

УДК 541.64:547.241

ГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

*Нифантьев Э. Е., Капралов А. И., Магдеева Р. К.,
Чичагова Ю. Л., Разумовская И. В.*

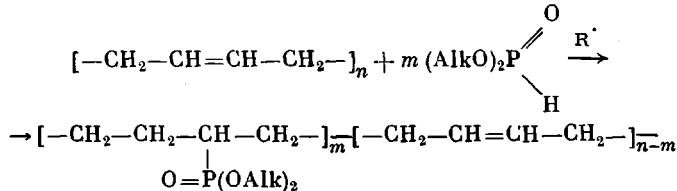
Исследовано свободнорадикальное гидрофосфорилирование синтетических каучуков и латексов. В качестве гидрофосфорилирующих агентов использованы фосфорноватистая кислота, алкилфосфонистые кислоты и диалкилфосфиты. Реакцию инициировали различными органическими перекисями. Получены гидролитически устойчивые полимеры с С—Р-связью, содержащие от 2,1 до 7,7% фосфора. Степень фосфорилирования зависит от содержания кратных связей в полимере, от природы гидрофосфорилирующего агента и условий процесса. Осуществлены полимераналогичные превращения фосфорсодержащих каучуков. Изучены термомеханические свойства фосфорсодержащих полимеров. Показано, что гидрофосфорилирование приводит к повышению термостойкости каучуков.

Свободнорадикальное гидрофосфорилирование — простой и эффективный метод химической модификации ненасыщенных высокомолекулярных соединений. Реакция заключается во введении в макромолекулы фосфорсодержащих групп за счет раскрытия кратных связей, что придает веществу термостабильность и огнеустойчивость, адгезивные свойства, способность к комплексообразованию и т. д. При гидрофосфорилировании образуется непосредственная фосфор-углеродная связь, определяющая высокую гидролитическую устойчивость полученных продуктов. Это обстоятельство существенно отличает рассматриваемую реакцию от большинства других методов синтеза фосфорсодержащих полимеров, в которых образуются гидролитически лабильные связи, например фосфор-кислород-углеродные.

До настоящего времени гидрофосфорилирование исследовали главным образом применительно к полимерам, молекулы которых содержат кратные связи в боковых цепях, а именно к полиаллену [1] и аллильным производным целлюлозы, поливинилового спирта, новолачных смол и поливинилипиридина [2]. Имеется сообщение о взаимодействии диметил- и диэтилфосфитов в присутствии перекиси бензоила с натуральным каучуком, приводящем к введению в него до 10% фосфора [3, 4]. В дальнейшем реакция была повторена другими авторами, которые, однако, получили на примерах натурального и синтетических каучуков полифосфониты с содержанием фосфора только до 3,5% [5, 6]. Необходимо отметить, что строение полученных соединений не доказывали, не исследовали их химические и физические свойства.

В настоящей работе приведены результаты изучения гидрофосфорилирования бутадиеновых каучуков и латексов диалкилфосфитами, алкилфосфонистыми кислотами, фосфорноватистой кислотой и ее солями. Реакции инициировали перекисью бензоила, гидроперекисью трет-бутила и ДАК.

Первый этап работы посвящен исследованию взаимодействия каучуков с диалкилфосфитами. В этом случае образуются полифосфонаты, содержащие в основной цепи кратные связи



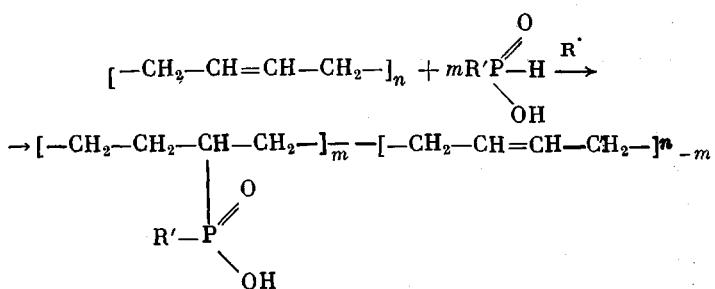
Строение фосфорилированного каучука подтверждается наличием в ИК-спектре полосы C=C-связей в области 1640 см^{-1} , полос валентных колебаний P=O-группы в области 1220 см^{-1} , P—O—C-группы — в интервале 1050 — 1020 и при 1170 см^{-1} . Отсутствие сорбированных примесей исходных гидрофосфорилирующих агентов устанавливали по отсутствию в ИК-спектрах полос валентных колебаний связи P—H в области 2300 — 2400 см^{-1} , а также анализом промывных жидкостей методом тонкослойной хроматографии с применением соответствующего соединения в качестве свидетеля.

Гидрофосфорилирование проводили в различных растворителях: в бензоле, толуоле, диоксане. Присоединение dialкилфосфитов к каучукам



проходит за 4–6 ч; дальнейшее увеличение длительности процесса не приводит к заметному повышению степени фосфорилирования. Получен фосфорилированный каучук с содержанием фосфора до 5,2%. Данные о полученных эластомерах приведены в таблице. Нами также были проведены опыты с синтетическим латексом. В этом случае содержание фосфора достигало 5,7%. Наиболее эффективным инициатором оказалась перекись бензоила. Использование перекиси и гидроперекиси *трет*-бутила требует более высокой температуры, что приводит к структурированию полимера — коагуляции реакционной смеси. В присутствии ДАК реакция проходит при 65°, но очистка фосфорилированного полимера несколько осложняется.

В настоящей работе впервые проведено гидрофосфорилирование каучуков алкилфосфонистыми кислотами, которые являются доступными реагентами, устойчивыми к гидролизу в процессе реакции.



Гидрофосфорилирование алкилфосфонистыми кислотами приводит к полимерным фосфиновым кислотам, которые в ряду фосфорсодержащих каучуков еще не были получены. Такие вещества обладают высокой гидролитической устойчивостью, а также сродством к полярным молекулам и поэтому имеют широкие аспекты технического использования.

Лучшие результаты получены при работе с бутадиеновым латексом СКД. Фосфорилированные эластомеры содержат до 3,5% фосфора. В ИК-спектрах каучуков, гидрофосфорилированных алкилфосфонистыми кислотами, полоса валентных колебаний Р=О-группы лежит в области 1260–1250 см⁻¹.

Также впервые нами при гидрофосфорилировании синтетических каучуков и латексов в качестве фосфорилирующего агента использована и

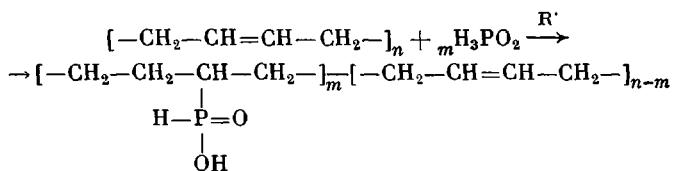
Гидрофосфорилирование каучуков и латексов

Каучук, латекс	Гидрофосфорилирующий агент	Инициатор	Растворитель	T	Время реакции, ч	P, %
СКДС	H ₃ PO ₂	ПБ	Бензол	80–85	18	5,96
	H ₃ PO ₂	ПБ	Бензол	80–85	5	5,90
	H ₃ PO ₂	ПБ	Диоксан	80–85	5	4,70
	H ₃ PO ₂ *	ПБ	Бензол	80–85	5	4,70
	H ₃ PO ₂ *	ПБ	Диоксан	80–85	5	4,30
	Диэтилфосфит	ПБ	Бензол	80–85	5	4,91
СКБСР	Диэтилфосфит	ПБ	Диоксан	80–85	5	5,22
	H ₃ PO ₂	ПБ	Бензол	80–85	5	4,41
	H ₃ PO ₂	ПБ	Диоксан	80–85	5	3,26
БСЛ	Диэтилфосфит	ПБ	Диоксан	80–85	5	5,20
	H ₃ PO ₂	ПБ	Бензол	80–85	4	3,12
	Диэтилфосфит	ПБ	Диоксан	80–85	4	2,79
БЛ	Дибутилфосфит	ПБ	Диоксан	80–85	4	2,16
	H ₃ PO ₂	ПБ	Бензол	80–85	5	7,60
	H ₃ PO ₂	ПБ	Бензол	80–85	18	7,71
	H ₃ PO ₂ *	ПБ	Диоксан	80–85	5	6,70
	H ₃ PO ₂ *	ДАК	Бензол	65	6	4,71
	H ₃ PO ₂ *	ГПТБ	Диоксан	140 (в бане)	5	2,13
	Диэтилфосфит	ПБ	Диоксан	80–85	5	5,77
	Дипропилфосфит	ДАК	Пропанол	65–70	5	4,24
	Гексилфосфонистая кислота	ПБ	Диоксан	80–85	5	3,48
	Гептилфосфонистая кислота	ПБ	Диоксан	80–85	5	2,16

* Получена перед синтезом действием на моногидрат гипофосфита натрия соляной кислотой.

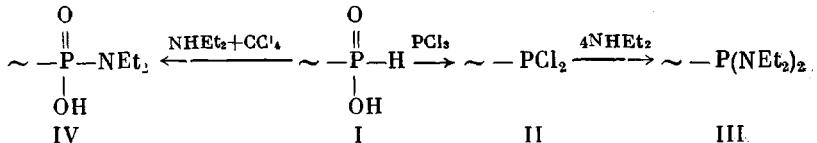
Примечание. СКДС — синтетический стереорегулярный бутадиеновый каучук, СКБСР — синтетический бутадиен-стирольный каучук, БСЛ — синтетический дивинил-стирольный латекс, БЛ — синтетический бутадиеновый латекс; ПБ — перекись бензоила, ДАК — динитрил азотизомасляной кислоты, ГПТБ — гидроперекись трет.бутила.

Фосфорноватистая кислота



В этом случае образуются высокомолекулярные фосфонистые кислоты. В экспериментах применяли либо кристаллическую фосфорноватистую кислоту, либо фосфорноватистую кислоту, полученную непосредственно перед синтезом действием соляной кислоты на гипофосфит калия или натрия. В случае применения кристаллической фосфорноватистой кислоты в полимер вводили наибольшее количество фосфора (7,7%). Строение фосфорилированного каучука подтверждало наличием в ИК-спектре полос валентных колебаний Р=О-группы в области 1220–1200 см⁻¹ и Р–Н-группы в области 2405 см⁻¹. Данные о гидрофосфорилировании каучуков приведены в таблице.

Полимеры, полученные при модификации каучуков фосфорноватистой кислотой, являются гидрофосфорильными соединениями, в связи с чем обладают высокой реакционной способностью. С целью синтеза полимеров с группами, определяющими пестицидную и комплексообразующую активность, нами осуществлен ряд полимераналогичных превращений полибутадиенфосфонистой кислоты (I) по схеме



Степень указанных на схеме превращений составляла 0,85–0,90. Получена группа новых фосфорсодержащих эластомеров: действием PCl_3 в среде бензола на полибутадиенфосфонистую кислоту (I) получен дихлорангидрид полибутадиенфосфонистой кислоты (II), взаимодействием дихлорангидрида (II) с диэтиламином получен тетраэтилдиамид фосфонистой кислоты (III), окислением фосфонистой кислоты I диэтиламином по Тодду – Атертону синтезирован диэтиламид полибутадиенфосфоновой кислоты (IV). Полученные эластомеры характеризовали данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Например, в ИК-спектре дихлорангидрида II наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний группы $\text{P}-\text{Cl}$ в области 490 cm^{-1} и отсутствует полоса валентных колебаний $\text{P}=\text{O}$ -группы и в спектре тетраэтилдиамида III.

В работе были изучены термомеханические свойства фосфорилированных каучуков. Данные термомеханического анализа приведены на рисунке. Кривая 1 исходного каучука СКДС представляет собой характерную кривую линейного неспицкого полимера, у которого одновременно с высокоэластическими развиваются значительные пластические деформации. Четко проявляется переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое и переход к вязкому течению. Прививка боковых групп существенно меняет свойства исходного каучука. Для всех модифицированных каучуков наблюдается резкое повышение температуры стеклования. В области высокоэластичности каучуки, модифицированные диэтилфосфитом и фосфорноватистой кислотой (кривые 2 и 3), имеют протяженную и практически горизонтальную площадку. В каучуке, модифицированном гексилфосфонистой кислотой (кривая 4), деформация развивается непрерывно с момента расстекловывания до полного продавливания образца. Введение фосфорсодержащих групп в полимерную цепь уменьшает ее гибкость. Возрастание при этом времени релаксации сегментальной подвижности смещает процесс расстекловывания к значительно более высоким температурам по сравнению с исходным каучуком.

Повышение вязкости модифицированных каучуков (кривые 2 и 3) и частичное их сшивание в процессе синтеза приводят к тому, что в области температур, где наблюдаются высокоэластические свойства этих каучуков, необратимые деформации практически не отмечены. Однако для каучука, модифицированного гексилфосфонистой кислотой, форма термомеханической кривой (кривая 4) свидетельствует о пластичности этого материала. Боковые группы в этом случае значительно препятствуют образованию пространственной структуры полимера.

На основании термомеханического анализа можно заключить, что фосфорилирование каучуков приводит к повышению температуры стеклования и термостойкости полимеров.

Все полученные фосфорсодержащие каучуки — эластичные вещества желтовато-коричневого цвета. Они растворяются или набухают в органических растворителях, обладают самогасящими свойствами, высокой адгезионной способностью к металлам и целлюлозно-бумажным изделиям.

Растворы фосфорсодержащего каучука в толуоле можно использовать в качестве основных конфекционных kleев, применяемых при сборке резино-технических изделий. По своим характеристикам эти растворы равнценны резиновому kleю на основе натурального каучука.

Синтез проводили в токе азота в четырехгорлой круглодонной колбе емкостью 100–150 мл, снабженной газовводной трубкой, обратным холодильником, термометром и механической лопастной мешалкой (скорость вращения 150–180 об/мин). В работе использовали промышленные синтетические каучуки: синтетический стереорегулярный бутадиеновый каучук СКДС (непредельность 96%, вязкость по Муни 32, плотность 0.9 g/cm^3 , $M=170\,000$), синтетический бутадиен-стирольный каучук СКБСР (непредельность 90%, вязкость по Муни 45, плотность 0.9 g/cm^3 , $M=200\,000$), синтетический дивинил-стирольный латекс (37% сухого полимера, 70% дивинила, 30% стирола), синтетический бутадиеновый латекс СКД (сухой остаток 39,9%, pH 3,8, содержание 1,4-звеньев 60%, 1,2-звеньев — 20%, непредельность 85%).

ИК-спектры получены на спектрометре UR-20 в растворе бензола или в таблетках КВг.

Термомеханические кривые снимали на установке, приведенной в работе [7]. Образцы охлаждали жидким азотом и затем нагревали со скоростью 1,5 град/мин при постоянной нагрузке 3 кг/см². Образцы готовили в форме цилиндра высотой 2 мм и диаметром 3 мм.

Взаимодействие диэтилфосфита с синтетическим каучуком. 5,4 г (0,1 моля) СКДС вносили в 40 мл диоксана, перемешивали при 80° 1 ч. К гелеобразной массе добавляли 20,1 г (0,15 моля) диэтилфосфита и раствор 0,6 г (0,0025 моля) ПБ в 5 мл диоксана. Реакционную массу перемешивали 2,5 ч при 80–85°, после чего добавляли еще раствор 0,6 г (0,0025 моля) ПБ в 5 мл диоксана и перемешивание продолжали еще 2,5 ч при 80–85°. Растворитель и избыток диэтилфосфита отгоняли, полимер промывали водой, эфиром и сушили в вакуумном экскаторе над парафином. Получили 6,1 г каучука с содержанием фосфора 5,2%. Аналогично проводили присоединение диалкилфосфитов к СКБСР и к латексам.

Присоединение гексилфосфонистой кислоты к бутадиеновому латексу. К 13,5 г (0,1 моля) бутадиенового латекса СКД добавляли 15 г (0,1 моля) гексилфосфонистой кислоты и раствор 0,6 г (0,0025 моля) ПБ в 5 мл бензола. Реакционную массу перемешивали 2,5 ч при 80–85°, затем снова добавляли тот же раствор ПБ в бензоле и перемешивание продолжали еще 2,5 ч. Растворитель отгоняли, полимер промывали водой, эфиром, сушили в вакуумном экскаторе над парафином. Получили 5,8 г каучука с содержанием фосфора 3,4%. При присоединении алкилфосфонистых кислот к СКДС и к СКБСР реакцию проводили в среде бензола или диоксана.

Присоединение фосфорноватистой кислоты с СКДС. 5,4 г (0,1 моля) СКДС вносили в 50 мл бензола, перемешивали 1 ч при 80°. К гелеобразной массе добавляли 9,9 г (0,15 моля) кристаллической фосфорноватистой кислоты и раствор 0,6 г ПБ в 5 мл бензола. Реакционную массу перемешивали 2,5 ч при 80°, после чего добавляли повторно тот же раствор ПБ в бензоле и перемешивание продолжали еще 2,5 ч при 80°. Растворитель отгоняли, полимер промывали водой, эфиром и сушили в вакуумном экскаторе. Получили 6,2 г каучука с содержанием фосфора 5,9%. При гидрофосфорилировании СКДС фосфорноватистой кислотой, полученной из моногидрата гипофосфита натрия и соляной кислоты, образующийся эластомер содержал от 4,3 до 4,7% фосфора.

Присоединение фосфорноватистой кислоты к бутадиеновому латексу. 13,5 г (0,1 моля) бутадиенового латекса перемешивали 15 мин в 50 мл диоксана, добавляли 9,9 г (0,15 моля) кристаллической фосфорноватистой кислоты и раствор 0,6 г ПБ в 10 мл диоксана. Реакционную массу перемешивали 2,5 ч при 85°, после чего добавляли тот же раствор ПБ в диоксане и перемешивание продолжали еще 2,5 ч при 85°. Растворитель отгоняли, полимер промывали водой, затем эфиром и сушили в вакуум-экскаторе над парафином. Получили 6,5 г каучука, содержащего 7,6% фосфора. Аналогичным образом из бутадиенового латекса и фосфорноватистой кислоты, полученной из моногидрата гипофосфита натрия и соляной кислоты, синтезировали каучук, содержащий 6,7% фосфора.

Дихлорангидрид полибутадиенфосфонистой кислоты II. К раствору 3 г полибутадиенфосфонистой кислоты, содержащей 4,7% фосфора, в 25 мл бензола при капывали в течение 30 мин раствор 13,7 г (0,1 моля) PCl_3 в 20 мл бензола при 10–15°. Реакционную массу размешивали 2,5 ч при комнатной температуре, после чего бензол и избыток PCl_3 отгоняли, полимер промывали эфиром и сушили в вакуум-экскаторе. Получили 3,2 г модифицированного каучука, содержащего 4,4% фосфора и 9,2% хлора.

Тетраэтилдiamид полибутадиенфосфонистой кислоты (II). К раствору 2,35 г дихлорангидрида II в 40 мл бензола при капывали в течение 30 мин при 10° 4,4 г (0,06 моля) диэтиламина. Смесь постепенно доводили до кипения и перемешивали 40 мин при 80°, после чего реакционную массу охлаждали, полимер отфильтровывали, промывали холодной водой, хлороформом и сушили в вакуум-экскаторе. Получили 2,5 г каучука, содержащего 3,1% фосфора и 2,2% азота.

Диэтиламид полибутадиенфосфоновой кислоты (IV). К раствору 2,4 г полибутадиенфосфонистой кислоты с содержанием фосфора 4,7%, 3 г (0,2 моля) CCl_4 в 30 мл абсолютного бензола при капывали в течение 30 мин раствор 2,9 г (0,04 моля) диэтиламина в 10 мл бензола. Реакционную массу перемешивали 4 ч при комнатной температуре, после чего полимер отфильтровывали, промывали холодной водой, хлороформом и сушили в вакуумном экскаторе. Получили 2,5 г каучука, содержащего 3,1% фосфора и 1,5% азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нифантьев Э. Е., Магдеева Р. К., Капралов А. И., Разумовская И. В., Чичагова Ю. Л., Табер А. М., Калечиц И. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2348.
2. Нифантьев Э. Е., Капралов А. И., Магдеева Р. К. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 803.
3. Завлин П. М., Соколовский М. А., Тенишева Р. С. А. с. 163750 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1964, № 13, с. 63.
4. Завлин П. М., Соколовский М. А., Тенишева Р. С. Ж. прикл. химии, 1964, т. 37, № 4, с. 928.
5. Береснев В. В., Кирпичников П. А., Игошкина Л. В. В кн.: Тр. Казанского хим. технол. ин-та им. С. М. Кирова. Казань, 1967, вып. 36, с. 435.

6. Хардин А. И., Каргин Ю. Н., Крюков Н. В., Кочнов А. Б., Тубольцев С. А., Попов Ю. В., Шемякин В. А. А. с. 691464 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 38, с. 80.
7. Цеглин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В. Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23.IX.1981

HYDROPHOSPHORILATION OF SYNTHETIC RUBBERS

*Nifant'ev E. Ye., Kapralov A. I., Magdeeva R. K.,
Chichagova Yu. L., Razumovskaya I. V.*

Summary

Free-radical hydrophosphorilation of synthetic rubbers and latexes has been studied. As hydrophosphorilating agents phosphorous acid, alkylphosphonic acids and dialkylphosphites were used. The reaction was initiated by various organic peroxides. The hydrolytically stable polymers with C-P bond were prepared with phosphorus content from 2.1 to 7.7%. The degree of phosphorilation depended on the content of multiple bonds in a polymer, on the nature of hydrophosphorilating agent and on conditions of the process. The polymeranalogous transformations of phosphorus-containing rubbers were performed. The thermomechanical properties of phosphorilated polymers were studied. Hydrophosphorilation was shown to increase the thermal stability of rubbers.