

УДК 678.01:54+678.744

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ХЛОРФОСФИРИРОВАНИЕ
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ***

С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Ю. В. Артемова

Реакция окислительного хлорфосфорирования была исследована рядом авторов как на примере низкомолекулярных [1], так и высокомолекулярных [2—4] соединений. Было отмечено [2], что в случае полиолефинов эта реакция не сопровождается значительной деструкцией основной цепи, а полизобутилен, полиметилметакрилат и полистирол претерпевают сильную деструкцию, и в этих случаях удается ввести в полимер лишь незначительное количество фосфора. Хлорфосфорирование поливинилацетата в литературе не описано.

В настоящей статье приводятся результаты исследования реакции окислительного хлорфосфорирования поливинилацетата и синтеза путем последующего гидролиза получаемого поливинил(ацетокси)фосфорилхлорида, поливинил(оксиацетокси)- и поливинил(окси)фосфиновых кислот, не описанных в литературе.

Экспериментальная часть

В реакцию употребляли поливинилацетат с молекулярным весом по вязкости 218 000 и содержанием ацетатных групп 96%. Реакцию поливинилацетата с PCl_3 и O_2 осуществляли аналогично реакции для полиолефинов [2—4], в приборе с дном из пористого стекла, емкостью $\sim 200 \text{ ml}$. В прибор заливали $\sim \frac{1}{3}$ общего количества треххлористого фосфора ($\sim 35 \text{ g}$), засыпали туда же порошок поливинилацетата ($\sim 5 \text{ g}$) и в течение 1,5—2 час. давали полимеру набухать при 60 — 65° в токе инертного газа. Реакционную смесь охлаждали до 20° и начинали пропускать кислород (щадительно высущенный над CaCl_2 , KOH и P_2O_5). При скорости подачи кислорода 40—45 л/час поливинилацетат растворялся в PCl_3 примерно через 30—35 мин. после начала пропускания кислорода и далее реакция протекала в гомогенной среде. По окончании реакции PCl_3 и POCl_3 щадительно отгоняли в вакууме и одновременно в слабом токе азота при температуре бани не выше 50° . Полученный поливинил(ацетокси)фосфорилхлорид гидролизовали либо хладной водой, либо кипячением в воде или водном 10%-ном растворе соляной кислоты или щелочи, получая, в зависимости от условий омыления, сополимеры разного состава.

Содержание фосфора в полимерах определяли сожжением вещества в колбе с кислородом и спектрофотометрическим определением по синему молибденовому комплексу **, а также из кривых потенциометрического титрования щелочью. Данные, полученные этими двумя методами, имели удовлетворительное совпадение. Содержание ацетильных групп определяли по методу Куна и Рота [5].

Концентрационную зависимость приведенной вязкости полимеров определяли в водно-щелочных растворах, поскольку в водных растворах такая зависимость имела аномальный вид, характерный для полиэлектролитов. Определяли механические свойства и гидрофильность полученных из полимеров пленок.

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

** Определение фосфора этим методом проведено в лаборатории микроанализа ИНЭОС Т. М. Шаниной.

Результаты и их обсуждение

Предварительно в глухих опытах (не в токе кислорода) было установлено, что поливинилацетат не взаимодействует с треххлористым фосфором, а с хлорокисью фосфора имеет место реакция с образованием дихлорфосфатных групп, при гидролизе которых образуется фосфорная кислота. Реакция эта аналогична исследованной нами ранее реакции бутилацетата с хлорокисью фосфора [6].

В табл. 1 приведены условия окислительного хлорфосфинирования поливинилацетата и некоторые свойства поливинил(оксиацетокси)фосфиновых кислот (содержащих примерно равное количество ацетатных и гидроксильных групп).

Таблица 1

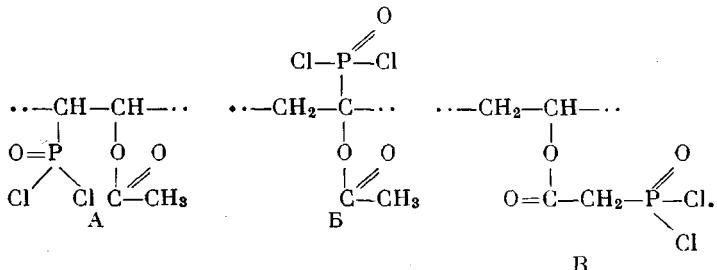
Условия окислительного хлорфосфинирования поливинилацетата (ПВА) и содержание фосфора в продуктах гидролиза (поливинил(оксиацетокси)фосфиновых кислотах)

Температура реакции, °С	Продолжи- тельность, часы	$\frac{г PCl_3}{г ПВА}$	Скорость про- пускания кис- лорода, л/час	Содержание фос- фора в тройных сополимерах, %
20	1	10/1	45	7,0
20	3	10/1	40—45	12,3
20	3	10/1	45	12,5
20	1,5	5/1	45	5,0
40	1,0	5/1	40—45	12,0
15—20	5,0	10/1	8	2,5

Как видно из этих данных, с увеличением продолжительности и повышением температуры реакции и скорости пропускания кислорода количество вводимого в полимер фосфора увеличивается. Максимально удалось ввести в поливинилацетат 12% фосфора, что соответствует содержанию одной фосфорилхлоридной группы в каждой двух структурных единицах поливинилацетата.

Омылением поливинил(ацетокси)фосфорилхлоридов кипячением с водой в течение 2—3 час получаются поливинил(оксиацетокси)фосфиновые кислоты, содержащие примерно равные количества ацетильных и гидроксильных групп. Нагревание поливинил(ацетокси)фосфорилхлорида с кислотой или щелочью приводит к исчерпывающему омылению ацетатных групп и образованию поливинил(окси)фосфиновых кислот.

Можно было предполагать, что при реакции окислительного хлорфосфинирования поливинилацетата могут получаться сополимеры, содержащие в основной цепи звенья различного строения:



Тщательное исследование продуктов гидролиза хлорфосфинированного поливинилацетата позволило сделать заключение, что фосфор вступает главным образом в основную цепь (формулы А или Б). Фосфинуксусную

кислоту, которая должна была образоваться в результате полного гидролиза полимера В, в продуктах гидролиза обнаружить не удалось. Однако среди продуктов гидролиза была найдена фосфорная кислота в количестве $\sim 5\%$ от веса исходного поливинилацетата. Это указывает на то, что наряду с окислительным хлорфосфинированием фосфора с ацетатными группами поливинилацетата, аналогично реакции хлорокиси фосфора с алкилацетатами, исследованной нами ранее [6]. Поливинил (оксиацетокси) фосфино-

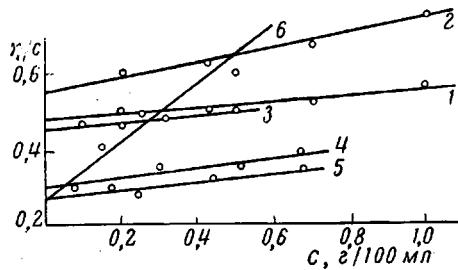


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости в разбавленной щелочи поливинил(оксиацетокси)фосфиновых кислот:

1 — 1%, 2 — 3%, 3 — 3,5%, 4 — 7%, 5 — 9%, 6 — 12,0%

Рис. 2. Гидрофильность пленок из поливинил(оксиацетокси)фосфиновых кислот, измеренная при 20° при 65%-ной относительной влажности воздуха:

1 — поливинилацетат, 2 — поливиниловый спирт, 3, 4, 5 — поливинил(оксиацетокси)фосфиновые кислоты, содержащие 2,5; 3,5 и 7,0% фосфора соответственно

вые кислоты, полученные омылением продуктов окислительного хлорфосфинирования поливинилацетата и содержащие обычно примерно равное количество ацетильных и гидроксильных групп при содержании фосфора до 3,5%, обладали довольно высокими значениями характеристических вязкостей (рис. 1, кривые 1, 2 и 3). Полимеры, содержащие 7—12% фосфора, имели обычно меньшее значение характеристических вязкостей (рис. 1, кривые 4, 5 и 6).

Полимеры, содержащие 3—5% фосфора, растворимы в водном спирте и водной щелочи и нерастворимы в воде; а полимеры, содержащие 7—12% фосфора, растворимы и в воде.

Из водно-спиртовых растворов методом полива могут быть получены жесткие, прочные пленки. Прочность их (см. табл. 2) выше прочности пленок из исходного поливинилацетата, но меньше прочности пленок из поливинилового спирта.

Поливинил(оксиацетокси)фосфиновые кислоты обладают значительной гидрофильностью и равновесная гидрофильность (при 65%-ной относительной влажности и 20°) тем выше, чем больше содержание фосфора в полимере (рис. 2).

Как поливинил(окси)-, так и поливинил(оксиацетокси)фосфиновые кислоты титруются щелочью как типичные двухосновные кислоты с переходами при $pH_1 \sim 5$ и $pH_2 \sim 9$.

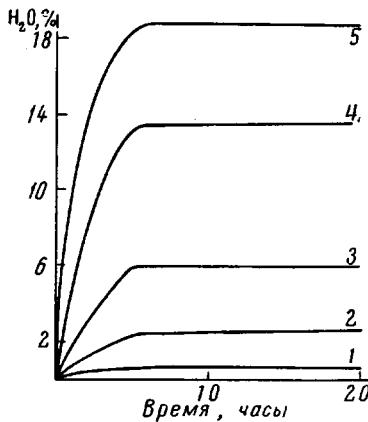


Рис. 2

Таблица 2
Механические свойства пленок из поливинил(оксиацетокси)фосфиновых кислот

Содержание фосфора, %	$[\eta]$ щелочного раствора, дЛ/г	Прочность на разрыв, кГ/см ²	Относительное удлинение, %
Поливинил-ацетат	7,0	320	0,51
	3,5	495	1,2
Поливинил-ацетат	2,5	650	3,3
Поливиниловый спирт		300	37
		980	56

Таблица 3

Набухаемость в воде термически спищих поливинил(оксиацетокси)фосфиновых кислот

Содержание фосфора, %	Набухаемость до сшивания, %	Набухаемость (%) после сшивания при:					
		50°		70°		100°	
		1 час	2 часа	1 час	2 часа	1 час	2 часа
3,5	270	290	200	240	200	60	20
9,0	500	560	350	200	100	130	50

Поливинил(оксиацетокси)- и особенно поливинил(окси)фосфиновые кислоты весьма лабильны; пленки, полученные из растворов полимеров, с течением времени теряют растворимость благодаря образованию межмолекулярных связей. После нагревания или облучения УФ-светом набухаемость пленок в воде резко падает (табл. 3), что указывает на увеличение густоты сетки.

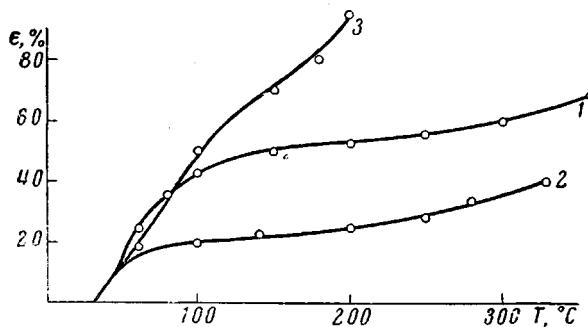


Рис. 3. Термомеханические кривые сжатия поливинил(оксиацетокси)фосфиновых кислот:

1, 2 — полимеры, содержащие 2,5 и 7,0% фосфора соответственно, 3 — поливинилацетат

Образование поперечных связей при нагревании подтверждается также и изменением характера термомеханических кривых сжатия (рис. 3).

Межмолекулярные связи не разрушаются полностью даже при продолжительном кипячении полимера с водной щелочью.

Выводы

1. Исследована реакция окислительного хлорфосфинирования поливинилацетата. Показана возможность введения в основную цепь поливинилацетата до 12% фосфора.

2. Путем омыления поливинил(ацетокси)фосфорилхлоридов получены поливинил(окси)- и поливинил(оксиацетокси)фосфиновые кислоты с различным содержанием фосфора и исследованы некоторые их свойства.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

- J. O. Clayton, W. L. Jensen, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3880, 1948; Л. З. Собо́ровский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин, Авт. свид. 117901; Бюлл. изобретений 1959, № 3, 14; Докл. АН СССР, **67**, 293, 1949; R. Graf, Chem. Ber., **85**, 9, 1952.
- J. P. Schroeder, W. P. Sopchak, J. Polymer Sci., **47**, 417, 1960; Химия и тех-

- нол. полимеров, 1961, № 12, стр. 3; J. P. Schroeder, E. C. Leonard, Пат. США 3008939; РЖХим., 1963, 23Т 128П.
3. Z. M a й а с e k, D. B e l l u š, B. B ö h m e g, Chem. zvesti, 17, 318, 1963; Д. Б е л л у ш, З. М а й а с e к, М. Л а з а р, Высокомолек. соед., 5, 145, 1963.
 4. С. Р а ф и к о в, Г. Н. Ч е л н о к о в а, М. Е. Е р г е б е к о в, Т. В. Е р ш о в а, Высокомолек. соед., 7, 65, 1965.
 5. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 273.
 6. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Ю. В. Артемова, Ж. общей химии, 35, 591, 1965.
-

OXIDATIVE CHLOROPHOSPHINATION OF POLYVINYLACETATE

S. R. Rafikov, G. N. Chelnokova, Yu. V. Artemova

Summary

Up to 12% phosphorus has been incorporated into polyvinylacetate by its oxidative chlorophosphination (reaction with phosphorus trichloride and oxygen). On subsequent saponification of the phosphorus chloride groups and partially or completely, of the acetate groups polyvinyl(hydroxyacetoxy)- and polyvinyl(hydroxy)phosphinic acids are obtained. Phosphorus has been shown to enter mainly into the principal chain of polyvinylacetate. Simultaneously with oxidative chlorophosphination reaction takes place between phosphorus oxychloride forming in the oxidation of PCl_3 and the acetate groups of polyvinylacetate. Some properties of the phosphorus-containing polymers have been investigated.
