифицированные продукты, %	
	метан			этилен			бутан-бутан-бутиленовая фракция, %		
	%	A	B·10 ²	%	A	B·10 ²			
ПЭ	0,82	0,014	0,70	0,80	0,008	0,40	1,22	0,03	
ПАФК-1	1,34	1,521	1,23	2,59	1,685	1,33	1,72	0,03	
ПАФК-6	2,17	0,643	2,29	4,35	0,732	2,62	2,61	0,11	
ПАФК-14	4,58	0,631	6,31	9,27	0,729	7,29	5,81	0,16	
ПАФ-14-Na	2,17	0,358	3,58	4,34	0,409	4,09	2,74	0,03	
ПАФ-14-Ba	1,94	0,431	4,31	4,14	0,524	5,24	2,51	0,03	
ПАФ-14-Pb	0,47	0,125	1,25	1,01	0,153	1,53	0,56	0,03	

Таблица 2

Потери веса (%) при термической деструкции полимеров
(Продолжительность опыта 4 часа)

Полимер	Температура деструкции, °C		Полимер	Температура деструкции, °C	
	350	400		350	400
ПЭ	0,1	4,4	ПАФ-14-Na	3,0	11,3
ПАФК-1	1,8	6,8	ПАФ-14-Ba	4,9	10,5
ПАФК-6	5,8	13,0	ПАФ-14-Pb	1,5	3,0
ПАФК-14	26,5	28,2			

Полиалкиленфосфонаты ПАФ-14-Na, ПАФ-14-Ba и ПАФ-14-Pb проявляют большую термостойкость по сравнению с исходной кислотой ПАФК-14, однако уступают полиэтилену.

Вместе с тем состав газообразных продуктов деструкции позволяет предполагать, что процесс протекает по радикальному механизму. Разложение полимеров во всех случаях подчиняется уравнению Аррениуса и протекает как реакция первого порядка.

В отличие от процессов термоокисления полиалкиленфосфиновых кислот [1] термодеструкция исследованных соединений (рис. 3), описывается одной величиной эффективной энергии активации E :

Полимер ПЭ ПАФК-1 ПАФК-6 ПАФК-14
E, ккал/моль 36,5 27,5 25,2 17,5

Такое явление также свидетельствует в пользу предположения о том, что дегидратация полиалкиленфосфиновых кислот не играет доминирующей роли в общем процессе. Тем не менее влияние реакции дегидратации сказывается на величине эффективной энергии активации ПАФК-14, содержащей большое число фосфиновокислых групп.

Таким образом, анализ состава газообразных продуктов (табл. 1) позволяет предполагать, что в условиях термической деструкции при относительно низких температурах происходит распад главной полимерной цепи по соседству с фосфиновокислой группой. Повышенное содержание водорода в продуктах деструкции полиалкиленфосфиновых кислот и их солей, видимо, говорит о том, что наиболее уязвимым местом является либо третичный атом углерода, либо углеродный атом, находящийся в β -положении к фосфиновокислой группе. В последнем случае могут легко образовываться различные низкомолекулярные нелетучие фосфорсодержащие соединения. Такие вещества были нами найдены и проанализированы. Элементарный анализ этих соединений позволяет предполагать (содержание фосфора в продуктах деструкции ПАФК-14 составляло 14—28%), что эти соединения являются алкилфосфонатами, алкильная цепь которых содержит от 2 до 9 атомов углерода.

Выводы

1. Исследована термическая деструкция полиалкиленфосфиновых кислот и некоторых их солей.
2. Найдено, что основными продуктами термодеструкции ПАФК и ПАФ являются водород, метан, этилен и углеводороды ряда C_4 , образующиеся в результате гомолитических разрывов различных типов связи.

Институт элементоорганических
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
6 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Роде, С. Р. Рафикова, М. Е. Ергебеков, Г. А. Дьячков, Д. Н. Васкевич, П. Г. Коновалов, Высокомолек. соед., 7, 928, 1965.
2. С. Р. Рафикова, Г. Н. Челнокова, М. Е. Ергебеков, Т. В. Ершова, Высокомолек. соед., 7, 65, 1965; С. Р. Рафикова, М. Е. Ергебеков. Докл. АН ССР, 160, 1331, 1965.
3. И. А. Ахипова, Диссертация, Алма-Ата, 1964.

THERMAL DEGRADATION OF POLYALKYLENEPHOSPHINIC ACIDS AND THEIR SALTS

*V. V. Rode, S. R. Rafikov, M. E. Ergebekov, G. A. D'yachkov,
D. N. Vaskerich, P. G. Konovalov*

Summary

The thermal degradation of polyalkylenephosphinic acids and some of their salts at 350 to 450° has been investigated. It has been found that the principal thermodegradation products of polyalkylenephosphinic acids and polyalkylenephosphonates are hydrogen, methane, ethylene and hydrocarbons of the series C_4 formed as the result of homolytic rupture of various bonds.

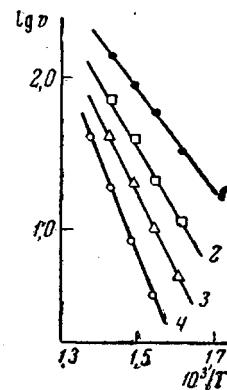


Рис. 3. Зависимость константы скорости термической деструкции ПАФК и ПЭ от обратной температуры:

- 1 — ПАФК-14;
2 — ПАФК-6;
3 — ПАФК-1;
4 — ПЭ