

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XIX

1977

№ 11

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:547.241

### ГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ В БОКОВОЙ ЦЕПИ

Полимеры, содержащие фосфор, связанный ковалентно с углеродом, представляют большой интерес для решения теоретических и прикладных задач. Обычно эти вещества получают сложными полимераналогичными превращениями, например фосфорилированием по Фриделю-Крафтсу [1].

Мы нашли, что высокомолекулярные соединения различной химической природы с фосфором в боковых цепях можно легко получить из аллиловых производных полимеров путем их свободно-радикального гидрофосфорилирования\*. Использовали аллиловые эфиры целлюлозы (I), по-

#### Условия гидрофосфорилирования полимеров

Исходный полимер	$\gamma$ , % *	Фосфорилирующий агент	Растворитель	Время реакции, часы	T, °C	Содержание P, %
I	80	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Вода – диоксан	4	80	6,38
	80	Диэтилфосфит	–	5	80–85	6,2
II	50	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	Диоксан	5	80	10,7
	50	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Вода – диоксан	6	85	5,4
	50	Диэтилфосфит	–	5	85	5,5
III	40	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Вода – бензол	5	80	4,0
IV	50	То же	Метанол	5	70	4,5
	50	Диэтилфосфит	То же	5	70	5,0
	50	Дибутилфосфит	»	5	70	4,8

\*  $\gamma$  — содержание аллильных групп на звено полимера.

ливинилового спирта (II), фенолформальдегидных смол (III) и поли-4-винил-N-аллилпиридин (IV). В качестве гидрофосфорилирующих агентов применяли фосфорноватистую кислоту и ее соли и диалкилфосфиты. Реакцию проводили в присутствии перекиси бензоила в атмосфере инертного газа. Гидрофосфорилирующий агент брали в полуторакратном избытке. Присоединение фосфорноватистой кислоты и ее солей к полимерам осуществляется в присутствии растворителей (вода, диоксан, ДМФ, метанол и т. д.). Наилучшим гидрофосфорилирующим агентом является фосфорноватистая кислота. Процесс проходит в течение 4–5 час. при 80–85°. Получены полимеры, содержащие от 4 до 11% фосфора, обладающие самогасящими свойствами.

В ИК-спектрах продуктов присоединения фосфорноватистой кислоты и ее солей к полимерам, содержащим аллильные группы, появляется широкая и интенсивная полоса валентных колебаний группы P=O в области

\* Ранее опубликовано краткое сообщение о гидрофосфорилировании по кратным связям основной цепи натурального каучука [2].

$1150-1200 \text{ см}^{-1}$ , причем в случае фосфорилирования аллиловых эфиров полоса валентных колебаний С—О—Р-связи в области  $1020-1050 \text{ см}^{-1}$  отсутствует, т. е. содержащиеся в полимере атомы фосфора связаны только с атомами углерода. В ИК-спектрах продуктов гидрофосфорилирования полимеров диалкилфосфитами проявляются полосы валентных колебаний группы Р=О в области  $1250-1270 \text{ см}^{-1}$  и группы Р—О—С в области  $1020-1050 \text{ см}^{-1}$ .

Отсутствие примесей исходных гидрофосфорилирующих агентов устанавливали методом бумажной и тонкослойной хроматографии. В таблице сведены данные лучших опытов по фосфорилированию полимеров, содержащих аллильные группы.

Нифантьев Э. Е., Капралов А. И., Магдеева Р. К.

Поступило в редакцию  
18 V 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Sander, E. Steininger, J. Macromolec. Sci., C2, 57, 1968.
2. П. М. Завлин, М. А. Соколовский, Р. С. Тенишева, Ж. прикл. химии, 37, 928, 1964.

УДК 541.539.3

## БОЛЬШИЕ ОБРАТИМЫЕ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Нами было проведено исследование обратимости больших деформаций кристаллических полимеров (полипропилена, полиэтилена высокой плотности, поликарбоната), ориентированных в жидкких средах. В качестве жидкких сред были использованы гептан, четыреххлористый углерод, метилэтилкетон. Все выбранные жидкости вызывают ограниченное набухание исследованных кристаллических полимеров при комнатной температуре.

Хорошо известно, что при растяжении кристаллических полимеров на воздухе при величинах деформации, примерно соответствующих пределу вынужденной эластичности, в них развивается шейка. Величина усадки при этом невелика и в случае, например, ПЭ составляет 10–15% от величины предварительной вытяжки (рисунок, кривая 4). Из литературных данных известно, что полная усадка ориентированных таким образом полимеров наблюдается лишь вблизи их температуры плавления [1].

В то же время нами было обнаружено, что большие деформации кристаллических полимеров в жидкких средах практически полностью обратимы при комнатной температуре, т. е. при температуре вытяжки (кривые 1, 2, 3). Из рисунка видно, что величина усадки после деформирования полипропилена в гептане вплоть до 300% достигает 90–97% от величины предварительной вытяжки. Дальнейшее увеличение степени вытяжки полипропилена в жидккой среде приводит к некоторому уменьшению величины усадок.

Следует отметить, что обратимость больших деформаций проявляется лишь при контакте кристаллического полимера с жидккой средой. Так, если высушить полимер, предварительно растянутый в жидккой среде, в изометрических условиях, то величина его усадки после снятия нагрузки значительно уменьшается (кривая 5). Однако если ориентированный таким способом образец кристаллического полимера вновь привести в контакт с жидккой средой, то он снова будет испытывать значительную усадку (кривая 6).

Проведенные нами структурные исследования свидетельствуют, что при деформации кристаллических полимеров в жидкких средах не наблю-