

聚丙烯醛及其共聚物的磷化反应*

杨石先 何炳林 俞耀庭 林 林

(南开大学元素有机化学研究所、化学系)

摘 要

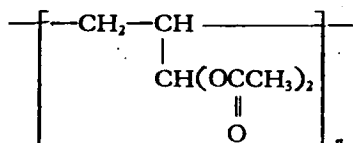
用游离基聚合法将丙烯醛及其它烯类单体制成丙烯醛均聚物、丙烯醛-苯乙烯共聚物及丙烯醛-二乙烯苯共聚物。从其红外光谱图上,知聚丙烯醛具有羰基、羟基、碳—碳双键和大量的醚键。聚丙烯醛与羟氨盐酸盐反应后,红外光谱图不再显示有羰基和醚键;与氢氧化钠反应后,羰基增高与醚键有所下降,这些特征表明:聚丙烯醛的羰基与醚键是活泼的。

不同组成的丙烯醛-苯乙烯共聚物,其红外光谱有差别。苯乙烯含量低的共聚物,羰基波峰小,醚键波峰高,当苯乙烯量增至与丙烯醛的克分子数约相同时,羰基波峰高,醚键波峰小,这表明苯乙烯与丙烯醛共聚后,可减少聚丙烯醛的成环反应。由于这个缘故,苯乙烯-丙烯醛共聚物及二乙烯苯(含量不能过高)-丙烯醛共聚物的磷化程度比丙烯醛的均聚物高。若苯乙烯及二乙烯苯的含量不太大,甚至共聚物的磷含量及交换量也较均聚物高。

将制成的均聚物、共聚物在不同条件下(改变反应时间、反应温度及不同溶剂)与三氯化磷反应,然后用醋酸分解,得到 α -羟基二元膦酸。在室温(20℃)反应 24 小时,可得稳定的磷含量及交换量;温度升高,(不超过 75℃)反应速度加快。用高介电常数溶剂及混合溶剂,能得到较高磷含量及交换量的产品。

由于均聚物及共聚物的磷化反应不完全,同时所存在的羰基能起 Cannizzaro 反应,故磷化物经过氢氧化钠处理后,其磷含量及交换量不相对应,后者常较前者的数值高。

丙烯醛的聚合反应,文献上有不少报导^[1-13]。由于该聚合物具有活泼的醛基,故能与一系列的羰基试剂^[14,15],如亚硫酸氢钠、肼、酰肼、胺、羟氨、醇、硫醇等起反应,形成相应的衍生物。此外,它尚能为高锰酸钾及过氧化氢氧化成酸^[16],为硼氢化钾还原成醇^[17],以及与浓碱发生 Cannizzaro 反应^[18]等。1957 年 Millar^[19] 报导了交联的二乙酸烯丙酯



共聚体经水解后能与含卤素的磷化合物在高温下反应,得到相应的含膦酸基阳离子交换

* 曾在中国化学会 1978 年年会上宣读,本刊于 1978 年 5 月 8 日收到。

树脂,但未叙述反应条件及产品性能。聚丙烯醛及其共聚体的磷化反应还未见报导。

本文首先用红外光谱研究了聚丙烯醛及其共聚物的结构,再进一步研究了反应时间、反应温度及溶剂等对聚丙烯醛与三氯化磷反应的影响,最后使丙烯醛与不同配料比的苯乙烯和二乙烯基苯共聚,再用三氯化磷与之反应,以探讨不同组成的共聚体对磷化反应的影响。

实 验 部 分

试剂

丙烯醛(瑞士进口): 经 CaCl_2 干燥分馏,沸点 $52.8-53.0^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4002$ 。

苯乙烯: 四级,用 5% NaOH 除去阻聚剂,水洗, CaCl_2 干燥,减压重蒸两次,沸点 $58.0^\circ\text{C}/48$ 毫米 Hg, $n_D^{20} = 1.5464$ 。

二乙烯苯: 四级,用 5% NaOH 除去阻聚剂,水洗, CaCl_2 干燥。

过氧化苯甲酰: 经重结晶。

三氯化磷: 三级,经重蒸,收集沸点 $75.5-76.5^\circ\text{C}$ 的馏分。

冰醋酸: 加适量乙酸酐重蒸,收集沸点为 $118-118.5^\circ\text{C}$ 的馏分。

苯和甲苯: 用金属钠回流去水,重蒸。

四氢呋喃: 二氧六环等溶剂经提纯后重蒸。

聚丙烯醛的制备及其磷化反应

1. 丙烯醛的聚合

在三口瓶中,加入 80 毫升丙烯醛,400 毫升蒸馏水及 7.28 克过硫酸钾,在氮气保护下,保持在 $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$,由滴液漏斗加入 200 毫升内含 4.56 克硝酸银水溶液。加毕,继续在 $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 搅拌一个半小时,然后用大量蒸馏水洗涤聚合物三次。随用 6 克溶于 2000 毫升蒸馏水的硫代硫酸钠搅拌洗涤,吸滤,再用蒸馏水倾洗至无银离子。吸滤后,在空气中风干,置烘箱内于 50°C 以下干燥四小时,然后放在盛有五氧化二磷的真空干燥器中至恒重,得聚丙烯醛 62.0 克,产率 92.1%。用羟氨酸盐测得碳基含量为 70.08%*。

2. 聚丙烯醛的磷化反应

将 3 克粉末状干燥的聚丙烯醛加入 30 毫升溶剂,放置一定时间后,加入 30 毫升三氯化磷(对不加溶剂的反应物,则直接加入三氯化磷)。于室温(20°C)下搅拌 24 小时,加入 30 毫升的无水醋酸继续反应 36 小时。产物以沉淀析出。倾去溶液,以无水醋酸洗涤三次,在布氏漏斗上吸干后,倒入大量水中,然后以 5% NaOH 、水、5% HCl 、去离子水依次洗至溶液呈中性。风干后,置于有五氧化二磷的真空干燥器中至恒重,见表 3。

3. 丙烯醛与苯乙烯溶液共聚(表 1)

将不同比例的丙烯醛和苯乙烯混合液(两个单体量之和为 0.4 克分子),溶于 74 毫升无水甲苯,加入 0.01 克分子过氧化苯甲酰。于氮气保护下,升温至 $60.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$,维持该温度并搅拌 36 小时,过滤,将聚合物置于索氏提取器中,用苯提取除净聚苯乙烯均聚体。然后用石油醚使溶胀着的共聚体收缩,并及时研碎,反复以石油醚洗涤。于空气中风

* 醛基重量含量 = 36.25%,相当于理论醛基含量的 70.08%。

干后,置于内有五氧化二磷的真空干燥器中干至恒重。

4. 丙烯醛与苯乙烯共聚体磷化反应(表 1)

将 2 克苯乙烯与丙烯醛的共聚体以 10 毫升苯溶胀后,加入 20 毫升三氯化磷,于 40℃ 在搅拌下反应 10 小时。然后加入 20 毫升无水醋酸于室温反应 48 小时,用无水醋酸洗涤产品,倒入大量水中,用 5%NaOH、水、5%HCl 及去离子水依次洗涤至中性,过滤后风干,再放入盛有五氧化二磷的真空干燥器中至恒重。实验结果见表 1。

表 1 丙烯醛与苯乙烯共聚体的磷化反应

编 号	丙烯醛:苯乙烯 (克分子比)	产率(%)	共聚物醛基 重量(%)	磷化物交换量 (毫克当量/克)	磷含量(%)
A701	9:1	30.1	25.0	7.90	11.57
A703	7:3	88.8	14.4	5.72	8.93
A705	5:5	95.3	10.1	4.22	7.22
A707	1:9	41.7	3.23	1.64	3.65

5. 丙烯醛与二乙烯基苯的悬浮共聚

在三口瓶中通入氮气,分别加入不同重量比的丙烯醛与二乙烯基苯(总重量为 40 克),再加入 2 克过氧化苯甲酰及 320 毫升饱和 NaCl 水溶液(内含 3.4 克可溶性淀粉)于 50℃ 悬浮聚合 12 小时。聚合毕,在水中煮沸 12 小时,过滤出球状产品。水洗后,在空气中风干,置于内有五氧化二磷的真空干燥器中至恒重,产率 83%。

6. 丙烯醛与二乙烯基苯溶液共聚(表 2)

在三口瓶中通入氮气,依次加入 0.8 克分子甲苯、二乙烯基苯、丙烯醛(两个单体重量之和为 0.4 克分子)及 0.01 克分子过氧化苯甲酰,在 60±0.1℃ 搅拌 8 小时。冷却后用石油醚浸泡 10 小时,再用石油醚在索氏提取器中提取 5 小时。风干后,置于盛有五氧化二磷真空干燥器中至恒重。

7. 丙烯醛与二乙烯基苯共聚体磷化反应(表 2)

在三口瓶中,加入 30 毫升三氯化磷,缓慢加入 3 克共聚体,在搅拌下于 40℃ 反应 12 小时,加无水醋酸 30 毫升,继续反应 36 小时,倾去母液,再用无水醋酸倾洗三次,将产品倒入大量水中,抽滤后用 5%NaOH、水、5%HCl、去离子水依次洗至中性,干燥至恒重。

表 2 丙烯醛与二乙烯基苯共聚体的磷化反应

编 号	丙烯醛:二乙烯基苯 (克分子比)	产率(%)	共聚物醛基 重量(%)	磷化物交换量 (毫克当量/克)	磷含量(%)
A511	95:5	30.2	33.2	6.78	10.27
A512	92:8	23.8	30.0	7.48	11.05
A513	90:10	33.6	27.0	6.76	9.86
A514	74:26	76.0	24.8	5.61	8.15
A515	62:38	93.4	22.5	5.02	7.90
A516	50:50	98.6	19.1	4.80	7.57
A517	14:86	—	16.5	3.54	6.03

8. pH 滴定曲线(图 4)

准确称取 0.5 克磷化物(未经碱处理),放入 100 毫升烧杯中,加 50 毫升水,溶胀一夜,

作者等根据 Schulz^[3b] 所用的聚合条件,制成丙烯醛及其红外光谱图。从图 1 中曲线 I 知波数为 1070、1740、1728 及 3550 厘米⁻¹ 出现波峰,它表示该聚合物分别有醚键、碳—碳双键、醛基及羟基,这与 Schulz 的实验相符。若将聚丙烯醛与羟氨盐酸盐反应后,再制成红外光谱图,见图 1 中曲线 II,则醚键和醛基的波峰不复呈现,只在波数为 1670 厘米⁻¹ 出现 $>C=N-$ 的波峰。这个实验的结果说明聚丙烯醛中的醚键与醛基均能与羟氨盐酸盐起反应。聚丙烯醛能发生 Cannizzaro 反应,用氢氧化钠 (1 N) 处理过的聚丙烯醛,在波数为 1728 厘米⁻¹ 出现很强的羧基峰,同时波数为 3550 厘米⁻¹ 的羟基峰有所增高,而醚键的峰有所降低。这说明有部分的醚键转化为羧基,见图 2 中曲线 II。

(2) 丙烯醛共聚物的结构:若聚丙烯醛的醚键系由水合醛脱水得到,那我们可使丙烯醛与某些烯类单体共聚,制成具有接近交替结构的共聚物。这样,水合醛就不容易或不会脱水环化成醚。从红外光谱图可知丙烯醛均聚物的羧基峰较小,而醚键峰较高,但是,当丙烯醛与苯乙烯共聚后,尤其是当苯乙烯的量越来越大时,则共聚体的羧基峰越来越高,而醚键峰越来越低(图 3)。这个实验结果说明,当丙烯醛共聚物因邻近有苯乙烯存在,使得丙烯醛的水合醛基不能环化,所以自由醛基增多。这说明了聚丙烯醛中的醚键是由水合醛脱水而得到的。

(3) 聚丙烯醛均聚物磷化物的结构:低分子醛与三氯化磷反应能得到 α -羟基磷酸,这

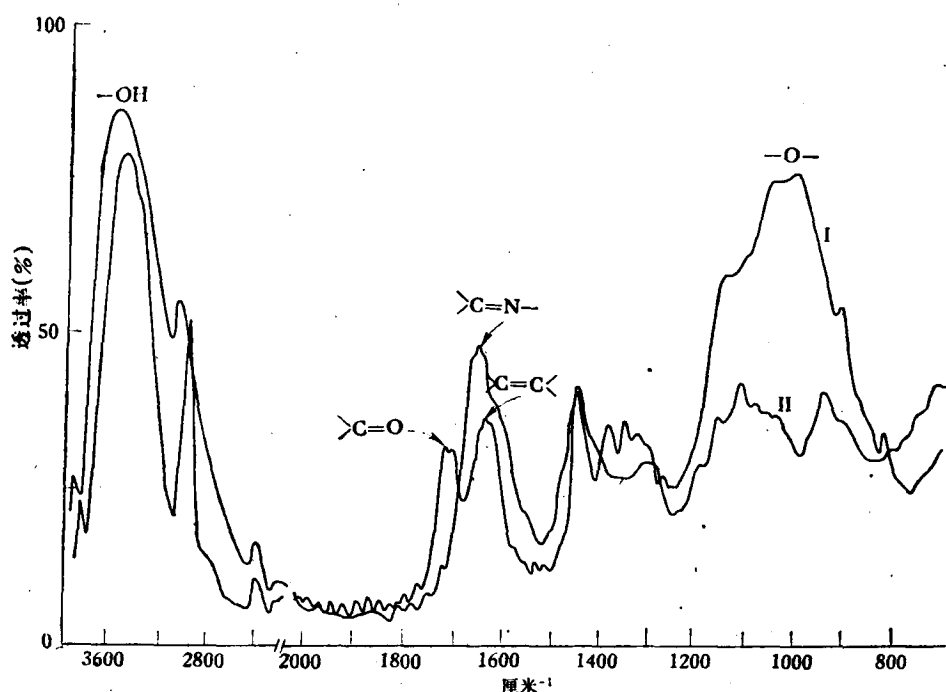


图 1 聚丙烯醛及其与羟氨盐酸盐反应产物的红外光谱图

I. 聚丙烯醛 II. 聚丙烯醛与羟氨盐酸盐反应产物

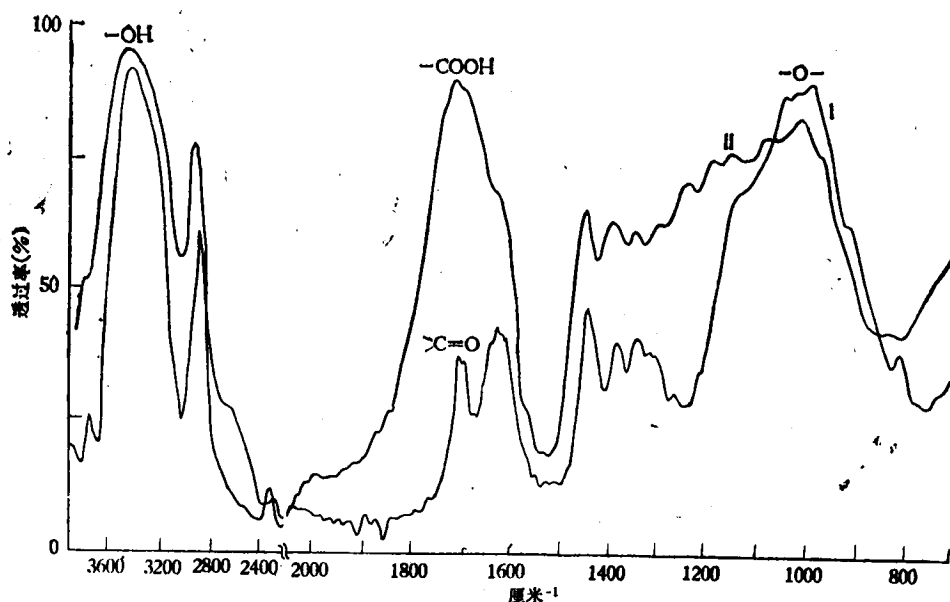


图2 聚丙烯醛及其经 NaOH 处理后产物的红外光谱图
I. 聚丙烯醛 II. 聚丙烯醛经 NaOH 处理、酸化后产物

一点文献[17]已有报导。作者将这反应引到大分子中。用标准碱滴定粉状聚丙烯醛磷化物,并用 pH 计测定 pH 值的变化,得到一个具有两个拐点的曲线(图4)。第一个等当点为 3.9 毫克当量/克,第二个等当点为 7.4 毫克当量/克,这说明它是一个二元酸。由红外光谱图 5 说明它具有 $\text{P}=\text{C}$ 键(913), $\text{P}=\text{O}$ 键(1200), $\text{O}-\text{H}$ 键(3600)及 $\text{P}-\text{O}$ 键(1030),由此可知聚丙烯醛磷化后的分子结构是 α -羟基膦酸。

(4) 聚丙烯醛共聚体磷化后的结构: 由于丙烯醛与苯乙烯共聚后,苯乙烯将丙烯醛分子隔开,因此分子内环化程度下降,同时降低了位阻效应,故有利于磷化反应的进行。所以在共聚体中,虽然醛基含量比均聚体中要低,但其交换量和磷含量相应来说不比均聚体的低(见表1、表2及表3)。

当丙烯醛与二乙烯苯共聚两个单体克分子比在 92:8 时,磷化物的交

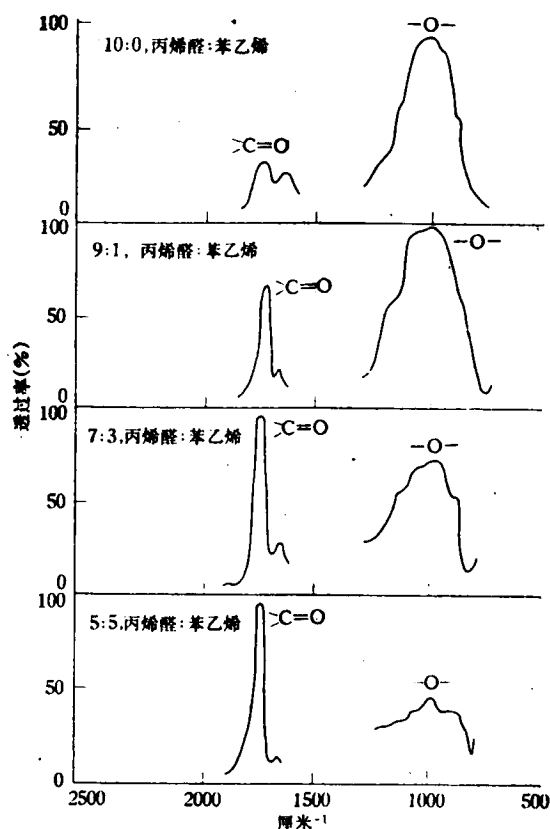


图3 不同比例的苯乙烯与丙烯醛共聚体的红外光谱图

换量与磷含量达到一个最高峰(见表2, A 512)。当二乙烯苯减少时,其间隔作用降低;当二乙烯苯用量增加时,醛基含量下降,磷化基团减少。因此,只有两个因素都处在最佳条件下,才能得到最高的磷含量和交换量。

2. 各种因素对磷化反应的影响

为了了解聚丙烯醛的磷化反应,进一步研究了影响这一反应的某些因素。

(1) 反应时间: 由表3可看出磷化程度与时间有关,反应在24小时可达最高值。

(2) 反应温度: 从表4可知三氯化磷与聚丙烯醛或其共聚体在较低温度下即可进行,但温度升高,则产物的磷含量和交换量都增加,这可能与聚丙烯醛的结构和溶胀度有关,即升高反应温度,有利于聚丙烯醛结构中的醚键转化为醛基,同时也能增大聚丙烯醛的溶胀度。

(3) 反应溶剂: 由表5可知不同溶剂对磷化反应有不同的影响。随着溶剂介电常数的增大,反应产物的交换量及磷含量有升高趋势。混合溶剂比单一溶剂有利于得到交换量和磷含量较高的产品。

(4) 磷化聚丙烯醛及其共聚物的 Cannizzaro 反应: 由于磷化反应中醛基不能全

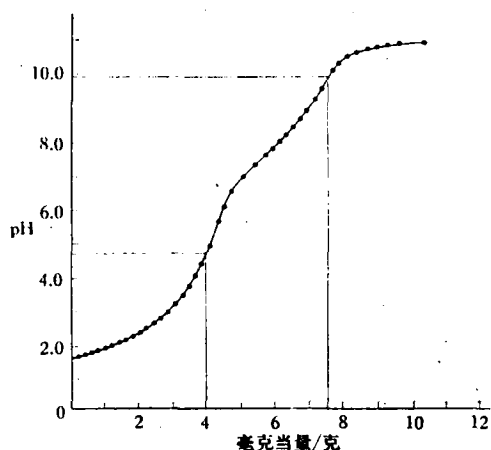


图4 pH 滴定曲线

表3 时间对聚丙烯醛磷化反应的影响*

编 号	磷化时间(小时)	交换量(毫克当量/克)	磷含量(%)
A301	6	6.04	5.76
A302	12	6.17	6.70
A303	24	6.75	7.62
A72	72	6.21	7.50

* 所用聚丙烯醛的醛基含量 = 36.25%, 相当理论醛基含量的 70.08%

表4 温度对丙烯醛—二乙烯苯共聚物磷化反应的影响

编 号	磷化温度(°C)	交换量(毫克当量/克)	磷含量(%)
A-15	-15°	4.81	4.76
A ₀	0	5.16	5.32
A-14	14	5.42	5.98
A-50	50	5.58	6.48
A-75	75	6.48	8.51

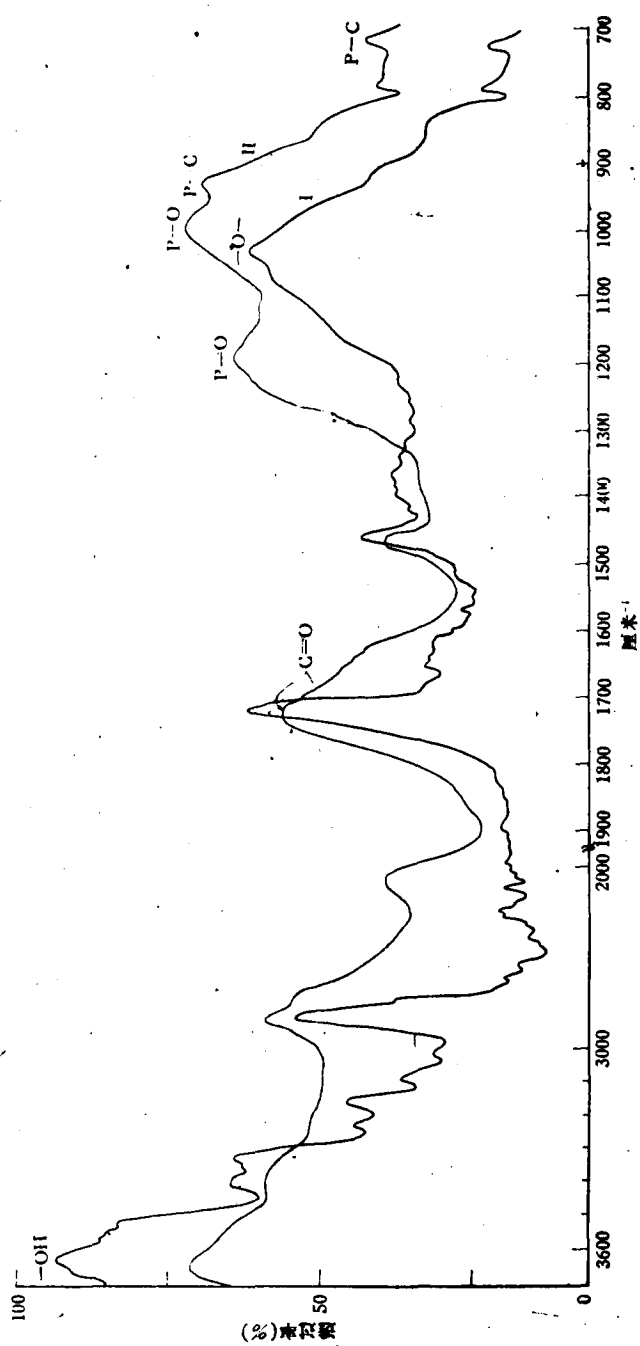


图5 丙烯醛共聚体及其磷化物红外光谱图
I. 丙烯醛与二乙烯基共聚体 II. 丙烯醛与二乙烯基共聚体的磷化物

表 5 溶剂对聚丙烯醛磷化反应的影响

编 号	溶 剂	溶剂介电常数 ϵ	交 换 量 (毫克当量/克)	磷含量(%)
A401	正 己 烷	1.89	5.85	4.76
A402	1,4-二氧六环	2.00	6.82	5.04
A403	乙 醚	4.34	6.00	6.88
A404	氯 仿	5.10	6.56	8.35
A405	乙 腈	38.8	7.28	9.50
A406	硝 基 苯	36.4	5.79	7.19
A407	四氢苯—氯仿	—	7.00	9.31
A408	硝基苯—氯仿	—	7.30	10.52

表 6 丙烯醛—二乙烯苯共聚体的磷化物在酸碱处理中的变化

处 理 试 剂	温度(°C)	时间(小时)	交 换 量 (毫克当量/克)	磷含量(%)
去离子水	20	24	7.73	11.95
5% HCl	20	24	7.82	11.75
5% NaOH	20	24	8.38	12.09

表 7 聚丙烯醛与碱液的反应

碱浓度(N)	温 度 °C	时间(小时)	交 换 量 (毫克当量/克)	醛基转化为羧基(%)
1	20	4	4.75	76
0.1	20	24	2.47	35.6

部转化为膦酸基,因此,它还存在一些未反应的醛基,这些基团能进行 Cannizzaro 反应,故用碱处理过的磷化物,其总的交换量要比未处理的高些,见表 6。

为了进一步了解聚丙烯醛的 Cannizzaro 反应,作者采用了不同浓度的碱与其作用,发现浓度为 1 N 的 NaOH,于室温下放置四个小时就能使约 70% 的醛基转化为羧基(见表 7)。因此可见,由于大分子效应的缘故,聚丙烯醛可在较稀溶液内进行 Cannizzaro 反应。

参 考 文 献

- [1] Redtenbacher, J. *Ann.*, 47, 113 (1843).
- [2] Gibbert, E. E. J. J. Donleavy, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1911 (1938).
- [3] (a) W. Kern, R. C. Schulz, *Makromol. Chem.*, 17, 62 (1955); (b) *ibid.*, 24, 141 (1957); (c) *ibid.*, 32, 197 (1959); (d) *ibid.*, 60, 139 (1963).
- [4] R. F. Fischer, *U. S. Pat.*, 3,079,357 (1963); *C. A.*, 59, 11,883c (1963).
- [5] 户井祥夫、八旗义和工, *业化学杂志(日本)*, 62, 1924 (1959).
- [6] M. M. Котон, *Высок. Соед.*, 10, 1537 (1962).
- [7] N. V. Maatschappij, *Neth. Appl.*, 6,415,218(1965); *C. A.*, 63, 18,294d (1965).
- [8] E. E. Ryder, Jr. et al., *J. Polymer Sci., Part A*, 3 (10), 3459 (1965).
- [9] Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., *Brit. Pat.*, 1,029,689 (1966); *C. A.*, 65, 17,075e (1966).
- [10] A. Misono et al., *Yukagaku*, 17 (8), 449 (1968); *C. A.*, 69, 87 539d (1969).

- [11] (a) R. C. Schulz et al., *Macromol. Syn.*, **3**, 16 (1969); *C. A.*, **73**, 15,317q (1970).
(b) R. C. Schulz, *J. Polymer Sci.*, Part C, No. 16 (Part 2), 989 (1967).
- [12] G. T. Kekish, *U. S. Pat.*, 3,642,036 (1971); *C. A.*, **76**, 100,365k (1972).
- [13] V. Z., Annenkova et al., *Lzv. Sib. Otd. Akad. Nauk S. S. S. R., Ser. Khim. Nauk* (2), **108** (1972); *C. A.*, **77**, 152,622g (1972).
- [14] Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt Vorm. Roessler, *Brit. Pat.*, 797,459 (1958); *C. A.*, **53**, 769 (1959).
- [15] R. C. Schulz, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **18/19**, 4 (1956); *C. A.*, **51**, 1090d (1957).
- [16] R. C. Schulz, I. Loflund, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **28**, 58 (1958); *C. A.*, **53**, 2,078e (1959).
- [17] R. C. Schulz, J. Kovács, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **54**, 146 (1962); *C. A.*, **57**, 13,974e (1962).
- [18] R. C. Schulz, E. Müller, W. Kern, *Naturwissenschaften*, **45**, 440 (1958), *C. A.*, **53**,9039a (1959).
- [19] J. R. Millar, *Brit. Pat.*, 781,780 (1957); *C. A.*, **52**, 2305h (1958).
- [20] R. C. Schulz, *Angew. Chem.* (International Edition in English), **76**, 416 (1964).

THE REACTIONS OF PHOSPHORUS TRICHLORIDE WITH THE HOMOPOLYMER AND COPOLYMER OF AROLEIN

Yang Shih-hsien, Ho Ping-lin, Yu Yao-ting and Lin Chuei

*(Institute of the Elemento-Organic Chemistry, the
Department of Chemistry, Nankai University)*

ABSTRACT

By means of free radical polymerizations were made the copolymers of acrolein, acrolein-styrene and acrolein-divinyl benzene and the infrared spectra of which were taken. It was shown that polyacrolein contains ether linkage, carbon-carbon double bond carbonyl and hydroxyl groups.

When treated either with hydroxyl-amine hydrochloride or with sodium hydroxide solution, the polyacrolein lost or changed the carbonyl group and ether linkage as shown by infrared spectra. This indicated that both the carbonyl group and ether linkages of acrolein are sensitive.

Different compositions of the copolymer of acrolein styrene possessed different infrared spectra. Comparatively speaking, the copolymer with a smaller amount of styrene contained a less amount of carbonyl groups and more ether linkages while those with a higher amount, i.e., approximately equimolecular, of styrene contained a higher amount of carbonyl groups and a smaller amount of ether linkages. This is probably due to the fact that the copolymerization of acrolein with styrene might cut down the possibility of cyclization.

α -hydroxyphosphonic acids were obtained when polymers of the acrolein, acrolein-styrene and acrolein-divinylbenzene were treated with phosphorus trichloride. After the reaction mixture had been kept at 20°C for twenty-four hours, the phosphorus content and exchange capacity of the product approached the maximum value. The reaction took place faster at around 75°C than that below 75°C. When the reaction was undertaken in a solvent with a higher dielectric constant or in a mixed solvent, a phosphoric acid with a higher phosphorus content a better exchange capacity could be obtained.

Since the carbonyl groups of the homopolymer and copolymer of acrolein could not be completely converted to the phosphoric acid by phosphorus trichloride and the remainder of carbonyl groups could undergo Cannizzaro reaction, the products after having been treated with sodium hydroxide solution usually gave a higher exchange capacity than that of the sample without this treatment.