ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1996, том 38, № 9, с. 1467–1471

УДК 541.64:546.18

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ[1]

© 1996 г. Н. П. Тарасова, Г. В. Надъярных, В. В. Костиков, В. Н. Чистяков, Ю. В. Сметанников

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 01.11.95 г.

Изучена полимеризация фосфора в неводных растворителях. Показана радикальная природа частиц, участвующих в образовании фосфорсодержащего полимера. Обсуждена нуклеофильная природа элементного фосфора в реакциях присоединения с некоторыми продуктами радиолиза бензола. Обнаружен преимущественно квадратичный обрыв цепи при полимеризации белого фосфора в бензоле.

За последнее время возрос интерес к модификации красного фосфора, что обусловлено значительным расширением области применения этого неорганического полимера [1–5].

Был предпринят ряд попыток отойти от традиционного высокотемпературного передела белого (желтого) фосфора в красный [6], но в том, что касается механизмов и кинетики реакции, особенно если таковая протекает в растворах белого фосфора, мнения исследователей значительно различаются.

Специфические особенности белого фосфора (высокая реакционная способность, токсичность) заставляют искать более мягкие условия получения красного фосфора. Радиационный метод – один из наименее изученных методов инициирования реакций синтеза красного фосфора. Его преимущества и недостатки могут быть выявлены в сравнении с традиционными термическими методами, однако очевидно, что только радиационное инициирование дает возможность проведения полимеризации белого фосфора в различных неводных средах с получением красного фосфора, модифицированного фрагментами растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах применяли белый фосфор (ГОСТ 8986-75) Чимкентского ПО "Фосфор".

Белый фосфор очищали по модифицированной методике [7] раствором бихромата калия в разбавленной серной кислоте при нагревании до 353 K и постоянном перемешивании в течение 6 ч. Затем фосфор последовательно промывали дистиллированной водой, ацетоном, используемым растворителем и сушили в токе азота.

Для приготовления растворов применяли бензол, пропанол-2, гексанол, CCl_4, хлороформ, тетрахлорэтан, диэтилсульфид (х. ч.) и трихлорэтилен (ос.ч.) без дополнительной очистки. Сероуглерод (ч.) перегоняли и очищали от примесей, последовательно обрабатывая щелочью и ртутью, затем повторно перегоняли [8].

В качестве акцепторов радикальных частиц при исследовании механизмов реакций использовали пропанол-2, гидрохинон, 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (**ДФПГ**), хинон, гипофосфит натрия. Акцепторами ионов служили триэтиламин и ацетонитрил.

Реакционные смеси облучали на серийных установках РХМ-γ-20 и МРХ-γ-100 [9]. Мощность поглощенной дозы излучения варьировали от 0.02 до 4.4 Гр/с.

Продукты реакции исследовали методами элементного анализа, спектроскопии ИК, УФ, ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C, ЯМР ^{31}P, а также методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

Для установления оптимальных режимов синтеза, выяснения механизмов процессов использовали кинетический метод. Количественные методы анализа включали гравиметрию, ГЖХ, УФ-спектроскопию. При исследовании механизмов реакций применяли метод акцепторов. Процесс образования осадков изучали с помощью автоматического лазерного корреляционного спектрометра и электронной микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием γ-излучения в растворах белого фосфора накапливается осадок характерного красного цвета. Оттенок цвета варьируется от

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант MOU 000).

Влияние природы растворителя на ограничение роста цепи при полимеризации белого фосфора*

Растворитель	Условия эксперимента	Растворимость по P_4, $\frac{моль}{моль}$ [10]	$G_{ионов}$, 1/100 эВ [11]	$G_{\Sigma R}$, 1/100 эВ [12]	Тип инициирования	n
Сероуглерод	В присутствии O_2	5.6**	0.314	0.2***	γ	0.4 ± 0.2
Бензол	То же	0.02	0.053	0.7–1.0	ПБ	0.6 ± 0.2
	Вакуумирование, остаточное давление 1.3 Па				ПБ	0.5 ± 0.1
	Вакуумирование, остаточное давление 0.01 Па				γ	0.46 ± 0.05
Гептан	В присутствии O_2	0.001		4.8–5.9	γ	0.38 ± 0.04
CCl_4	То же	0.016		3.7	γ	0.5 ± 0.1
Этанол		0.001	1.0–1.7	5–8		
Тетрахлорэтан	В присутствии O_2				γ	0.5 ± 0.2
Трихлорэтилен	То же				γ	0.6 ± 0.1

* ПБ – пероксид бензоила; γ-излучение изотопа ^{60}Co.
** Температура 278 K.
*** Оценка.

светлого до темного в зависимости от температуры эксперимента, причем более светлый осадок образуется при повышенной температуре. Элементы структуры осадка представляют собой сферические частицы, имеющие диаметр порядка 500 нм. Они объединены в более крупные образования неправильной формы. Некоторые сферы характеризуются наличием пор диаметром ~100 нм.

Осадок не растворяется в таких растворителях, как бензол, хлороформ, CCl_4, гексан, циклогексан, абсолютированные метиловый и этиловый спирт (вплоть до температуры кипения растворителей).

В зависимости от состава реакционной смеси и условий проведения процесса содержание фосфора в полученных образцах может достигать 96 мас. %, а температура самовоспламенения – колебаться в интервале 373–593 K.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что продукты облучения представляют собой полимерную модификацию фосфора – красный фосфор.

Красный фосфор, полученный γ-облучением раствора белого фосфора в бензоле и называемый нами далее фосфорсодержащим полимером (**ФСП**), обладает свойствами, сопоставимыми со свойствами промышленных образцов красного фосфора. В то же время полимеры, полученные аналогично в таких растворителях, как CCl_4, диэтилсульфид, хлороформ, циклогексан, содержат значительное (до 40%) количество фрагментов растворителя, включенных в полимерную цепь.

Таким образом, облучение раствора фосфора в бензоле вследствие высокой радиационной стойкости бензола позволяет получить полимерный продукт с наименьшим содержанием фрагментов растворителя.

Если требуется синтезировать модифицированный полимерный фосфор, процесс целесообразно вести в менее радиационностойких органических соединениях.

Сведения о механизме радиолитических превращений белого фосфора под действием ионизирующего излучения при нормальных условиях практически отсутствуют.

Исходя из общих положений теории радиационной полимеризации схему, отражающую простейший механизм полимеризации белого фосфора P_4 в растворе, можно представить последовательностью стадий инициирования, роста цепи, передачи цепи и обрыва цепи.

Следует отметить, что для большинства растворителей максимально достижимые концентрации P_4 не превышали нескольких процентов (таблица). В этом случае электронная доля P_4 в системе также не превышала нескольких процентов, и, следовательно, прямым воздействием ионизирующего излучения на молекулу P_4 можно было пренебречь [13]. Таким образом, из рассмотрения были исключены реакции с участием промежуточных частиц, образующихся при воздействии ионизирующего излучения на молекулу P_4.

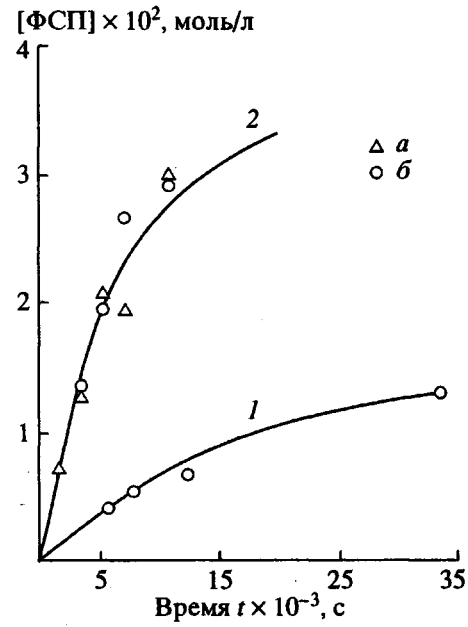


Рис. 1. Накопление ФСП при облучении раствора белого фосфора в бензоле в присутствии ацетонитрила (*а*) и триэтиламина (*б*). $[P_4]_0$ = 0.16 моль/л, $\dot{D}$ = 0.18 Гр/с, T = 300 K. Концентрация ацетонитрила 1.1×10^{-4}, триэтиламина 2.4×10^{-4} моль/л. Сплошные линии – в отсутствие добавок для вакуумированного при 0.01 Па (*1*) и невакуумированного раствора (*2*).

Обсудим отдельные стадии схемы более подробно на примере полимеризации фосфора в бензоле.

Как показали наши эксперименты, акцепторы ионов не влияют на скорость образования ФСП как в системах, содержащих кислород воздуха, так и в вакуумированных системах (рис. 1). В то же время в присутствии хинона (концентрации в диапазоне 10^{-4}–10^{-2} моль/л, поглощенная доза до 3.5 кГр) ФСП не образуется. Этот факт указывает на радикальную природу активных частиц, участвующих в полимеризации.

При добавлении в реакционную систему ДФПГ (достаточно устойчивого свободного радикала) характерная фиолетовая окраска последнего быстро исчезает. При последующем облучении скорость образования ФСП не отличались от таковой в системе, не содержащей добавки.

Известно, что ДФПГ не взаимодействует с бензолом [14]. Исчезновение окраски свидетельствует в пользу протекания реакции ДФПГ с элементным фосфором. Поскольку ДФПГ проявляет электрофильные свойства [14], можно предположить, что молекула P_4 является нуклеофильным реагентом.

Если сделанное выше заключение справедливо, то инициирование полимеризации белого фо-

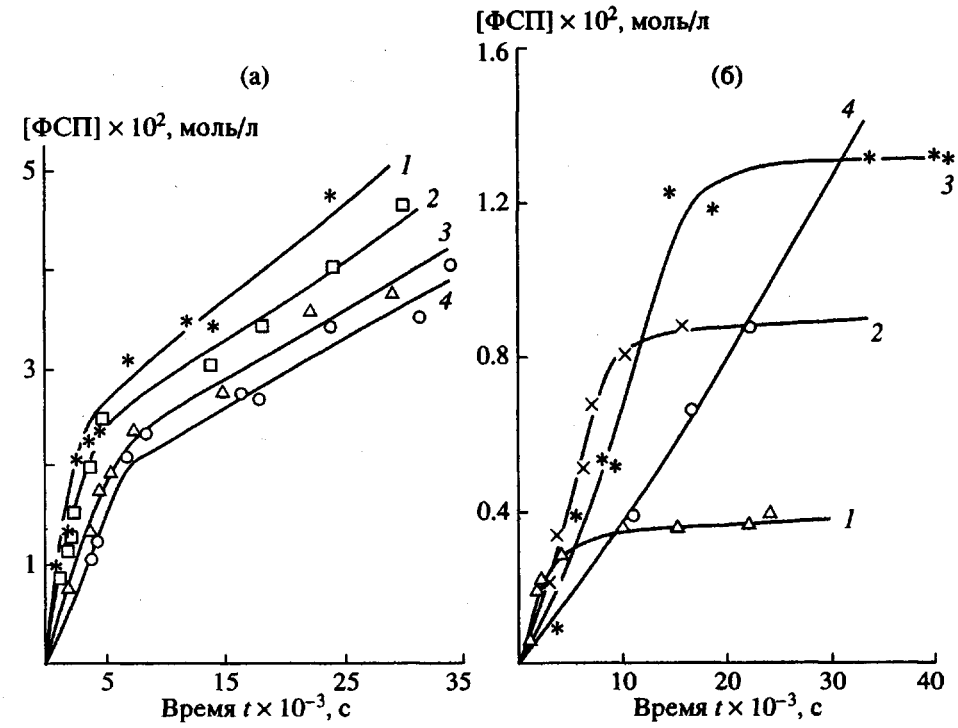


Рис. 2. Накопление ФСП при облучении невакуумированных (а) и вакуумированных при 0.01 Па (б) растворов белого фосфора в бензоле. $[P_4]_0$ = 0.16 моль/л, $\dot{D}$ = 0.18 Гр/с, T = 343 (*1*), 323 (*2*), 300 (*3*), 393 (*4а*) и 289 K (*4б*).

сфора нуклеофильными радикалами должно быть неэффективным.

Изучение кинетических закономерностей образования ФСП при различных экспериментальных условиях показало, что форма кинетических кривых существенно зависит от наличия кислорода в реакционной системе (рис. 2). Для вакуумированных растворов кривые характеризуются наличием плато. В присутствии кислорода наблюдается резкое изменение скорости накопления ФСП в диапазоне поглощения доз 0.2–1.2 кГр в зависимости от температуры облучения. Скорость уменьшается в несколько раз и становится равной таковой на начальных участках для вакуумированных образцов (при прочих равных условиях экспериментов).

Выход кривых (рис. 2б) на плато нельзя связать с уменьшением концентрации белого фосфора в системе, поскольку конверсия не превышала 3%.

Данные факты можно объяснить с учетом характера радикальных частиц, образующихся при радиолизе бензола. Известно [15], что фенильные радикалы являются σ-радикалами, в которых практически вся электронная плотность локализована на радикальном центре, т.е. нуклеофильными частицами. Ранее мы привели свидетельство в пользу нуклеофильного характера молекул P_4. Таким образом, инициирование полимеризации белого фосфора радикалами $C_6H_5^{\cdot}$ – крайне неэффективный процесс. Гипотеза была проверена при инициировании полимеризации белого фосфора пероксидом бензоила, в присутствии которого образуется ФСП, содержащий, по данным ИК-спектроскопии, остатки инициирующих радикалов. Интенсивные полосы поглощения в области 800–1300 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии связей P–O [16, 17].

На начальных (линейных) участках кинетических кривых в присутствии кислорода воздуха скорость полимеризации при пероксидном инициировании также существенно выше таковой для вакуумированных систем.

Полученные данные позволяют предположить, что независимо от типа инициирования (вещественное или радиационное) формирующими центры роста являются феноксильные радикалы, в том числе и образующиеся при радиолизе бензола в присутствии кислорода воздуха.

Неспаренный электрон в феноксильном радикале в значительной степени делокализован (спиновая плотность на радикальном центре составляет 0.198 [18]), поэтому реакция образования радикалов роста ускоряется

$$C_6H_5O^{\cdot} + P_4 \longrightarrow C_6H_5OP_4^{\cdot}$$

Для установления типа обрыва реакционных цепей в реакциях полимеризации обычно исследуют зависимость скорости полимеризации $w_п$ от скорости инициирования $w_и$

$$w_п = k'w_и^n = k\dot{D}^n,$$

где k, k' – коэффициенты пропорциональности; $\dot{D}$ – мощность дозы, Гр/с.

Если $n = 0.5$, то обрыв является квадратичным; если $n = 1$, то обрыв растущих цепей является линейным, например, по реакции гибели радикала на примеси, стенке сосуда, твердой фазе или при взаимодействии радикала с нейтральной молекулой, в результате чего образуется стабильный радикал, не участвующий в реакциях роста и передачи цепи.

Как следует из таблицы, при полимеризации фосфора в растворе в бензоле реализуется преимущественно квадратичный обрыв с незначительным (в некоторых случаях) вкладом линейного. В частности, рекомбинация фенильных радикалов приводит к образованию дифенила, идентифицированного среди продуктов реакции.

Низкая растворимость фосфора в большинстве органических растворителей, т.е. значительный избыток передатчика цепи, позволяет исключить из кинетического рассмотрения реакцию передачи цепи.

Таким образом, рассмотрение полимеризации белого фосфора может быть ограничено реакцией инициирования радикалами, образующимися при радиолизе растворителя, а также реакциями роста и обрыва цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ван Везер Дж.Р.* Фосфор и его соединения. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
2. *Астахова Г.В., Королев В.В., Каморский С.В.* Физико-химические и технологические основы процесса получения красного фосфора. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. Обзорная информация. М.: НИИТЭХим, 1987.
3. *Belin E., Semand C., Zuckerman S.* // Solid State Commun. 1982. V. 44. № 3. P. 413.
4. *Каабак Л.В.* // Химия и жизнь. 1991. № 2. С. 74.
5. *Taylor D.B., Guest R.* // Proc. Int. Symp. on Fire Retardant Eng. Polym. and Alloys. Production and Application. San Antonio, 1989. P. 133.
6. *Airey P.l, Drawe H., Henglein A.* // Z. Naturforsch. 1968. B. 23. S. 916.
7. *Карякин Ю.В., Ангелов Н.Н.* Чистые химические вещества. М.: Наука, 1974. С. 371.
8. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

9. Расчет и конструирование радиоизотопных радиационно-химических установок. Справочник / Под ред. Кулиша Е.Е. М.: Атомиздат, 1975.
10. *Ломова Ж.А., Альтбух Н.П., Лещенко Б.П.* Растворимость желтого фосфора в органических растворителях. М., 1976. 5 с. - Деп. в ОНИИТЭХим. 18.11.76. № 814.
11. Radiation Chemistry. Principles and Applications / Ed. by Rodgers F. New York: Interscience, 1987.
12. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник / Под ред. Милинчука В.К., Тупикова В.И. М.: Энергоатомиздат, 1986.
13. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. М.: Наука, 1985.
14. *Розанцев Э.Г., Шолле В.Д.* Органическая химия свободных радикалов. М.: Наука, 1979.
15. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии / Под ред. Пшежецкого С.Я., Котова А.Г., Милинчука В.К. М.: Химия, 1972.
16. *Colthup N.B., Daly H., Wiberley S.E.* Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York: Wiley, 1990.
17. *Corbridge D.E.C.* Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Uses. New York: Elsevier, 1995.
18. *Уоллинг Ч.* Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит, 1960.

Polymerization of Elemental Phosphorus in Nonaqueous Solutions

N. P. Tarasova, G. V. Nad'yarnykh, V. V. Kostikov, V. N. Chistyakov, and Yu. V. Smetannikov

Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract—Polymerization of phosphorus in nonaqueous solvents was studied. It was shown that the species of radical nature are involved in of the formation phosphorus-containing polymer. The nucleophilic nature of elemental phosphorus in addition reactions involving some products of the radiolysis of benzene is discussed. It was found that bimolecular chain termination dominates during the polymerization of white phosphorus in benzene.