

Выводы

1. Изучение релаксации напряжения в отверженном полиэфире показало, что она удовлетворительно описывается уравнением релаксации, предложенным Кольраушем.

2. Расчет равновесного модуля упругости по релаксационным данным показывает закономерное его изменение в процессе отверждения исследованного полиэфира.

3. По значениям равновесного модуля упругости можно проследить за скоростью процесса отверждения полиэфира и оценить степень завершенности этого процесса.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. иностр. лит., 1953.
2. Р. Flory, J. Reppel, J. Chem. Phys., 11, 512, 521, 1943.
3. Р. Flory, Chem. Rev., 35, 51, 1944.
4. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 76, 89, 1951.
5. F. Kohlrausch, Pogg. Ann., 119, 337, 1863.
6. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 314, 1964.
7. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 620, 1964.
8. Г. А. Дубов, В. Р. Регель, Ж. техн. физ., 25, 2542, 1955.

УДК 678.01:54+678.744

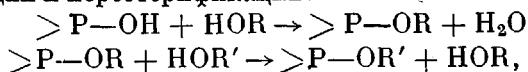
ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА КИСЛОТАМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА И ИХ ЭФИРАМИ *

Э. Е. Ницантьев, И. В. Фурсенко, В. Л. Львов

Несмотря на то, что химической модификации поливинилового спирта (ПВС) удалено большое внимание, фосфорилирование этого полимера изучено крайне незначительно. До настоящего времени опубликовано только несколько работ по синтезу фосфатов ПВС обработкой его хлорокисью фосфора [1—5] или фосфорной кислотой в присутствии мочевины [6]. Эфиры ПВС и кислот трехвалентного фосфора в литературе не описаны. Настоящее исследование ставит своей целью заполнение этого пробела. Начиная работу, мы имели в виду, что фосфорилирование ПВС (как и других высокомолекулярных полиолов, например целлюлозы и фенолформальдегидных смол [7]) с использованием производных трехвалентного фосфора должно идти лучше и сопровождаться меньшим числом побочных процессов, нежели фосфорилирование соответствующими пятивалентными реагентами. Синтезированные полиэфиры, подобно описанным ранее полифосфитам другого типа [8, 9], могут оказаться стабилизаторами пластиков; кроме этого в силу своей высокой реакционной способности они интересны в качестве полу продуктов при синтезе разнообразных пятивалентных фосфорсодержащих полиэфиров, которые непосредственным фосфорилированием ПВС получить затруднительно или практически невозможно.

* 16-е сообщение из серии «Фосфорсодержащие полимеры».

В качестве методов фосфорилирования ПВС мы использовали реакции этерификации и переэтерификации:



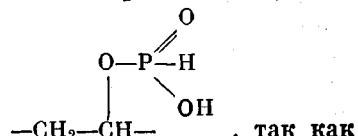
причем применяли фосфористую (I), циклогексилфосфонистую (II), гипофосфористую кислоты (III), диметилфосфит (IV), диэтилфосфит (V), ди- β -хлорэтилфосфит (VI) и трифенилфосфит (VII). ПВС реагирует с I в среде инертного растворителя (бензол, толуол), образуя полифосфиты, содержащие до 20% фосфора. Контроль за ходом фосфорилирования лучше всего осуществлять по количеству выделяющейся воды, которую удобно собирать в насадке Дина — Старка.

В зависимости от соотношения реагентов можно получать фосфиты ПВС



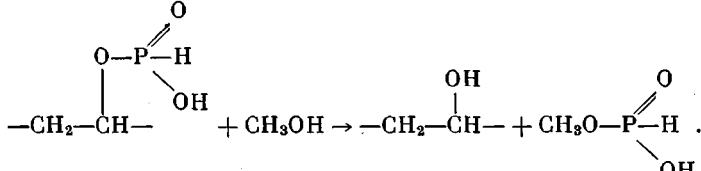
с разными свойствами. Если на элементарное звено ПВС ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$) используется в реакции 1 моль или большее количество кислоты I (вариант a), то образуются каучукообразные продукты, нерастворимые в воде и органических растворителях. При использовании меньшего количества кислоты I (вариант б) образуются порошкообразные вещества, частично растворимые в диметилформамиде или тетралине. Все полученные полифосфиты обладают пониженной горючностью, но сравнительно меньшей термостабильностью, чем ПВС.

Строение фосфитов ПВС доказано методом метанолиза с бумажнохроматографической регистрацией полученных продуктов. При применении этого метода к полифосфиту, полученному по варианту a, обнаружен главным образом монометилфосфит, что указывает на преобладание в по-

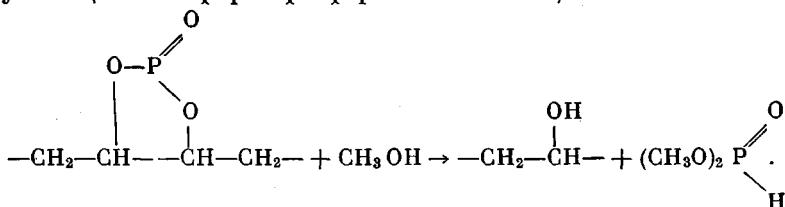


лифосфите моноалкилфосфитного фрагмента

, так как

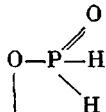


Продукт, полученный по варианту б, при соответствующей обработке дает диметилфосфит, это указывает на наличие в полифосфите фрагментов двузамещенных эфиров фосфористой кислоты, так как



Диметилфосфит может получаться только в соответствии с написанным уравнением. Этерификация монометилфосфита метанолом в данных условиях не имеет места, что подтверждено специальным исследованием [10]. В описанных реакциях получен кроме метилфосфита и ПВС, который в большинстве случаев полностью идентичен по своим физическим свойствам и ИК-спектрам исходному полимеру. Отсюда можно сделать вывод, что фосфорилирование ПВС кислотой I обычно не сопровождается заметной деструкцией и другими побочными процессами.

Фосфорилирование ПВС кислотами II и III протекает в аналогичных условиях. Однако при использовании кислоты III полученный продукт



иногда содержит наряду с фрагментом $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ некоторое количество фосфитных групп, что следует из результатов гидролиза этих продуктов, когда в продуктах гидролиза методом хроматографии на бумаге обнаружены как кислота III, так и кислота I. Очевидно, в условиях синтеза кислота III частично диспропорционирует до кислоты I и фосфина [II].

Нами также получены фосфиты ПВС методом переэтерификации с использованием простейших средних и кислых фосфитов. Фосфорилирование эфирами проводили в среде инертного растворителя (толуол, ксиол, хлорбензол). В случае использования в качестве растворителя избытка фосфита образуется продукт, который трудно очистить от не вступившего в реакцию реагента. Опыты показали, что метод переэтерификации дает обычно несколько худшие результаты, нежели метод этерификации, что, видимо, связано с худшей фиксацией эфиров по сравнению с кислотами на гидроксильных группах ПВС. Таким образом, закономерности, полученные при фосфорилировании низкомолекулярных спиртов, не повторяются в случае фосфорилирования ПВС.

В реакции фосфорилирования нами изучен не только порошкообразный ПВС, но и соответствующее волокно, которое в настоящее время производится промышленностью. В этом случае процесс удобно оформлять следующим образом: волокно из ПВС замачивают в растворе фосфорилирующего реагента (в качестве растворителя можно использовать метанол, воду, эфир и другие жидкости), далее волокно отжимают до определенной степени и выдерживают при нагревании в токе инертного газа. Таким образом нами получено волокно с содержанием фосфора до 10 %. Фосфорированное волокно ПВС обладает пониженной горючестью.

Экспериментальная часть

Все опыты проводили в атмосфере аргона. В работе использовали порошкообразный ПВС, изготовленный на Ереванском заводе, и волокнистый ПВС, полученный осаждением полимера метанолом из водного раствора.

Хроматографирование проводили на бумаге Ленинградского завода № 2 марки М, система бутанол : пиридин : вода = 6 : 4 : 3, проявление хроматограмм проводили обрызгиванием их 1 %-ным раствором перманганата калия [10].

Фосфорилирование порошкообразного ПВС фосфористой кислотой. К 48 г ПВС приливают раствор 30 г I в 200 мл метанола. Через 45 мин. быстро отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса, прибавляют 200 мл бензола и при перемешивании кипятят до тех пор, пока в насадке Дина—Старка, присоединенной к реакционной колбе, будет накапливаться вода* (обычно реакция заканчивается через 2,5—3 часа). Осадок отфильтровывают и промывают метанолом 3 раза по 200 мл, а затем бензолом. Специальными опытами установлено, что фосфористая кислота, сорбированная на ПВС, в условиях промывки удаляется полностью. Выход 70 г, для 1 %-ного раствора в диметилформамиде $\eta_{\text{уд}} = 0,77$; содержание фосфора 7 %.

Данные о продуктах, полученных при иных соотношениях реагентов и с использованием других фосфорилирующих средств, приведены в таблице.

Фосфорилирование порошкообразного ПВС диэтилфосфитом. В перегонный прибор помещают 7,1 г ПВС и 7,5 г V и 30 мл м-ксилола и оставляют на 30 мин. Нагревают при перемешивании, постепенно поднимая температуру бани до окончания отгонки этианола; охлаждают, отфильтровывают осадок и промывают метанолом (2 раза по 50 мл) и бензолом. Выход 8,2 г; содержание фосфора 5,5 %.

* В некоторых случаях, когда при совмещении ПВС с кислотой I не полностью отгоняется метанол, начало этерификации не сопровождается отделением воды в насадке Дина — Старка. В этих случаях следует жидкость, заполняющую насадку, заменить чистым бензолом.

Метанолиз фосфитов ПВС. 0,1 г фосфита нагревают 3 часа на водяной бане с 5 мл абсолютного метанола, фильтруют и фильтрат хроматографируют на бумаге. Фосфит, полученный по методу *a*, после метанолиза превращается вmono-метилфосфит ($R_f = 0,31$) и частично в диметилфосфит ($R_f = 0,78$). Чистый метилфосфит имеет $R_f = 0,78$, чистый диметилфосфит — 0,32.

Фосфорилирование порошкообразного ПВС

Reagent	Молей реагента на звено ПВС	Растворитель	$P, \%$	Reagent	Молей реагента на звено ПВС	Растворитель	$P, \%$
I	5	Бензол	20	III	3	Бензол	7,5
I	1	То же	10	V	0,3	<i>μ</i> -Ксиол	5,5
I	0,3	» »	7	VI	3	Тетралин	11,7
II	3	Толуол	6,4	VI	0,3	То же	8,2
				VII	0,3	Толуол	1,1

Гидролиз гипофосфита ПВС. 0,1 г гипофосфита нагревают 4 часа при 50°, с 5 мл воды, подкисленной соляной кислотой, фильтруют и фильтрат хроматографируют на бумаге, $R_f = 0,62$; заведомый образец гипофосфористой кислоты имеет $R_f = 0,61$.

Фосфорилирование волокна из ПВС фосфористой кислотой. 0,4 г волокна замачивают 30 мин. в растворе 2,5 г кислоты I в 20 мл эфира, отжимают до привеса 0,57 г и выдерживают 4 часа в атмосфере аргона при 90°. После отмычки избытка кислоты I получено волокно с содержанием 9,8% фосфора.

Фосфорилирование волокна из ПВС диметилфосфитом. 0,4 г волокна замачивают в 50%-ном метанольном растворе IV и отжимают до привеса 0,3 г. Далее обрабатывают как в опыте, описанном выше. Полученный продукт содержит 3% фосфора.

Выводы

1. Разработан способ синтеза неизвестных ранее фосфитов, фосфонитов и гипофосфитов поливинилового спирта с использованием реакции этерификации кислот трехвалентного фосфора и переэтерификации их эфиров.

2. Показана зависимость строения фосфитов поливинилового спирта от условий их синтеза.

3. Отмечено, что фосфорилирование поливинилового спирта фосфористой кислотой идет в более мягких условиях, нежели фосфорилирование диалкилфосфитами, что отличает поливиниловый спирт от низкомолекулярных спиртов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8 X 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Вгемап, Y. Murata, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1867, 1952.
2. Л. А. Вольф, Л. А. Цейтлина, А. И. Меос, Авт. свид., 145972, 1962; РЖХим., 1963, 17301.
3. Л. А. Цейтлина, А. И. Меос, Л. А. Вольф, Химич. волокна, 1963, № 5, 23.
4. Л. А. Цейтлина, А. И. Меос, Л. А. Вольф, Химич. волокна, 1964, № 6, 22.
5. I. Daul, I. Reid, K. Reinhardt, Industr. and Engng. Chem., 46, 1042, 1954.
6. Пат. США 2609360, 1952; Chem. Abstrs., 47, 920, 1953.
7. Э. Нифантьев, С. Г. Федоров, Вестник МГУ, серия II, 1964, № 4, 90.
8. Е. В. Кузнецов, А. О. Визело, С. С. Тюленев, И. М. Шермергорн, Тр. Казанского химико-технологического ин-та, вып. 30, 82, 1962.
9. П. А. Кирпичников, Э. Н. Тарасов, М. А. Баева, Т. В. Федорова, Высокомолек. соед., 7, 1368, 1965.
10. Э. Н. Нифантьев, Л. П. Левитан, Ж. общ. химии, сб. Проблемы органического синтеза, 1965, стр. 293.
11. W. A. Jenkins, K. T. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1353, 1952.