

# ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ К ПОЛИЕНАМ

*B. V. Береснев, П. А. Кирничников*

Наличие химически активных двойных связей у полиенов дает возможность присоединять к ним молекулы с различными реакционноспособными группами [1]. Опубликована работа [2] о взаимодействии диалкилфосфористых кислот с натуральным каучуком. В данной работе приводятся результаты присоединения диалкилдитиофосфорных кислот к синтетическим каучукам СКИ-3 и СКД. Взаимодействие подобных соединений с непредельными полиэфирами в присутствии щелочных катализаторов изучено Пудовиком с сотрудниками [3].

## Экспериментальная часть

Каучук СКИ-3 с характеристической вязкостью  $[\eta] = 2,9$  и СКД с  $[\eta] = 3,3$  экспонтировали в аппарате Сокслета 50 час. ацетоном для извлечения стабилизатора.

Диалкилдитиофосфорные кислоты (ДАДТФК) синтезированы по описанной методике [4] взаимодействием  $P_2S_5$  с соответствующими спиртами. Константы полученных кислот хорошо совпадали с литературными.

Перекись бензоила очищали переосаждением из раствора в хлороформе метанолом.

В трехгорлой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, приготавляли при перемешивании раствор каучука в сухом бензole (5 вес. %). После полного растворения каучука в колбу вносили рассчитанное количество катализатора и ДАДТФК. Смесь нагревали при 80–82° и энергичном перемешивании. Реакцию проводили в течение 6 час. По окончании реакции полимер осаждали большим объемом метанола, тщательно промывали метанолом и сушили в вакууме при 30–40° до постоянного веса. Некоторые опыты были поставлены по методике, описанной в работе [2].

Таблица 1

**Присоединение ДИПДТФК к СКИ-3**  
(Время реакции 6 час., 80–82°, соотношение ДИПДТФК : звено изопрена = 1 : 1)

Катализатор	Характеристика продукта присоединения					
	наименование	концентрация, моль · 10 <sup>-3</sup> моль ДИПДТФК	P, %		S, %	
			абсолютн. значение	от теоретич.	абсолютн. значение	от теоретич.
CH <sub>3</sub> ONa	—	—	4,58	41,7	9,36	41,2
ГПИПБ	8,95	—	2,6	23,7	6,64	29,2
ДНАИМК	8,29	—	4,15	37,8	7,87	34,7
ПБ	5,62	—	4,78	43,6	11,08	48,8
УФ-облучение*	—	—	4,86	44,2	10,52	46,4
						1,72

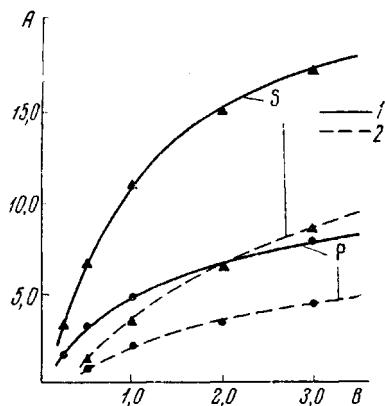
\* Облучение лампой ПРК-2 на расстоянии 20 см от кварцевой колбы.

Содержание фосфора в полимере определяли фотоколориметрическим методом [5], серы — по методике [6]. Вязкость полученных фосфорсерусодержащих полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при  $20 \pm 0,1^\circ$  из бензольных растворов по общепринятой методике [7]. ИК-спектры снимали в пленках на приборе UR-10 с призмой NaCl. Образцы перед снятием ИК-спектров дважды переосаждали метанолом из раствора в хлороформе.

Условия проведения реакции и характеристика полученных полимеров приведены в табл. 1–3.

## Обсуждение результатов

В зависимости от условий и характера исходных реагентов полизопрен вступает в реакцию по радикальному и ионному механизму [4]. Показано [3], что ДАДТФК взаимодействует с непредельными полиэфирами в присутствии щелочных катализаторов практически полностью. Присоединение дилозопропилдитиофосфорной кислоты (ДИПДТФК) к полизопрену в при-

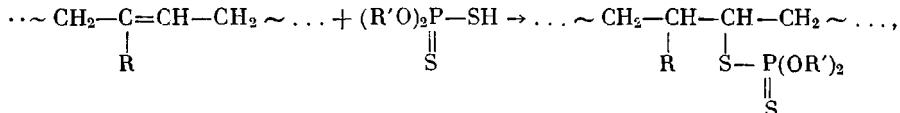


Влияние количества ДИПДТФК в реакционной смеси на содержание фосфора (P) и серы (S) в полимере:

1 — каучук СНК-3; 2 — каучук СКД.  
 А — содержание Р и S в полимере,  
 %; В — моли ДИПДТФК/звено изо-  
 прена

невысокой реакционной способностью двойных связей молекулы полиэна в отношении ДИПДТФК.

Реакция, по-видимому, протекает по схеме



где R = CH<sub>3</sub> или H; R' = Alk.

Как видно из приведенной схемы, целевой продукт должен содержать два атома серы на один атом фосфора, что хорошо выполняется в случае проведения реакции в присутствии метилата натрия. Повышенное содержание серы в случае радикальных катализаторов можно объяснить тем, что основная реакция сопровождается побочными процессами. Как и следовало ожидать, реакционная способность СКД в отношении ДИПДТФК ниже, чем СКИ-3.

Реакционная способность ДАД-ТФК в отношении полизопрена уменьшается с увеличением алкильного радикала в кислоте; кислота с изоалкильным радикалом реагирует в меньшей степени, чем нормальная (табл. 2). В случае диметилдитиофосфорной кислоты во время проведения реакции присоединения наблюдается гелеобразование.

### Присоединение $(\text{B}'\text{O})_2\text{PSSH}$ к СБИ-3

(Время реакции 6 час., 80—82°, соотношение ДАДТФК : звено изопрена = 1 : 1, перекись бензоила 2 вес. % от каучука)

<i>R'</i>	P, %		S, %	
	абсо- лютн. значение	от теоре- тич.	абсо- лютн. значение	от теори- ческ.
CH <sub>3</sub>	9,51	69,3	18,9	66,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,32	48,4	10,25	45,2
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4,78	43,6	11,06	48,8

Увеличение времени реакции и дополнительное введение ПБ приводит к увеличению содержания Р и S, однако в этих условиях резко увеличивается деструкция полимера (табл. 3).

Полученные продукты хорошо растворяются в бензоле, толуоле, хлороформе, четыреххлористом углероде; несколько хуже — в дихлорэтане и плохо — в гептане. Сохранение растворимости модифицированных продуктов позволяет предположить, что реакция присоединения ДАДТФК протекает без значительного структурирования полимера.

В ИК-спектрах фосфорсерусодержащих продуктов имелась полоса  $717 \text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена валентными колебаниями группы  $\text{C}=\text{S}$ .

Полоса  $665 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, относится к группе  $\text{P}=\text{S}$ . Интенсивная полоса  $975 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к связи  $\text{P}-\text{O}-\text{R}$  (по литературным данным для этой связи область поглощения  $1050-990 \text{ см}^{-1}$  [8]). Валентным колебаниям группы  $\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$

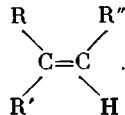
Таблица 3

Присоединение ДИПДТФК к СКИ-3 и СКД

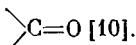
(Время реакции 24 часа, соотношение ДИПДТФК : звено изопреина = 2 : 1)

Каучук	Катализатор		$T, ^\circ\text{C}$	Р, %		S, %		Inl
	наименование	концентрация, моль $\cdot 10^{-3}$ моль ДИПДТФК		абсолютн. значение	от тео- ретич.	абсолютн. значение	от тео- ретич.	
СКИ-3	ПБ	2,81	80—82	8,27	75,3	20,22	89,2	1,05
СКИ-3	ГПИПБ	4,47	70—72	8,14	74,1	20,69	91,2	0,80
СКД	ПБ	2,81	80—82	5,1	44,2	11,61	48,6	1,8

соответствует поглощение  $1145$  и  $1170 \text{ см}^{-1}$  [9], в спектрах наших продуктов этой связи соответствуют полосы  $1140$  и  $1175 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность поглощения связи  $\text{C}=\text{C}$  (полоса при  $1670 \text{ см}^{-1}$ ) в наших продуктах резко падает, что говорит о том, что присоединение идет по двойной связи полиенов. То же самое можно сказать и о полосе  $840 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям [9]



В ИК-спектрах полученных полимеров имеется поглощение в области  $1110$  и  $1700-1750 \text{ см}^{-1}$ , которое может быть отнесено к карбонильным группам



Выводы

1. Проведена реакция присоединения ДАДТФК к полизопреину и полидивинилу, изучены некоторые условия реакции.

2. Фосфорсерусодержащие продукты охарактеризованы по данным элементарного анализа, ИК-спектрам и вязкости.

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
5 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Ле Бра, Химия и технол. полимеров, 6, 125, 1966.
- П. М. Завлин, М. А. Соколовский, Р. С. Тенишева, Ж. прикл. химии, 37, 929, 1964.

3. А. Н. Пудовик, Г. И. Евстафьев, Р. А. Черкасов, Докл. АН СССР, 145, 344, 1962.
  4. М. И. Кабачник, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1952, 727.
  5. T. S. Ma, J. D. McKinley, Mikrochemie, 1953, 1—2, 4.
  6. J. Lysyj, J. E. Zaremba, Analyt. Chem., 30, 3, 428, 1958.
  7. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, И. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.
  8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
  9. К. Накапаси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
  10. Б. В. Столяров, Ж. прикл. химии, 34, 2626, 1961.
- 

УДК 678.01:53

## О СПЕЦИФИЧЕСКОМ ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЕЛИЧИНУ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

*A. E. Нестеров, B. E. Эскин*

При исследовании явления критической опалесценции растворов поливинилнафтилина (ПВН) и поли- $\beta$ -нафтилметакрилата (ПНМА) в ряде растворителей [1, 2] было установлено, что величина энергии когезии этих полимеров в полярных растворителях существенно выше, чем в слабо полярных (см., например, табл. 1 [1]).

С целью выяснить, не связано ли указанное обстоятельство с конкретной структурой этих полимеров (наличие нафтилового цикла в ПВН и

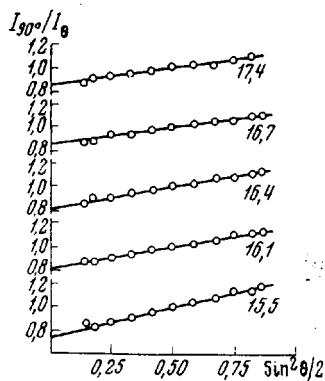


Рис. 1. Зависимость  $I_{90^\circ} / I_0$  от  $\sin^2 \theta / 2$  для фракций полибутилметакрилата с  $M_w = 1.9 \cdot 10^6$  в смеси бензол — гептан (1 : 7,3 по весу). Цифры у кривых соответствуют температуре в  $^\circ\text{C}$

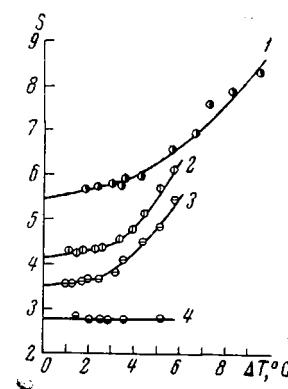


Рис. 2. Зависимость  $S$  от  $\Delta T$  для фракций полибутилметакрилата в смеси бензол — гептан (1 : 7,3 по весу). Молекулярный вес: 1 —  $3,0 \cdot 10^6$ ; 2 —  $1,8 \cdot 10^6$ ; 3 —  $1,3 \cdot 10^6$ ; 4 —  $0,8 \cdot 10^6$

ПНМА), нами для растворов полимера, не содержащего нафтиловый цикл — полибутилметакрилата (ПБМА) были предприняты сравнительные измерения в изопропиловом спирте [3] и в смеси бензол — гептан (1 : 7,3 по весу).

Методика эксперимента была подробно описана в [3]. Исследовали фракции ПБМА в диапазоне молекулярных весов  $M_w (0,19 \div 3,0) \cdot 10^6$ .