

УДК 541.64:542.959.9

ГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИАЛЛЕНА

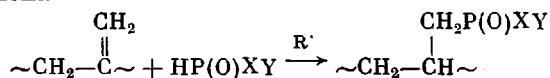
Нифантьев Э. Е., Маедеева Р. К., Капралов А. И.,
Разумовская И. В., Чичагова Ю. Л., Табер А. М.,
Калечиц И. В.

Исследовано гидрофосфорилирование полиаллена в присутствии органических перекисей. В качестве гидрофосфорилирующих агентов применяли фосфорноватистую кислоту и ее соли, алкилфосфонистые кислоты и диалкилфосфиты. Получены фосфоналкилированные полимеры, содержащие до 11% фосфора, нерастворимые в органических растворителях и не поддерживающие горение. Изучено строение и физические свойства полимеров. Найдено, что гидрофосфорилирование полиаллена приводит к понижению степени кристалличности полимеров и повышению их термостойкости. Осуществлены полимераналогичные превращения полиалленфосфонистой кислоты.

Среди фосфорсодержащих высокомолекулярных соединений наименее изучены гомоцепочные полимеры, в которых фосфор непосредственно связан с основным углеродным скелетом макромолекулы. Такие вещества гидролитически и термически стабильны, а также подобно другим фосфорсодержащим высокомолекулярным веществам огнестойки, обладают комплексообразующей способностью, высокими адгезионными и другими качествами [1, 2].

В настоящей работе рассмотрен вопрос о синтезе и некоторых свойствах полимеров на основе полиаллена, содержащих структурный фрагмент $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{XY})$. Ранее описано получение родственных систем путем полимеризации аллилфосфонатов [3]. К сожалению, аллилфосфонаты труднодоступны, а продукты их уплотнения обладают небольшой молекулярной массой и низкой температурой плавления.

Нами впервые показана возможность гомолитического гидрофосфорилирования полиаллена



Подобные свободнорадикальные реакции широко изучены применительно к низкомолекулярным соединениям [4, 5]. Кроме того, они на единичных примерах осуществлены с натуральным каучуком [6] и аллиловыми эфирами целлюлозы, поливинилового спирта и фенолформальдегидных смол [7].

Гидрофосфорилирование полиаллена, частично спшитого в процессе получения, проводили в гетерогенной среде с использованием избытка гидрофосфорильных реагентов. В качестве последних использовали фосфорноватистую кислоту и ее соли, алкилфосфонистые кислоты и диалкилфосфиты. Реакцию катализировали различными перекисями; лучшие результаты получены с перекисью бензоила при $80 - 85^\circ$. Популярная в гидрофосфорилировании перекись трет.бутила требует более высокой температуры ($140 - 150^\circ$), при которой отмечается частичное разложение полиаллена.

Эффективность гидрофосфорилирования полиаллена определяется рядом структурных и экспериментальных факторов. Так, присоединение фосфорноватистой кислоты к полиаллену происходит легче, чем ее солей. Добавление воды отрицательно влияет на ход реакции. Например, при взаимодействии кристаллической фосфорноватистой кислоты с полиалленом образуется полимер с содержанием фосфора 11%, при фосфорилировании же фосфорноватистой кислотой, полученной перед реакцией из ее соли и концентрированной соляной кислоты, образующийся продукт со-

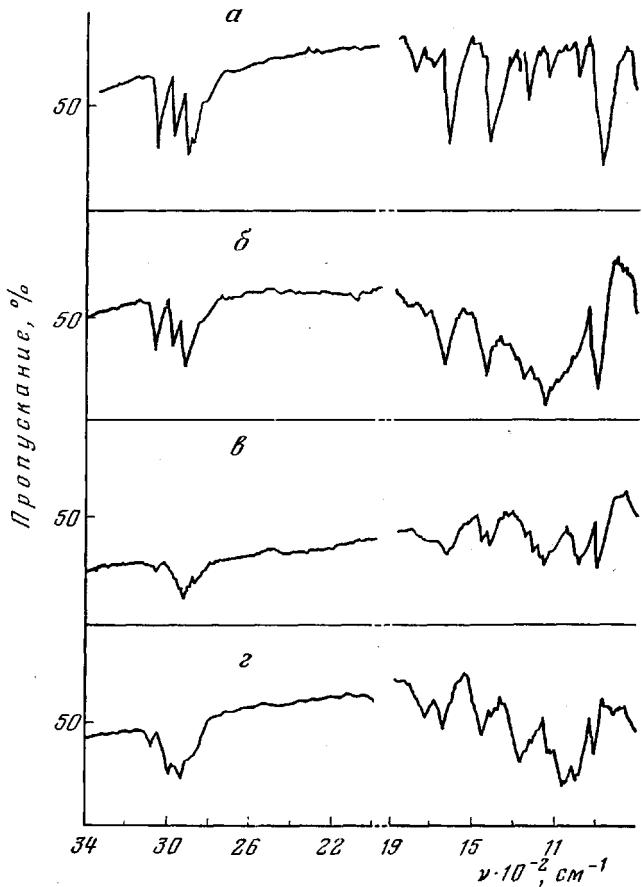


Рис. 1. ИК-спектры:
α — ПА, β — ПА, гидрофосфорилированный фосфорноватистой
(β), гексилфосфонистой кислотой (γ) и диэтилфосфитом (δ)

держит 8,7% фосфора, при проведении реакции с 10—15%-ным раствором фосфорноватистой кислоты в воде получается полимер с содержанием фосфора до 2%. Присоединение фосфорноватистой кислоты к полиаллену лучше проводить в диоксановой среде, а ее солей — в уксусно-диоксановой. Реакция полиаллена с алкилфосфонистыми кислотами полнее проходит также в диоксановой среде, а с диалкилфосфитами — в отсутствие растворителей. Было изучено гидрофосфорилирование полиаллена следующими диалкилфосфитами: диэтил-, дипропил-, дибутил- и ди- β -хлорэтилфосфитом. Последний оказался наименее реакционноспособным (таблица). Отсутствие сорбированных примесей исходных гидрофосфорилирующих агентов устанавливали анализом промывных жидкостей методом бумажной и тонкослойной хроматографии с применением соответствующего фосфорилирующего соединения в качестве свидетеля.

Гидрофосфорилированные полимеры — бесцветные порошки, которые ни в чем не растворяются; они не поддерживают горения. Эти полимеры характеризовали данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектре исходного полиаллена (рис. 1, а) наблюдаются интенсивные полосы валентных колебаний связи $C=C$ при 1640 см^{-1} , винилиденовых групп при 3080 см^{-1} и внеплоскостных деформационных колебаний

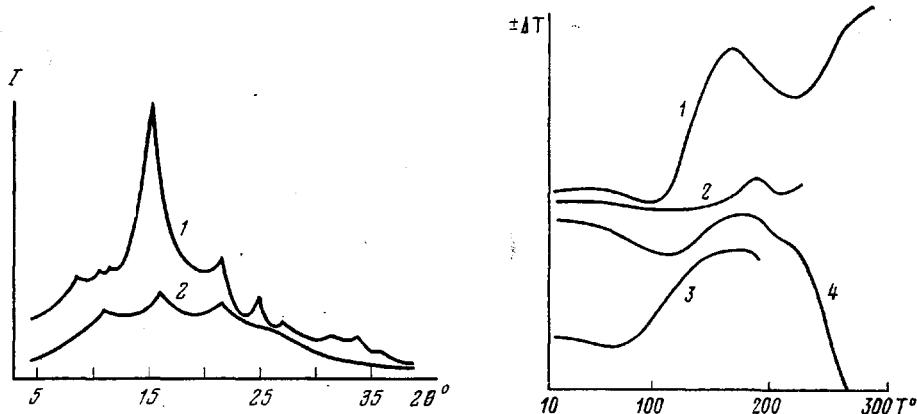


Рис. 2. Дифрактограммы: 1 — ПА, 2 — ФПА

Рис. 3. Кривые ДТА (1, 2, 3) и ТГА (4) для ПА (1, 2, 4) и ФПА (3); 2 — повторное нагревание ПА

винилиденовых групп в области 895 см^{-1} и менее интенсивные полосы внеплоскостных деформационных колебаний винильных групп в области 995 см^{-1} и *цис*-пропиленовых групп при 710 см^{-1} . В ИК-спектрах продуктов присоединения фосфорноватистой кислоты и ее солей к полиаллену появляется широкая и довольно интенсивная полоса валентных колебаний группы $P=O$ в области $1170 - 1150 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, б). В ИК-спектре

Гидрофосфорилирование полиаллена

Гидрофосфорилирующий агент	Перекись *	Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Время реакции, час	Содержание Р, %
H_3PO_2	ПБ	Диоксан	80–85	5	11,07
		Диоксан – вода	80–85	5	8,72
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	ПТБ	Метанол	140	4	5,49
	ГПТБ	Диоксан – уксусная кислота	95–100	4	4,59
	ПБ	Диоксан – уксусная кислота	80–85	5	2,52
Гексилфосфонистая кислота	ПБ	Диоксан	80–85	5	9,10
Гептилфосфонистая кислота	ПБ	Диоксан	85	5	8,66
Диэтилфосфит	ГПТБ	—	140	4	7,42
	ПБ	—	80	5	5,38
Дипропилфосфит	ПБ	—	85	5	5,53
Дибутилфосфит	ПБ	—	85	5	8,95
Ди- β -хлорэтилфосфит	ПБ	—	85	5	2,60

* ПБ — перекись бензоила, ПТБ — перекись трет.бутила, ГПТБ — гидроперекись трет.бутила.

фосфорсодержащего полиаллена, полученного присоединением к полиаллену гексилфосфонистой кислоты, наблюдается также широкая полоса валентных колебаний группы $P=O$ в интервале $1180 - 1150 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, в). Интенсивность полос валентных колебаний связи $C=C$ и внеплоскостных деформационных колебаний винилиденовых и *цис*-про-

пиленовых групп полиаллена заметно понижена по сравнению с соответствующими полосами исходного полиаллена, что свидетельствует о взаимодействии фосфорилирующих агентов с полиалленом. В ИК-спектрах продуктов гидрофосфорилирования полиаллена диалкилфосфитами (рис. 1, 2) наблюдаются полосы валентных колебаний групп $P=O$ в области $1260-1250\text{ cm}^{-1}$, $P-O-C$ — в интервале $1050-1020$ и 1170 cm^{-1} , что согласуется с лит. данными [8].

В работе изучены рентгеноструктурные и термомеханические свойства полученных полимеров. Приведем сопоставимые данные для полиаллена (ПА) исходного и модифицированного дипропилфосфитом (ФПА). На рис. 2 изображены рентгенограммы этих веществ. Как видно из рисунка, в интервале углов от 5 до 60° для ПА (кривая 1) наблюдаются на фоне аморфного гало резко выраженные множественные рефлексы, свидетельствующие о присутствии кристаллической фазы в образце. Множественные рефлексы и значительная их интенсивность характеризуют ПА как вещество с высокой степенью кристалличности. Для ФПА на дифракционной кривой 2 имеются рефлексы от кристаллической фазы, но число их меньше и выражены они значительно слабее, однако угловое положение рефлексов остается неизменным. Уменьшение интенсивности рефлексов свидетельствует о резком падении степени кристалличности при модификации цепи ПА, что связано, вероятно, с нарушением регулярности строения макромолекул. Таким образом, изучаемые объекты являются частично-кристаллическими полимерами, степень кристалличности которых понижается при переходе от ПА к ФПА.

Температурные превращения в образцах ПА и ФПА исследовали методом ДТА и с помощью термомеханических кривых. Из рис. 3 видно, что при нагревании ПА от комнатной температуры до 250° на кривой ДТА имеется минимум в области $30-100^\circ$ и резко выраженный максимум при 170° . На кривой ТГА в области эндотермического превращения наблюдается спад, соответствующий потере веса образца, и последующее увеличение веса в области экзоэффекта. Начиная с 190° , вновь наблюдается спад кривой. Сопоставление кривых ДТА и ТГА позволяет предположить, что эндоэффект, сопровождаемый потерей веса, связан с выделением газовой фазы при разрыве двойных связей в полимере. Экзоэффект и одновременное увеличение веса образца, по-видимому, отражают окислительный процесс, происходящий в полимере. Характерно, что при повторном нагревании ПА превращение, связанное с разрывом двойных связей, практически отсутствует, экзоэффект при 170° незначителен, т. е. окислительный процесс менее интенсивен и, как видно из рис. 3 (кривая 2), сдвинут к более высоким температурам. Аналогичный ход кривой ДТА наблюдается и для ФПА. В тех же температурных областях имеются эндо- и экзоэффекты, однако последний размыт, что может быть объяснено большей термостабильностью ФПА по сравнению с ПА.

Как видно из термомеханических кривых (рис. 4), для обоих полимеров характерно появление двух температурных областей увеличения деформируемости. Для ПА они практически совпадают с температурны-

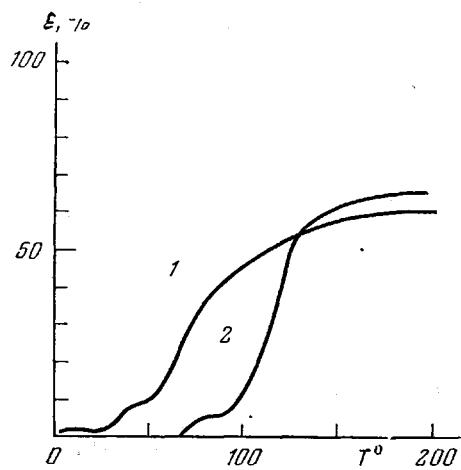
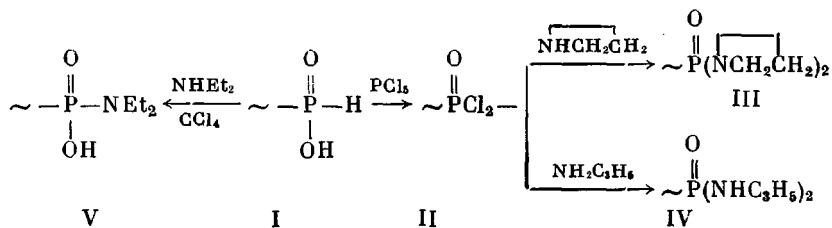


Рис. 4. Термомеханические кривые ФПА (1) и ПА (2).

ми превращениями на кривых ДТА. Для ФПА кривая имеет тот же вид, но сдвинута к более низким температурам. Смещение переходов в область более низких температур, по-видимому, обусловлено особенностями структуры ФПА, а именно уменьшением степени кристалличности.

С целью синтеза полимеров с группами, определяющими пестицидную и комплексообразующую активность, нами осуществлен ряд полимераналогичных превращений полиалленфосфонистой кислоты (I) по схеме



Степень указанных на схеме превращений составляла 0,9 – 0,95.

При обработке фосфонистой кислоты I пятихлористым фосфором в присутствии хлорокиси фосфора получен дихлорангидрид фосфоновой кислоты II, который при действии этиленимина или аллиламина в присутствии триэтиламина был превращен в полимеры III и IV. По реакции Тодда – Атертона фосфонистая кислота I была превращена в полимер V. Строение полимеров доказывали с помощью ИК-спектров. Например, в спектре полимера IV полоса валентных колебаний группы Р=О появляется при 1200 cm^{-1} , а NH-группы – при 3400 cm^{-1} (широкая полоса).

В работе использовали технический полиаллен, полученный в присутствии ацетил-ацетоната родия.

ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20 в таблетках КВг.

Температурные превращения полимеров изучали на приборе для дифференциального термического анализа и на дериватографе. Скорость нагревания образцов составляла 1 град/мин, навеска 1 г. Исследования деформационных свойств проводили на установке, аналогичной описанной в работе [9]. Температурный интервал измерений составлял $-150\text{--}+150^\circ$. Скорость нагревания образцов 1,5 град/мин. Перед испытаниями образцы слегка подпрессовывали.

Присоединение гидрофосфорилирующих агентов к полиаллену. 4 г (0,1 моля) полиаллена, 9,9 г (0,15 моля) фосфорноватистой кислоты, 1,2 г (0,005 моля) перекиси бензоила и 50 мл диоксана размешивали 5 час при $80\text{--}85^\circ$ в токе инертного газа. Полученный продукт фильтровали, промывали водой, диоксаном и сушили в вакууме. Получали 4,8 г полимера I с содержанием фосфора 11,07%.

Аналогичным образом проводили присоединение алкилфосфонистых кислот к полиаллену. Взаимодействие солей фосфорноватистой кислоты с полиалленом осуществляли в метаноле или в уксусно-диоксановой среде. Присоединение диалкилфосфитов к полиаллену проводили без растворителя; гидрофосфорилирующий агент брали в избытке – 2 моля на 1 монозвено полимера; избыток диалкилфосфита отгоняли в вакууме, остаток промывали бензолом и диоксаном и сушили в вакууме.

Дихлорангидрид полиалленфосфоновой кислоты (II). К 17 г (0,0815 моля) тонкорастерого пятихлористого фосфора, 10 мл (0,109 моля) хлорокиси фосфора и 40 мл сухого бензола при интенсивном перемешивании при $10\text{--}15^\circ$ в течение 20 мин добавляли 2,9 г соединения (I) с содержанием фосфора 5,5%; массу перемешивали 1 час при комнатной температуре, затем 3 час при 60° , после чего основную часть растворителя, треххлористый фосфор и хлорокись фосфора отгоняли, остаток промывали бензолом и сушили в вакууме. Получали 3,6 г полимера II с содержанием фосфора 5,2%.

Дизиленамид полиалленфосфоновой кислоты (III). К суспензии 1,5 г дихлорангидрида II в 25 мл сухого бензола при капывали в течение 30 мин при $0\text{--}5^\circ$ раствор 2,1 мл (0,04 моля) этиленимина и 5,6 мл (0,04 моля) триэтиламина в 10 мл сухого бензола, реакционную смесь размешивали 4 час при комнатной температуре, осадок отфильтровывали, промывали хлороформом, сушили; получали 1,8 г полимера III с содержанием фосфора 5,2% и азота 4,6%. Аналогичным образом получали диаллиламид полиалленфосфоновой кислоты, содержащий 4,3% фосфора, добавляя вместо этиленимина 3 мл (0,04 моля) аллиламина.

Дизиламид полиалленфосфоновой кислоты (V). К суспензии 2,12 г фосфорилированного полиаллена I с содержанием фосфора 5,5% в 25 мл сухого бензола добавляли при $0\text{--}5^\circ$ в течение 20 мин раствор 4,2 мл (0,04 моля) дизиламина и 2 мл

(0,02 моля) CCl_4 в 10 мл сухого бензола. Реакционную массу размешивали 4 час при комнатной температуре, после чего полимер отфильтровывали, промывали хлороформом и сушили. Получали 2,5 г полимера V с содержанием фосфора 4,06%.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
2. M. Sander, E. Steininger, J. Macromolec. Sci., C2, 57, 1968.
3. H. W. Coover, J. B. Dickey. Пат. США 2636027, 1953; Chem. Abstrs. 47, 11808, 1953.
4. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьяннова, Э. А. Ишмаева, В сб. Реакции и методы исследования органических соединений, 19. «Химия», 1968, стр. 9.
5. Э. Е. Ницантьев, Успехи хим., 47, 1565, 1978.
6. П. М. Завлин, М. А. Соколовский, Р. С. Тенишева, Ж. прикл. химии, 37, 928, 1964.
7. Э. Е. Ницантьев, А. И. Капралов, Р. К. Магдеева, Высокомолек. соед., Б19, 803, 1977.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Б. Л. Цеглин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

HYDROPHOSPHORYLATION OF POLYALLENE

Nifant'yev E. Ye., Magdeyeva R. K., Kapralov A. I.,
Razumovskaya I. V., Chichagova Yu. L., Taber A. M., Kalechits I. V.

Summary

The hydrophosphorylation of polyallene in the presence of organic peroxides has been studied. As the hydrophosphorylating agents a phosphoric acid and its salts, alkylphosphonic acids and dialkylphosphites were used. Phosphonoalkylated polymers containing up to 11% of phosphorus insoluble in organic solvents and flameproof were synthesized. The structure and physical properties of these polymers were studied. It was found that the hydrophosphorilation resulted in a decrease of the degree of crystallinity and in an increase of the thermal stability. The polymeranalogous transformations of a polyallenephosphonic acid were performed.
