

На правах рукописи

**Лупанов Александр Николаевич**

**Синтез полимерных форм фосфора с  
заданными свойствами**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва 2005**

Работа выполнена в Институте химии и проблем устойчивого развития  
Российского химико-технологического университета  
им. Д. И. Менделеева.

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор  
**Тарасова Наталия Павловна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Бугаенко Ленар Тимофеевич**

доктор химических наук, профессор  
**Очкин Александр Васильевич**

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Защита диссертации состоится 3 марта 2005 года в 10.00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212 204.07 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва,  
Миусская пл., д.9) в актовом зале им. А.П. Бородина.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ  
им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2005 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.07  
к.х.н.



Л.Н.Белова

2005-4  
49343

967354

Общая характеристика работы.

Актуальность темы.

Фосфор относится к элементам, аллотропные модификации которых характеризуются существенно различающимися свойствами. Так, вследствие высокой токсичности непосредственное применение белого фосфора ограничено, поэтому его либо используют для получения термической фосфорной кислоты, либо перерабатывают в товарный красный фосфор. Красный фосфор (КФ) применяется для получения чистой фосфорной кислоты и ее производных, в военном деле для снаряжения зажигательных и дымовых боеприпасов; в спичечной промышленности; в металлургии для легирования сталей. Подтверждена высокая эффективность применения фосфора в качестве антипирена в полимерных композициях. Ограничивающим фактором в применении красного фосфора является его реакционная способность, которая значительно ниже реакционной способности белого фосфора, а также проблема качества, которая связана с физико-химическими свойствами, и, прежде всего, со способностью взаимодействовать с кислородом воздуха и парами воды с образованием фосфина и кислот фосфора. Свойства красного фосфора, в том числе и определяющие качество продуктов, полученных с его использованием, зависят от его структуры, которая, в свою очередь, определяется условиями его получения. Существующая промышленная технология красного фосфора малопродуктивна, получаемый продукт имеет низкое качество, процесс продолжителен и пожароопасен, а отсутствие сведений по механизму и кинетике процесса не позволяло наметить теоретически обоснованные направления разработки и совершенствования его производства.

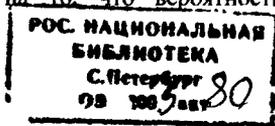
Разработка альтернативных, безопасных технологий получения красного фосфора с заданными свойствами является объективным направлением научных исследований. В связи с этим, в последнее время активно разрабатываются новые методы синтеза красного фосфора, например, радиационно-химические методы.

Цель работы. В связи со сказанным выше целью данной работы было изучение влияния параметров процесса получения КФ на свойства продукта. Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- отработка методик проведения экспериментов по синтезу фосфорсодержащих полимеров (ФСП) методами радиационно-термической, термической и радиационно-инициированной полимеризации элементного (белого) фосфора в присутствии модифицирующих добавок;
- исследование структуры и свойств продуктов реакции с целью установления схемы механизма процесса синтеза ФСП;
- выявление влияния условий синтеза ФСП на их структуру и реакционную способность;
- установление кинетических закономерностей процесса радиационной сополимеризации фосфора и серы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые осуществлен радиационно-химический синтез фосфорсеросодержащих полимеров (ФССП) и получены кинетические параметры процесса радиационной сополимеризации элементных фосфора и серы. Порядок величин констант сополимеризации указывает на то, что вероятность вхождения



мономера серы в цепь сополимера на начальных временах процесса выше, чем вероятность вхождения мономера фосфора.

- показана возможность синтеза фосфорсодержащих полимеров из растворов органических полимеров методом радиационной прививки. Получены кинетические параметры процесса радиационной прививки элементарного фосфора к полистиролу и полиэтиленоксиду, растворенных в бензоле и четыреххлористом углероде;
- при исследовании кинетики фосфиновыделения из образцов ФСП установлено, что оксиды цинка и титана, при введении их в элементарный фосфор на стадии синтеза, способны играть роль стабилизирующих добавок, уменьшая фосфиновыделение при высоких температурах.

Практическая значимость работы заключается в том, что в ней:

- установлено, что введение в элементарный фосфор оксидов титана и цинка в процессе термической полимеризации снижает фосфиновыделение конечного продукта в 2-5 раз. Температуры самовоспламенения таких ФСП на 20-60К выше температуры самовоспламенения промышленного красного фосфора;
- показано, что при радиационной прививке КФ в качестве антипириена к полистиролу температура самовоспламенения последнего увеличивается на 120К по сравнению с исходным полистиролом;
- установлено, что ФСП, полученные методами радиационной сополимеризации, обладают антизадириными и износоустойчивыми свойствами и могут использоваться в качестве присадок к пластичным смазкам (Акт об испытаниях, проведенных во Всероссийском научно-исследовательском институте нефтепереработки).
- на примере реакций с электрофильными алкенами, ацетиленами и ариалкенами установлено, что химическая активность ФСП, полученных методом полимеризации раствора элементарного фосфора в бензоле под действием ионизирующего излучения сравнима с активностью белого фосфора и значительно превышает активность промышленного красного фосфора (Акт об испытаниях, проведенных в Институте органической химии им. А.Е.Фаворского СО РАН).

Настоящая работа выполнена в рамках Государственной межвузовской научно-технической программы «Университеты России», научное направление «Фундаментальные исследования новых материалов и процессов в веществе», проекта РФФИ №03-03-32821 «Исследование реакционной способности элементарного фосфора в процессах синтеза красного фосфора с регулируемыми свойствами», и проекта МКНТ «Синтез фосфорсодержащих соединений на основе красного фосфора с регулируемой радиационной, термической и допированной дефектностью».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на I-ой Всероссийской конференции (с приглашением специалистов стран СНГ) «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Москва, 2001 г.); II-ой Школы-семинаре «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (Дубна, 2002 г.); 17-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003г.); II-ой Всероссийской конференции (с



приглашением специалистов стран СНГ) «Прикладные аспекты химии высоких энергий» (Москва, 2004 г).

Объем и структура работы. Диссертация состоит, из 6 разделов, списка литературы (145 наименований) и приложений. Содержание работы изложено на 199 страницах и содержит 43 таблицы и 97 рисунков.

Краткое содержание работы.

Введение. Обоснована актуальность темы работы, сформулирована её цель, указана научная новизна и практическая ценность.

Глава 1. Обзор литературы. В литературном обзоре рассмотрены основные свойства аллотропных форм фосфора. Представлены современные взгляды на полимерную структуру красного фосфора. Рассмотрены основные методы получения красного фосфора, в числе которых промышленный термический и группа радиационных методов (радиационно-термический метод, метод полимеризации в растворе под действием ионизирующего излучения и метод полимеризации в эмульсиях) и их кинетические особенности. Изложена информация об ускорителях полимеризации фосфора. Рассмотрены способы активного влияния на конечные свойства красного фосфора, такие, как химическая активность, устойчивость к окислению, устойчивость при высоких температурах (свойства антипирена). Описаны основные закономерности взаимодействия элементарного фосфора и серы и возможности использования фосфорсеросодержащих соединений в качестве присадок к смазкам.

В главе 2 (экспериментальной части) приводятся методики очистки полимерных материалам в бензоле и четыреххлористом углероде, по термической, радиационно-термической и радиационной полимеризации фосфора в массе и в растворе в присутствии модифицирующих добавок. Эксперименты проводили на установке МРХ-γ-100 (источник ионизирующего излучения – изотоп  $^{60}\text{Co}$ ). Мощность дозы определяли по ферросульфатному дозиметру с последующим пересчетом на реакционную систему. За скоростью процесса следили по убыли элементарного фосфора. Схема обработки экспериментальных данных представлена на рис. 1.

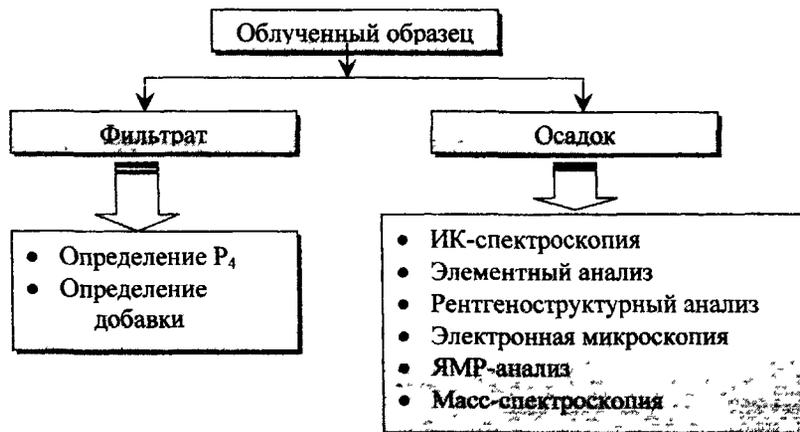


Рис.1. Схема обработки экспериментальных данных

Исследования состава ФСП проводили с помощью элементного, морфологического и рентгеноструктурного анализа. Молекулярную массу образцов определяли методом MLDI-масс-спектрологии. Структуру продуктов определяли методами ИК-спектрологии, спектрологии ЯМР  $P^{31}$  в твердой фазе.

В главе 3 приведены основные экспериментальные данные. Часть экспериментальных данных вынесена в Приложение.

Глава 4 посвящена обсуждению полученных результатов. Установление схемы механизма процесса синтеза ФСП и ФССП возможно при детальном исследовании состава и строения продуктов реакции.

В разделе 4.1 рассматривается состав и структура ФСП и ФССП. Продуктами реакций термической полимеризации белого фосфора в массе, радиационно-иницированной полимеризации раствора фосфора в бензоле и взаимодействия фосфора и серы в бензоле под действием ионизирующего излучения являются фосфорсодержащие полимеры. Продукты не растворимы ни в одном доступном полярном или неполярном растворителе, а также в высокомолекулярных минеральных и синтетических маслах даже при нагревании, что является характерным для полимерных соединений.

В соответствии с данными морфологического анализа, продукт термической полимеризации белого фосфора в массе представляет собой порошок красного цвета с мелкокристаллическими включениями. В нем четко различаются кристаллические беспоровые включения различной формы. Размер кристаллических образований колеблется в пределах 5-50 мкм. Характерный размер агломератов аморфной фазы – 3-7 мкм. Средний размер частиц, полученных методом термической полимеризации в массе, – 5 мкм. Средний форм-фактор - 0,58.

Для образцов ФСП, полученных в результате полимеризации раствора фосфора в бензоле, характерна желто-оранжевая окраска. В образцах наблюдаются многочисленные скопления псевдокристаллов сложной иерархической структуры, состоящие из частиц аморфной фазы. Средний размер частиц – 15 мкм. Средний форм-фактор - 0,61.

Окраска образцов ФССП, полученных сополимеризацией фосфора и серы в бензоле, меняется от светло-желтой к оранжевой при увеличении концентрации фосфора в растворе и увеличении поглощенной дозы. Средний размер частиц – 12 мкм. Средний форм-фактор - 0,63. Рентгеноструктурный анализ указывает на аморфность образцов полученных методом радиационно-иницированной полимеризации раствора фосфора в бензоле и взаимодействия фосфора и серы в бензоле под действием ионизирующего излучения. По данным элементного анализа, массовая доля фосфора и органической компоненты (С и Н) в фосфорсеросодержащих полимерах (ФССП) увеличивается с ростом поглощенной дозы, а массовые доли серы и окисленных форм уменьшаются. Массовая доля кислорода в образцах ФССП с ростом поглощенной дозы уменьшается. Возможно, это связано с тем, что сера, является конкурентом кислорода в реакциях взаимодействия с фосфором, способствуя уменьшению содержания окисленных форм в образце путем встраивания в места, потенциально занимаемые кислородом. Анализ ИК-спектров образцов, полученных путем полимеризации в растворе, показал, что интенсивности полос поглощения фосфорорганической компоненты в зависимости от поглощенной дозы имеют экстремум. Приблизительно до 15 кГр наблюдается рост интенсивности, после чего

происходит спад. Такой эффект, вероятно, связан с деструкцией полимера при высоких поглощенных дозах.

В разделе 4.2 приведены результаты масс-спектрометрического исследования образцов, полученных методом радиационной полимеризации в бензоле в присутствии и в отсутствие серы. Следует отметить, что систематические исследования структуры ФСП методом масс-спектрометрии осуществлено впервые. Метод MLDI – масс-спектропии является на данный момент наиболее «мягким» при ионизации образца, и позволяет получать молекулярные фрагменты с большими молекулярными массами.

Типичный масс-спектр ФССП приведен на рис. 2.

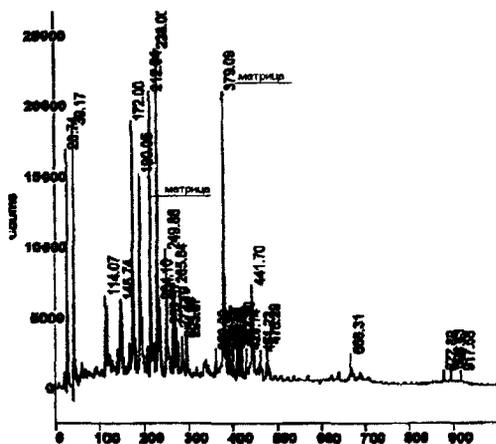


Рис.2 Типичный масс-спектр ФССП

Величины молекулярных масс полученных ФСП и ФССП (табл.1) указывают на полимерную природу соединений.

Таблица 1.

Условия получения образцов и наибольшие молекулярные массы в масс-спектрах ФССП и ФСП.

№	Характеристика образцов ФСП	Наибольшая молекулярная масса в спектре
1	Радиационно инициированная полимеризация в бензоле, $D^{\circ}=0,44$ Гр/с, $D=38$ кГр, $T=298$ К.	613
2	Радиационно-инициированная полимеризация в бензоле, $10\%S_8$ , $D^{\circ}=0,57$ Гр/с, $D=102$ кГр, $T=298$ К.	918
3	Радиационно-инициированная полимеризация в бензоле, $10\%S_8$ , $D^{\circ}=0,44$ Гр/с, $D=22$ кГр, $T=298$ К. Инертная атмосфера.	667
4	Радиационно-инициированная полимеризация в бензоле, $10\%S_8$ , $D^{\circ}=0,44$ Гр/с, $D=76$ кГр, $T=298$ К. Инертная атмосфера.	666

5	Радиационно-иницированная полимеризация в бензоле, 4%S <sub>8</sub> , D°=0,9 Гр/с, D=162 кГр, T=298 К. Система вакуумирована.	667
---	---	-----

При интерпретации масс-спектров учитывали основные закономерности радиационно-иницированной полимеризации фосфора и серы в бензоле под действием ионизирующего излучения, представленные в уравнениях (1-7).



Среди осколочных ионов на спектрах образцов идентифицированы такие фрагменты, как P<sub>8</sub><sup>+</sup>, S<sub>8</sub><sup>+</sup>. Спектры образцов №3,4,5 имеют свои особенности, но можно выделить и общее: одинаковую массу молекулярного иона, равную приблизительно 667, наличие в спектрах линий с одинаковым значением m/z, имеющих близкое распределение интенсивностей. Это свидетельствует о том, что в образцах содержится компонента, дающая одинаковую картину распада. На основании данных масс-спектрометрии были предложены химические структуры молекулярных ионов, некоторые примеры которых приведены на рис. 3, 4.

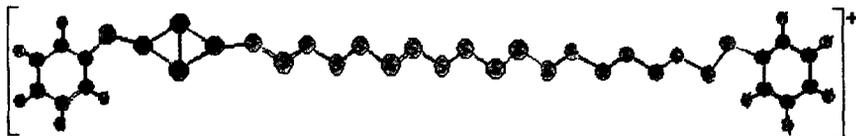


Рис.3. Возможная структура молекулярного иона с молекулярной массой 918 а.е.м ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P<sub>4</sub>S<sub>20</sub><sup>+</sup>)

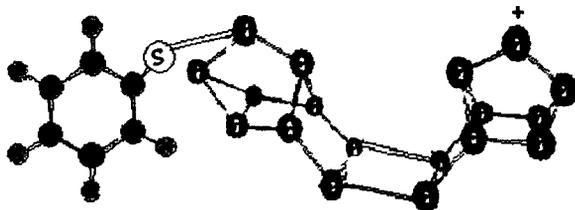


Рис.4. Возможная структура иона с молекулярной массой 667 а.е.м. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SP<sub>18</sub><sup>+</sup>)

В разделе 4.2 приведены результаты твердотельной ЯМР-спектроскопии ФСП и ФССП.

На рис. 5 представлены типичные спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  ФССП

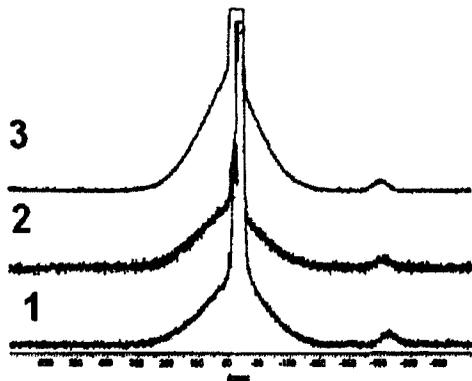


Рис. 5. Типичные спектры ЯМР ФССП.

Условия синтеза:

1.  $[\text{P}_4]/[\text{S}_8]=1/0,14$ ;  $D^*=0,58$  Гр/с;  $D=300$  кГр;  $T=298\text{K}$ . Инертная атмосфера.
2.  $[\text{P}_4]/[\text{S}_8]=1/0,27$ ;  $D^*=0,58$  Гр/с;  $D=250$  кГр;  $T=298\text{K}$ .
3.  $[\text{P}_4]/[\text{S}_8]=1/0,19$ ;  $D^*=0,58$  Гр/с;  $D=300$  кГр;  $T=298\text{K}$ .

Условия получения образцов и результаты идентификации продуктов по данным анализа ЯМР-спектров приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Основные фосфорсодержащие компоненты ФСП и ФССП, идентифицированные методом ЯМР  $^{31}\text{P}$

Условия синтеза образцов ФСП и ФССП.	Идентифицированные фосфорсодержащие компоненты.
Радиационно-иницированная сополимеризация фосфора и серы в бензоле, $[\text{P}_4]/[\text{S}_8]=1/0,14-0,27$ ; $D^*=0,58$ Гр/с, $D=250-300$ кГр.	Полимерный фосфор, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-(P)}_n$ , фосфористая кислота, фосфорная кислота, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4$ , $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , $\text{P}_4\text{S}_9$ , $\text{P}_4\text{S}_8$ , белый фосфор.
Радиационно-иницированная полимеризация фосфора в бензоле, $D^*=0,44$ Гр/с, $D=190$ кГр. Инертная атмосфера.	Полимерный фосфор, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4$ , белый фосфор, фосфорная кислота.
Термическая полимеризация в массе, $T=573$ К, продолжительность -1 час.	Полимерный фосфор, белый фосфор, фосфорная кислота.
Термическая полимеризация в массе, добавка $\text{TiO}_2$ 10% масс., $T=523$ К, продолжительность -1 час.	Полимерный фосфор, белый фосфор, фосфорная кислота.
Термическая полимеризация в массе, добавка $\text{ZnO}$ 10% масс., $T=523$ К, продолжительность -1- 8 часов.	Полимерный фосфор, белый фосфор, фосфористая кислота, фосфорная кислота.

Радиационно-термическая полимеризация в массе,  
 $D^* = 0.84 \text{ Гр/с}$ ,  $T = 443 - 503 \text{ К}$ ,  $D = 9 - 16 \text{ КГр}$

Полимерный фосфор, белый  
фосфор, фосфорная кислота.

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  образцов однотипны. Они содержат по две широких линии, отнесенные, соответственно, к поглощению полимерного фосфора и белого фосфора. Ширина линии полимерного фосфора свидетельствует о существенном диполь-дипольном взаимодействии атомов фосфора между собой в полимере. Пики, полученные при деконволюции широкой линии, указывают на образование одинаковых элементов структур полимерного фосфора, подобным структурным фрагментам иона  $\text{P}_{26}^{4-}$ , приведенного на рис. 6, независимо от условий проведения синтеза.

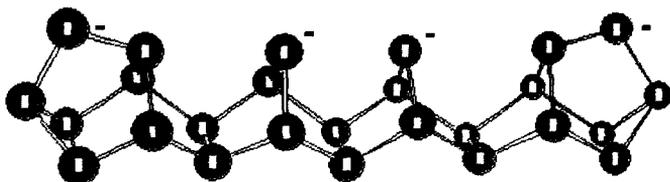


Рис. 6. Структура иона  $\text{P}_{26}^{4-}$

Относительная интенсивность линии белого фосфора в спектрах образцов, полученных методом полимеризации в растворе, значительно ниже таковой в спектрах образцов, полученных методом термической и радиационно-термической полимеризации. Относительная интенсивность линии полимерного фосфора в спектрах образцов, полученных радиационно-термическим методом, уменьшается с ростом поглощенной дозы, что связано, скорее всего, с процессами радиационно-иницируемой деструкции. В спектрах образцов, полученных методом полимеризации в растворе, обнаружены сигналы, отнесенные к фосфорорганическим и фосфорсеросодержащим компонентам. Образцы содержат продукты окисления фосфора: фосфорную, а большинство и фосфористую, кислоты. Во всех образцах, синтезированных в присутствии модифицирующих добавок, обнаружены включения этих добавок в структуру красного фосфора.

В разделе 4.3 обсуждаются кинетические закономерности взаимодействия элементов фосфора и серы в бензоле при воздействии ионизирующего излучения. Следует отметить, что сульфиды фосфора в реакционных системах до облучения обнаружены не были. На основе анализа литературных данных (глава 1) и собственных результатов исследования структуры и состава продуктов реакции нами была предложена схема реакции, аналогичная процессам радиационной сополимеризации стирола и изопрена в четыреххлористом углероде. Типичные экспериментальные зависимости убыли неорганических мономеров приведены на рис. 7-8. При изучении кинетических кривых было выделено два участка: первый (приблизительно до поглощенной дозы 5-15 кГр), характеризующийся быстрым накоплением продукта, и второй, на котором реакция протекает с гораздо меньшей

скоростью.

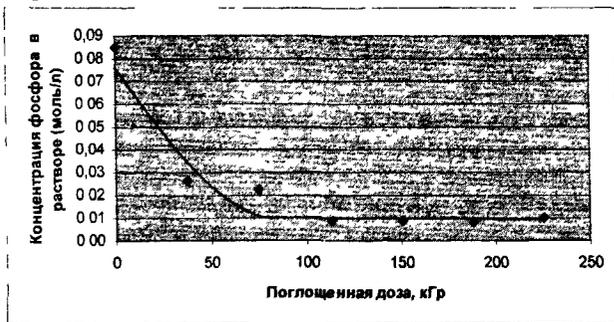


Рис. 7. Типичная кривая убыли элементарного фосфора.  
 $T=298\text{ K}$ ,  $D^*=0,44\text{ Гр/с}$ ,  $[P_4]_0 = 0,085\text{ M}$ . Инертная атмосфера

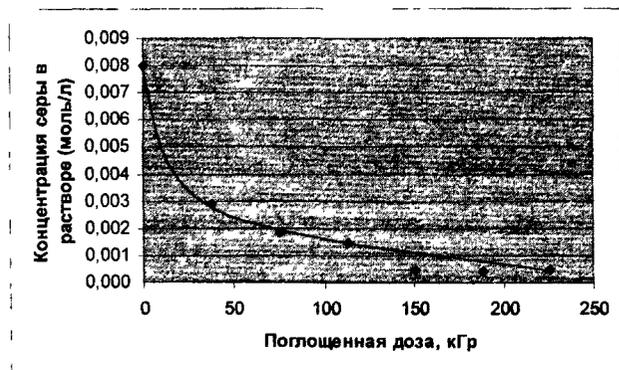


Рис. 8. Типичная кривая убыли элементарной серы.  
 $T=298\text{ K}$ ,  $D^*=0,44\text{ Гр/с}$ ,  $[S_8]_0 = 0,008\text{ M}$ . Инертная атмосфера

Для выявления схемы механизма процесса сополимеризации и оптимальных условий синтеза целевого сополимера особый интерес представляет начальный участок кинетических кривых. Кривые убыли элементарных фосфора и серы на начальных участках были графически продифференцированы, что позволило получить значение скорости реакции в начальный момент времени (табл. 3).

Таблица 3.

Скорости убыли неорганических мономеров в начальный момент времени.  $T=298\text{ K}$ .  
Погрешность измерений - до 10%

Условия реакции	W, скорость фосфора $\text{Мс}^{-1}$	убыли	W, скорость убыли серы $\text{Мс}^{-1}$
Система вакуумирована. $[\text{P}_4]_0/[\text{S}_8]_0=4,1$ ; $D^* = 1,18\text{ Гр/с}$ .	$1,5 \cdot 10^{-6}$		$3,8 \cdot 10^{-7}$
Система вакуумирована. $[\text{P}_4]_0/[\text{S}_8]_0=6,7$ ; $D^* = 1,18\text{ Гр/с}$ .	$1,8 \cdot 10^{-6}$		$3,2 \cdot 10^{-7}$
Система вакуумирована. $[\text{P}_4]_0/[\text{S}_8]_0=21$ ; $D^* = 1,18\text{ Гр/с}$ .	$2,0 \cdot 10^{-6}$		$1,0 \cdot 10^{-7}$
Инертная атмосфера. $[\text{P}_4]_0/[\text{S}_8]_0=11$ ; $D^* =$ $0,58\text{ Гр/с}$ .	$3,0 \cdot 10^{-6}$		$2,0 \cdot 10^{-7}$
В присутствии кислорода. $[\text{P}_4]_0/[\text{S}_8]_0=11$ ; $D^* = 0,58\text{ Гр/с}$ .	$3,0 \cdot 10^{-6}$		$2,0 \cdot 10^{-7}$

Методом Майо-Льюиса были определены константы сополимеризации фосфора и серы. При  $T=298\text{ K}$  они равны, соответственно, 0,10 и 11  $1/\text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при погрешности измерений не более 10%. Порядок величин констант сополимеризации указывает на то, что вероятность вхождения мономера-серы в цепь сополимера на начальных временах процесса выше, чем вероятность вхождения мономера-фосфора. Сополимер будет обогащаться серой до поглощенных доз порядка 15 кГр, что позволяет синтезировать сополимер для использования в качестве присадок к пластичным смазкам. Полученные ФССП прошли испытания во Всероссийском научно-исследовательском институте нефтепереработки (ВНИИ НП) в качестве присадок к пластичным смазкам. Исследовали противоизносные и противозадирные характеристики опытных образцов пластичных смазок, полученных путем введения добавок ФССП в товарную пластичную смазку Лигол-24.

Проведенные испытания показали высокую эффективность исследованных веществ в качестве противоизносных и противозадирных добавок (присадок) к мыльным пластичным смазкам, что позволяет рекомендовать их в качестве таковых при разработке новых пластичных смазочных материалов и для улучшения качества существующих смазок товарного ассортимента, в частности смазки Литол-24. Получен акт о результатах испытаний.

Раздел 4.4 посвящен исследованиям кинетики радиационной прививки элементарного фосфора к полимерам в растворе. Известно, что при модифицировании полимеров красным фосфором улучшается такая важная характеристика полимерных продуктов, как температура самовоспламенения.

Прививка фосфора к растворам полимеров под действием ионизирующего излучения позволяет проводить процесс при низких температурах и делает его более удобным вследствие отсутствия индукционного периода. При этом, в связи с

отсутствием диффузионных затруднений, может реализовываться процесс гомогенного распределения привитого КФ в полимере, в отличие от термических методов модифицирования.

В экспериментах по радиационной прививке использовали полистирол и полиэтиленоксид. Эти полимеры имеют широкие области применения. Кроме этого, они обладают хорошей растворимостью, что позволяет варьировать соотношение полимер/КФ и, тем самым, активно влиять на конечные свойства продуктов радиационной прививки. В качестве растворителей использовали бензол и четыреххлористый углерод. Изучали кинетические закономерности процесса радиационной прививки фосфора к полистиролу в бензоле и четыреххлористом углероде и к полиэтиленоксиду в четыреххлористом углероде. Содержание фосфора в полимере определяли методом элементного анализа (табл. 4). Включение фосфора в структуру полимера доказано методом ИК-спектроскопии (табл.4).

Таблица 4.

Некоторые характеристики процессов радиационной прививки элементного фосфора к полимерам.  $T=298\text{ K}$ ,  $D^{\circ}=2,84\text{ Гр/с}$

Система	А*	Б*	В*
Харак-ка			
Радиационно-химический выход продуктов радиационной прививки (1/100 эВ)	16	48	41
Содержание фосфора в полимере (% масс.)	1,5 - 6,3	6,9 - 8,4	1,2-5,3
Фосфорсодержащие группы	P-H ( $820\text{ см}^{-1}$ ), P-O-C ( $900\text{ см}^{-1}$ ), P-OH ( $1200\text{ см}^{-1}$ ); P-C ( $600\text{ см}^{-1}$ ), P-Ph ( $550\text{ см}^{-1}$ ), P-P ( $485\text{ см}^{-1}$ ).	P-O-P ( $785\text{ см}^{-1}$ ); P-Ph ( $515\text{ см}^{-1}$ ); P-P ( $485\text{ см}^{-1}$ ); P-H ( $820\text{ см}^{-1}$ ), P-OH ( $1200\text{ см}^{-1}$ ), P-CH <sub>2</sub> , P-O-C ( $880\text{ см}^{-1}$ ).	P-O-Alk ( $1000-1025\text{ см}^{-1}$ ); P-Cl ( $580\text{ см}^{-1}$ ), P-O-H ( $1200\text{ см}^{-1}$ ), P-P ( $485\text{ см}^{-1}$ ).

\*А - радиационная прививка фосфора к полистиролу в бензоле; \*Б - радиационная прививка фосфора к полистиролу в четыреххлористом углероде; \*В - радиационная прививка фосфора к полиэтиленоксиду в четыреххлористом углероде.

Известно, что воздействие ионизирующего излучения на растворы полистирола в бензоле приводит к деструкции полимера. Однако влияние прививки фосфора на радиационную стойкость полистирола в литературе не описано. Для определения последствий радиационно-химического воздействия на макромолекулярную матрицу использовали результаты вискозиметрического анализа. На основании данных по удельной вязкости была рассчитана приведенная вязкость растворов образцов облученных полимеров, полученных в присутствии и в отсутствие элементарного фосфора. Из уравнения Марка – Хувинка были рассчитаны средневязкостные молекулярные массы синтезированных образцов. Как свидетельствуют результаты, снижение молекулярной массы полистирола в присутствии привитого фосфора значительно меньше (приблизительно на 14000 а.е.м.), чем в его отсутствие при сопоставимых условиях (рис.9).

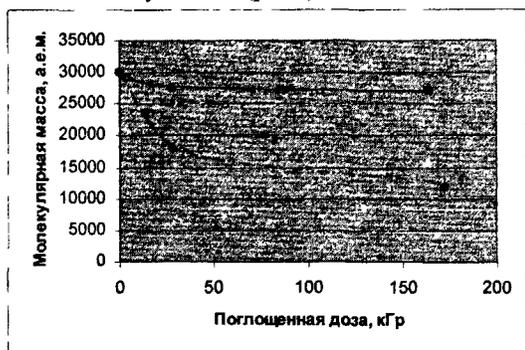


Рис.9. Зависимость средневязкостной молекулярной массы от поглощенной дозы.

- для системы полистирол-С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>-Р<sub>4</sub>
- для системы полистирол-С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>

Для выявления влияния прививки фосфора на термическую устойчивость полистирола методом динамического ТГА были исследованы образцы исходного полистирола и фосфорсодержащие образцы, полученные облучением растворов фосфора и полистирола в бензоле.

Обнаружено, что фосфорсодержащие образцы начинают интенсивно разлагаться при температуре, приблизительно на 120К большей по сравнению с исходным полистиролом. При этом наблюдается образование большого коксового остатка, затрудняющего доступ воздуха к поверхности образца и замедляющего процессы горения. Полученные данные подтверждают возможность использования прививки фосфора для повышения радиационной и термической устойчивости полистирола

Раздел 4.5 посвящен анализу химической стабильности модифицированных фосфорсодержащих полимеров. Значительное фосфиновыделение при высоких температурах мешает широкому использованию красного фосфора в промышленности. Можно предположить, что уменьшению фосфиновыделения из ФСП может способствовать введение в ФСП модифицирующих добавок. В качестве модифицирующих добавок было решено использовать TiO<sub>2</sub> и ZnO. Диоксид титана и оксид цинка известны как наиболее эффективные ингибиторы процессов окисления

КФ. Механизм их действия заключается в образовании при взаимодействии с фосфорной кислотой нерастворимых солей, обеспечивающих защиту поверхности КФ при контакте с атмосферной влагой.

Типичный пример кинетики фосфиновыделения представлен на рис. 10.

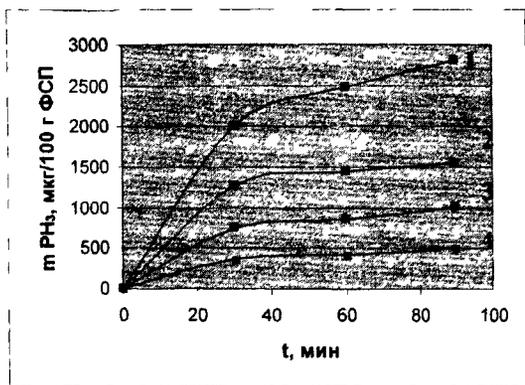


Рис 10. Зависимость количества фосфина, выделившегося при температуре  $T=448\text{K}$ , от времени нагрева для различных образцов полимерного фосфора 1 – технический красный фосфор; 2 – термическая полимеризация,  $T=523\text{K}$ , степень конверсии ( $\alpha$ ) белого фосфора-30 %, добавка  $\text{TiO}_2$  (10% масс.); 3 – термическая полимеризация,  $T=523\text{K}$ , степень конверсии ( $\alpha$ ) белого фосфора-39 %, добавка  $\text{ZnO}$  (10% масс.), 4. – термическая полимеризация,  $T=523\text{K}$ , степень конверсии ( $\alpha$ ) белого фосфора-76 %, добавка  $\text{ZnO}$  (10% масс.).

Введение в исходный мономер – элементный фосфор, - оксидов титана и цинка снижает фосфиновыделение из конечного продукта в 2-5 раз. Образцы, полученные в результате термической полимеризации БФ с добавками  $\text{ZnO}$ , оказались наиболее стабильными. Среди образцов с добавкой  $\text{ZnO}$  наименьшее фосфиновыделение наблюдалось для образца с наибольшей степенью конверсии элементного фосфора. Менее значительный эффект по снижению образования фосфина наблюдается для образцов с добавками диоксида титана.

Одним из интегральных критериев оценки стабильности полимерных форм фосфора, в том числе и красного фосфора, является температура самовоспламенения.

Температуры самовоспламенения модифицированных ФСП на 20-60 К выше температуры самовоспламенения технического красного фосфора. Необходимо отметить, что значения температур самовоспламенения для образцов ФСП, полученных методом термической полимеризации БФ в массе, изменяются антибатно значениям количества выделившегося фосфина. По-видимому, одни и те же причины обуславливают различия в температурах самовоспламенения образцов и в количестве образующегося фосфина. Результаты, изложенные выше, позволяют говорить о возможности направленного синтеза ФСП с заданным уровнем реакционной способности (химической стабильности).

В разделе 4.6 приведены результаты исследований реакционной способности ФСП на примере реакций в гетерогенных высокоосновных средах типа гидроксид щелочного металла – полярный негидроксильный растворитель или водный раствор гидроксида щелочного металла – органический растворитель – катализатор межфазного переноса. Это направление в синтезе фосфорорганических соединений создано и развивается в ИОХ им. А.Е.Фаворского СО РАН под руководством академика Б.А.Трофимова. Использование таких систем является принципиально новым подходом к формированию С-Р связи и позволяет осуществлять прямое фосфорилирование красным фосфором органилгалогенидов, дигалогеналканов, электрофильных алкенов, ацетиленов, арилалкенов и оксиранов.

Реакционную способность ФСП, полученных термическим, радиационно-термическим и радиационным в растворе методами полимеризации при разных поглощенных дозах и степенях конверсии белого фосфора, в присутствии модифицирующих добавок ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ , графит), изучали на примере реакций с 2-винил-, 4-винил- и 2-метил-5-винилпиридином, фенилацетиленом, стиролом и 2-винилнафталином. Химическую активность полученных нами ФСП сравнивали с таковой белого фосфора и технического красного фосфора (ТКФ). Опыты показали, что ФСП, полученные методом термической полимеризации с добавкой графита, а также методом радиационно-инициированной полимеризации в бензоле, обладают реакционной способностью, значительно превышающей реакционную способность технического красного фосфора, и сравнимой с реакционной способностью белого фосфора (табл.6).

Таблица 6.

Условия получения образцов ФСП и выходы продуктов реакций фосфорилирования

Условия получения ФСП	Выход реакции фосфорилирования, %				Максимальное количество стереоспецифических изомеров в продуктах реакции с фенилацетиленом.
	винилпиридина	на фенилацетилена	стирола	винилнафталина	
Термическая полимеризация в массе $\alpha=65\%$ , $T=523\text{ K}$ , добавка - графит (10%)	51				
Радиац. -инициированная полимеризация в бензоле, $\alpha=70\%$ , $D^{\circ}=0,8-1,79\text{ Гр/с}$ , $T=298\text{ K}$ .	58		15	73	
Радиац.- термическая полимеризация в массе, $T=443-573\text{ K}$ , $D^{\circ}=0,67-1,79\text{ Гр/с}$ , $\alpha=22-94\%$		0-23			1
Радиац.- термическая полимеризация в массе,		14-15			4

$\alpha=30 - 54\%$ , добавка - $\text{TiO}_2$ (7,4 масс.%), $T=523 \text{ K}$ , $D^*=1,79 \text{ Гр/с}$ .					
Радиац.- термическая полимеризация в массе, $\alpha=19\%$ , добавка - графит (10 масс.%), $T=523 \text{ K}$ , $D^*=1.17 \text{ Гр/с}$ .		2			1
Радиац.-термическая полимеризация, $\alpha=10\%$ , добавка - $\text{ZnO}$ (10 масс.%), $T=523 \text{ K}$ , $D^*=1,79 \text{ Гр/с}$ .		18			4
ТКФ	10	<6	2	44	3
Белый фосфор	72	58	30	58	2

В серии экспериментов были получены продукты, стереоспецифичность которых менялась в зависимости от метода получения ФСП и добавок, введенных в него на стадии синтеза. Наибольшая эффективность реакции фосфорилирования по выходу стереоспецифических изомеров наблюдается для ФСП, полученных при совместном наведенном и биографическом дефектообразовании. С ростом температуры происходит существенная перестройка полимера, приводящая к стабилизации структуры КФ и уменьшению его активности. С ростом мощности поглощенной дозы ионизирующего излучения увеличивается число радиационных дефектов в массе полимерного фосфора что, в конечном итоге, приводит к повышению реакционной способности образца ФСП. Для всех остальных образцов наблюдается увеличение активности в реакции фосфорилирования по сравнению с ТКФ. Общим для этих образцов является:

- увеличение активности красного фосфора для образцов с низкой степенью конверсии;
- более высокая реакционная способность у образцов красного фосфора, полученных при более низких температурах;
- введение модифицирующих добавок приводит к повышению активности ФСП в реакции фосфорилирования, по-видимому, вследствие разупорядочивания структуры красного фосфора, что согласуется с современными представлениями о процессах биографического дефектообразования.

Этот новый перспективный подход к управлению реакционной способностью элементного фосфора путем контролируемого дефектообразования ранее не использовался.

### Выводы.

1. На базе комплексных исследований фосфорсодержащих полимеров (ФСП), полученных методом термической, радиационно-термической и радиационно-инициированной полимеризации фосфора, установлено влияние параметров процесса синтеза на свойства конечного продукта. Получены новые данные,

- позволяющие расширить применение красного фосфора в качестве антипирена. Совокупность полученных результатов позволяет применять ФСП в качестве присадок к смазкам и регулировать их реакционную способность.
2. Предложен метод синтеза фосфорсеросодержащих полимеров (ФССП), заключающийся во введении серы в бензольные растворы белого фосфора и последующей полимеризации системы. Показано, что при радиационном воздействии на систему фосфор-сера в бензоле протекает сополимеризация мономеров.
  3. Методами ЯМР и масс-спектрометрии установлена структура образцов ФССП. Установлено, что в состав полимерной цепи входит полимерный фосфор, фосфорсероорганическая компонента и чередующиеся мономерные звенья фосфор-сера.
  4. Представлены кинетические закономерности процесса радиационной сополимеризации элементарных фосфора и серы. Определены константы сополимеризации. Для фосфора и серы при  $T=298K$  они равны, соответственно, 0,10 и 11  $l/mol \cdot s^{-1}$ . Показано, что на начальных стадиях процесса вероятность вхождения мономера-серы в цепь сополимера выше, чем вероятность вхождения мономера-фосфора.
  5. Методами морфологического анализа установлена структура поверхности фосфорсодержащих полимеров, полученных методом радиационной полимеризации фосфора в бензольном растворе, и ФССП. Наибольший размер частиц достигается для ФСП, наибольший форм-фактор – для ФССП. В случае термической полимеризации эти характеристики для ФСП ниже.
  6. Установлено, что ФССП, полученные методами радиационной сополимеризации, обладают антизадирными и износоустойчивыми свойствами и могут использоваться в качестве присадок к пластичным смазкам.
  7. Методами ЯМР-спектрометрии установлена структура образцов ФСП, полученных путем термической и радиационно-термической полимеризации белого фосфора в присутствии модифицирующих добавок. Установлено, что в состав ФСП входит полимерный фосфор, связанный с добавкой.
  8. Установлено, что модифицирующие добавки  $ZnO$ ,  $TiO_2$  при введении их в исходный белый фосфор снижают фосфиновыделение из конечного продукта в 2-5 раз по сравнению с промышленным КФ. Температуры самовоспламенения таких ФСП на 20-60K выше температуры самовоспламенения промышленного красного фосфора.
  8. Показано, что полимерный фосфор является антипиреном в материалах, полученных методом радиационной прививки элементарного фосфора к полимерам в различных растворителях под действием ионизирующего излучения. Определены радиационно-химические выходы продуктов радиационной прививки.
  9. Показана перспективность использования синтезированных ФСП в реакциях фосфорорганического синтеза. Наибольшая эффективность реакции фосфорилирования по выходу стереоспецифических изомеров наблюдается для ФСП, полученных при совместном паведенном и биографическом дефектообразовании

**По материалам диссертации опубликованы следующие работы.**

1. Лупанов А.Н., Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Гусарова Н.К., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Синтез активированных форм красного фосфора под действием ионизирующего излучения. // Прикладные аспекты химии высоких энергий. I Всеросс. конференция (с приглашением специалистов стран СНГ). Тез. докл., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001, - с. 35-36;
2. Лупанов А.Н., Сметанников Ю.В., Тарасова Н.П. Терморadiационный синтез красного фосфора в присутствии модифицирующих добавок. // 13 Межд. конф. по химии соединений фосфора. 4 Межд. Симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи», СПб, НИИ химии, СПбГУ, Сб. научн. трудов, 2002, - С.248;
3. Лупанов А.Н., Сметанников Ю.В., Лавров И.А., Тарасова Н.П. Разработка методов синтеза энергетических конденсированных материалов на основе красного фосфора. // Химия, химическая технология и химическое машиностроение. Тез. докл. конференции «Совершенствование организ. научн. исследований по темат. планам высших учебных заведений Мин. обр. РФ за 1999-2001 г.», М., РХТУ, 2002, Ч.1, - с.146;
4. Лупанов А.Н., Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Сухов Б.Г., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Синтез активированных форм красного фосфора под действием ионизирующего излучения. // Актуальные проблемы соврем. неорганич. химии и материаловедения. II школа-семинар (г. Дубна, 2-5 марта 2002 г.). Программа лекций и тез. докл. М., УНЦ ДО, 2002, - с.28;
5. Лупанов А.Н., Сметанников Ю.В. Тарасова Н.П. Синтез активированных форм красного фосфора в присутствии модифицирующих добавок. // 17 Межд. съезд по общей и прикл. химии. Тез. докл. Достиж. и перспективы хим. науки, Казань, 2003, т.2, - с.37.
6. А.Н. Лупанов, Н.П.Тарасова, Ю.В.Сметанников, О.Б. Лапина, Д.Ф.Хабибулин, Л.Н. Галь. Сополимеризация фосфора и серы в бензоле под действием ионизирующего излучения. // Прикладные аспекты химии высоких энергий. II Всеросс. конференция (с приглашением специалистов стран СНГ). Тез. докл., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004, - с. 62-63.

Автор выражает глубокую признательность за оказанное содействие: д.х.н. Галь Л.Н. (СПбГПУ), д.х.н. Лапиной О.Б. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), д.х.н. Гусаровой Н.К. (Иркутский Институт органической химии им. А.Е. Фаворского СО РАН), к.т.н. Павлову И.В. (ВНИИ НП), к.х.н. Сметанникову Ю.В. (РХТУ им. Д.И.Менделеева), Головковой Т., (Bowling Green State University).

2005-4

49343

№ - 1 9 9 8

Заказ № 6.

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева