

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА

И. И. Юкельсон, З. А. Окладникова, Т. М. Евсюкова

Введение фосфора в макромолекулу полимера придает ему огне-, свето- и химическую стойкость [1–3]. Ниже приведены результаты изучения фосфорилирования полифениленэтила (ПФЭ) треххлористым фосфором в присутствии AlCl_3 .

Экспериментальная часть

Фосфорилирование ПФЭ проводили без растворителя и в растворителе (хлорбензоле).

Термомеханическую кривую фосфорилированного ПФЭ снимали на приборе [4]. ИК-спектры поглощения снимали на спектрометре ИКС-14А.

Определение обменной способности и химической стойкости фосфорилированных полимеров проводили по методике [5].

Химическую стойкость выражали отношением статистической обменной емкости фосфорилированного ПФЭ после контакта с кислотой или щелочью к обменной емкости исходного образца.

Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 приведена зависимость степени фосфорилирования ПФЭ от длительности реакции и от количества AlCl_3 .

Как видно, самая высокая степень фосфорилирования была достигнута при введении в смесь двух молей AlCl_3 , на звено ПФЭ и нагревании реакционной смеси при $60\text{--}65^\circ$ в течение 2,5 час.

В результате фосфорилирования ПФЭ в отсутствие растворителя получены твердые светло-серого цвета полимеры, в основном нерастворимые

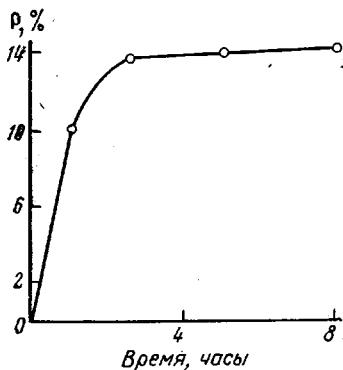


Рис. 1

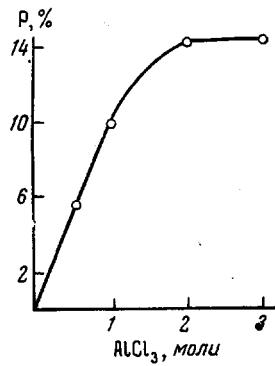


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени фосфорилирования ПФЭ от длительности реакции при $60\text{--}65^\circ$. На одно звено ПФЭ использовали 6 молей PCl_3 и 2 моля AlCl_3 .

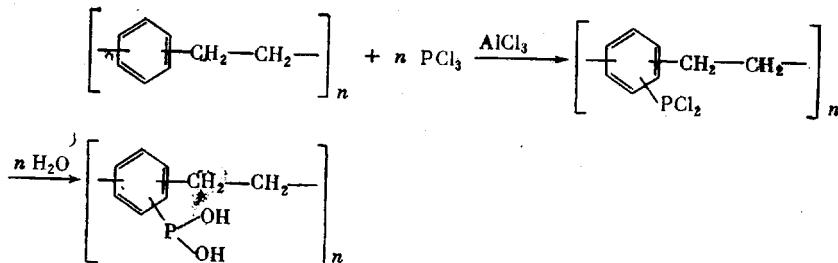
Рис. 2. Зависимость степени фосфорилирования ПФЭ от количества AlCl_3 (в молях), приходящихся на одно звено ПФЭ. Условия опытов: 6 молей PCl_3 на звено ПФЭ, продолжительность — 2,5 часа

в органических растворителях. Исходный же ПФЭ растворим в обычных органических растворителях. В случае проведения реакции в хлорбензоле получен полимер с содержанием фосфора 12,25% и растворимый в ароматических углеводородах. Однако после гидролиза и сушки полимер потерял растворимость в органических средах, но сохранил ее в щелочах.

ИК-спектры всех фосфорилированных образцов смолы показали наличие в них полос поглощения, соответствующих колебаниям связей $\text{P}=\text{O}$

(1150—1170 cm^{-1}), Р—OH (2550—2720 cm^{-1}) и Р—арил (1435—1450 cm^{-1}); связи Р—алкил не обнаружены.

Следовательно, при взаимодействии ПФЭ с треххлористым фосфором в присутствии AlCl_3 протекает реакция электрофильного замещения водорода в бензольном кольце. Образование в ПФЭ фосфенилхлоридных групп и последующий их гидролиз можно представить следующим образом:



Однако наличие в спектре поглощения полос Р=O-связей свидетельствует о том, что после гидролиза промежуточного комплекса образуются также и группы фосфиновой кислоты.

Образование твердых фосфорилированных полимеров и потеря растворяющей способности их свидетельствует о том, что в процессе фосфорилирования ПФЭ протекает спивка макромолекул ПФЭ, вероятно, в результате

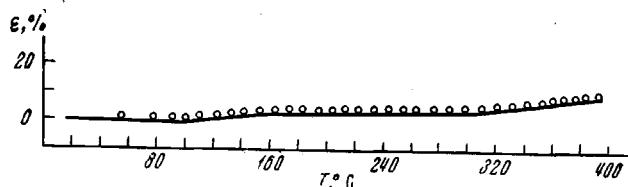


Рис. 3. Термомеханическая кривая фосфорилированного ПФЭ

те реакции дегидрохлорирования за счет образовавшихся фосфенилхлоридных групп и атомов водорода бензольного кольца.

Для того чтобы выяснить, не происходит ли структурирование исходного ПФЭ под влиянием AlCl_3 , параллельно нагревали ПФЭ при 60—65° в течение 5 час. в присутствии AlCl_3 (2 моля на звено ПФЭ). После такой

Обменная емкость и химическая стойкость (ХС) фосфорилированных образцов полифениленэтила

Содержание Р в фосфорилированном ПФЭ, %	COE_H	5 н. HCl		5 н. NaOH	
		COE_K	ХС, %	COE_K	ХС, %
10,06	6,0	5,8	96,5	5,8	96,5
13,86	7,4	7,0	94,6	7,2	97,2
14,12	7,0	6,7	95,6	6,8	97,3
14,50	8,3	7,8	94,6	7,9	96,0

П р и м е ч а н и е. COE_H и COE_K — полная обменная емкость до и после контакта с кислотой или щелочью, соответственно.

обработки ПФЭ хорошо растворялся в обычных органических растворителях.

Степень структурирования ПФЭ зависит от количества взятого для реакции AlCl_3 . Так, в присутствии 0,5 молей AlCl_3 на звено ПФЭ получен

вязкий растворимый полимер, содержащий 5% Р, а в случае 1 моля AlCl_3 образуется твердый частично растворимый полимер, содержащий 10% Р. Этот полимер после гидролиза, промывки водой и сушки полностью нерастворим, что может быть объяснено дополнительным структурированием смолы за счет свободных фосфорокислых групп.

О наличии пространственной структуры в фосфорилированных полимерах свидетельствует и термомеханическая кривая (рис. 3).

В таблице приведены результаты исследования ионообменной емкости по NaOH твердых нерастворимых фосфорилированных полимеров и их химической стойкости.

Как видно из таблицы, фосфорилированные образцы ПФЭ обладают достаточно высокой ионообменной способностью и химической стойкостью.

Выводы

1. Исследована реакция фосфорилирования полифениленэтила треххлористым фосфором в присутствии AlCl_3 .

2. Получены фосфорсодержащие полимеры, обладающие ионообменными свойствами и стойкостью к кислотам и щелочам.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
10 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, Лу Сяно-жао, А. С. Тевлина, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 3, 41, 1961.
2. Г. Ф. Бебих, Т. П. Сакодынская, Высокомолек. соед., 8, 343, 1966.
3. А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, Э. П. Агапова, Высокомолек. соед., 6, 1327, 1964.
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
5. К. М. Салададзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.