

УДК 678.01:53+678.86+18

**ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОНИТРИЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕРОВ**

***С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев***

В данной работе рассмотрены термомеханические свойства неорганического фосфонитрильного полимера, обладающего высокоэластичностью, близкой к натуральному каучуку, а также тех многочисленных фосфонитрильных полимеров, которые представляют несомненный практический интерес ввиду высоких механических свойств и термической стабильности.

Строение фосфонитрилхлоридного каучука до сих пор окончательно не выяснено [1] и существующие на этот счет противоречивые мнения можно объяснить различными условиями получения и хранения фосфонитрилхлоридного каучука.

Термомеханические свойства полифосфонитрилхлорида изучали Рено, Мейер и Шпеккер [1, 2] в узком интервале температур ( $0-160^\circ$ ) и показали, что он равнозначен натуральному каучуку. Используя зависимость между модулем эластичности каучукоподобного полимера и молекулярным весом сегмента (по Куну), Шпеккер нашел молекулярный вес сегмента фосфонитрилхлоридного каучука равным 80 000. Термомеханические исследования в широком интервале температур и связь деформируемости полимерного тела с его структурой позволяют сделать некоторые заключения относительно строения полифосфонитрилхлорида.

Термомеханические свойства фосфонитрильных полимеров изучали на приборе Цетлина [3], весах Каргина и консистометре Хепплера при температурах  $-140 \div -700^\circ$ . Фосфонитрилхлоридный полимер готовили полимеризацией многократно перекристаллизованного и дважды перегнанного в вакууме тримера фосфонитрилхлорида. На рис. 1 приведены термомеханические кривые фосфонитрилхлоридных каучуков, полученных полимеризацией при  $280^\circ$  в течение 10 и 18 час. (кривые 1, 2) и при  $320^\circ$  в течение 6 час. (кривая 3). Выход полимеров, характеристическиевязкостные толуольных растворов и молекулярные веса растворимых фракций, определенные вискозиметрически с использованием формулы Патата и светорассеянием в  $\text{CCl}_4$ , соответственно равны: 1 — 70,5%; 0,16;  $0,41 \cdot 10^6$ ; 2 — 74,5%; 0,17;  $0,65 \cdot 10^6$ ; 3 — 93,8%, 0,27;  $1,28 \cdot 10^6$ .

Термомеханические кривые 1 и 2 (рис. 1) полифосфонитрилхлоридов аналогичны термомеханическим кривым органических каучуков. Температура стеклования равна  $-58^\circ$ , область высокоэластического состояния — от  $-50$  до  $305-320^\circ$ , температура течения соответственно равна  $312$  и  $325^\circ$ . Значение модуля эластичности изменяется от  $3,84$  до  $2,65 \text{ кГ/см}^2$  в области от  $-50$  до  $300^\circ$ ; плотность —  $1,77$ . Величина молекулярного веса сегмента, рассчитанная по формуле Куна  $M_s = 3 \cdot RT \cdot \rho / E$  (где  $T$  — абсолютная температура,  $^\circ\text{K}$ ;  $R$  — газовая постоянная;  $\rho$  — плотность полимера и  $E$  — модуль эластичности), находится в пределах  $40\,000-50\,000$ , что согласуется с данными Шпеккера (коэффициент полимеризации сегмента — в пределах  $350-430$ ).

Характер термомеханической кривой соответствует идеальному каучукоподобному телу и свидетельствует, вероятно, о том, что фосфонитрилхлоридный полимер построен из длинных, гибких, линейных макромолекул. Высокая термостабильность и значительная длина макромолекулярной цепи обусловливают высокую температуру текучести.

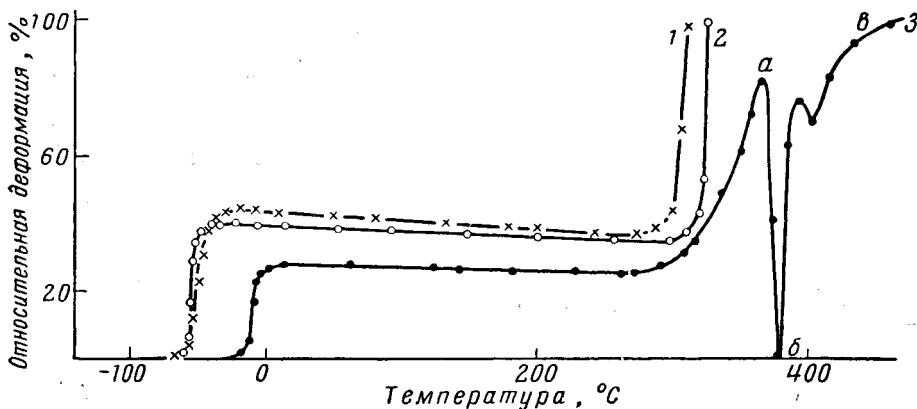


Рис. 1. Термомеханические кривые фосфонитрилхлоридных каучуков, полученных полимеризацией тримерного фосфонитрилхлорида в запаянных ампулах:  
1, 2 — в атмосфере сухого азота при 280° за 10 и 18 час. соответственно; 3 — при 320° за 6 час. в атмосфере сухого воздуха. Коэффициент заполнения ампул 0,75

Полученный в более жестких условиях, при 320° за 6 час., фосфонитрилхлоридный полимер (кривая 3 рис. 1) имеет термомеханическую кривую, характерную для структурированного каучука, т. е. имеет более высокую температуру стеклования ( $-10^{\circ}$ ) и не имеет температуры текучести.

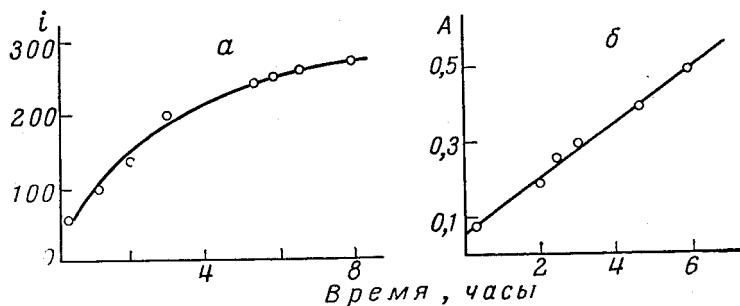


Рис. 2. Кинетика набухания фосфонитрилхлоридного каучука в бензоле при 17°:

а — ордината: степень набухания, %; б — ордината:  $\ln i_{\infty} / (i_{\infty} - i)$  (A), где  $i_{\infty}$  — предельное набухание полимера (24 часа);  $i$  — степень набухания за время  $\tau$

Термомеханическая кривая этого полимера выше 340° имеет сложный характер, что связано с различными процессами структурирования (участок  $a - b$ ) и деструкции ( $b - e$ ). Выше 380° (участок  $b - e$ ) происходит быстрое разложение на низкомолекулярные продукты.

Кинетику набухания в бензоле полимера, полученного при 320° за 6 час., изучали на приборе Догадкина. Значение константы набухания (рис. 2)  $K = (1 / \tau) \ln i_{\infty} / (i_{\infty} - i) = 0,201$ . Данные кинетики набухания, характеризующие структуру полимера и его взаимодействие с растворителем, показывают, что в этом отношении фосфонитрилхлоридный каучук, приготовленный в указанных условиях, аналогичен слабо вулканизованному резинам.

Неорганический фосфонитрилхлоридный каучук не имеет, однако, большой практической ценности ввиду склонности к гидролизу [4]. Для получения ценных фосфонитрильных полимеров, как правило, заменяют атомы хлора в фосфонитрилхлоридах на другие органические и неорганические группы [5]. В этом случае удается получить термопластичные и термореактивные материалы, сочетающие высокую термостойкость, свой-

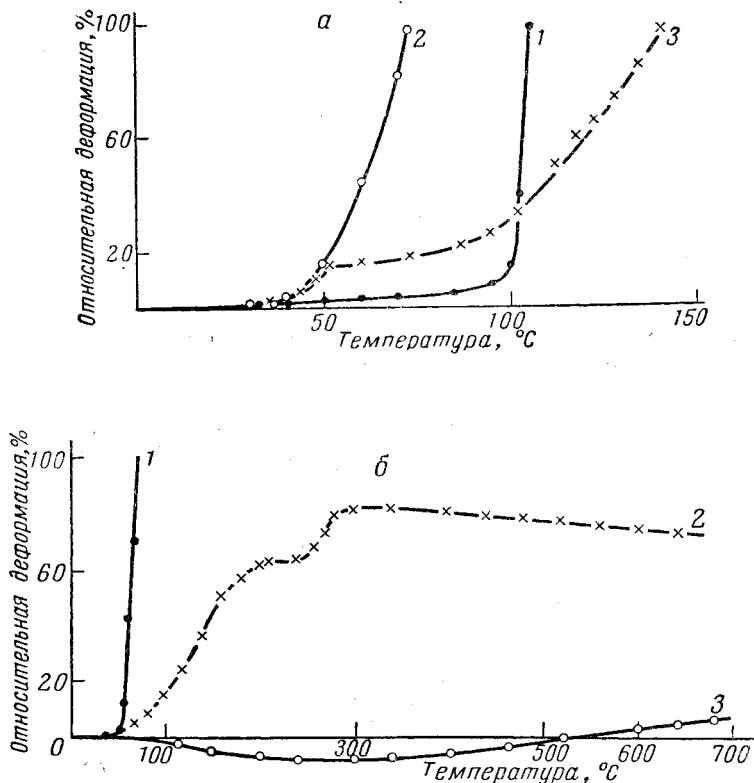


Рис. 3, а, б. Термомеханические кривые полидиоксиариленфосфонитратов:

а — полимеры получены взаимодействием тримера фосфонитрилхлорида с дифенилолпропаном (1) и резорцином (2, 3) в присутствии хинолина при 130° в среде *m*-ксилола (1, 3) и нитробензола (2); б — полимеры получены взаимодействием тримера фосфонитрилхлорида с гидрохиноном (молярное соотношение 1:1): 1 — в нитробензоле в присутствии пиридина при 110°; 2 — то же, отверждены нагревом при 300° на 5 мин.; 3 — в *m*-ксилоле в присутствии хинолина при 130°

ственную фосфонитрильным соединениям, с гидролитической стабильностью [6]. Среди последних особый интерес представляют полимеры, получаемые взаимодействием фосфонитрилхлоридов с полиоксиароматическими и кремнийорганическими соединениями.

Полидиоксиариленфосфонитраты, получаемые [7] конденсацией фосфонитрилхлоридов с двухатомными фенолами, представляют собой полимеры, построенные из чередующихся фосфонитрильных и оксиароматических структур, и аналогично фенолформальдегидным смолам могут быть получены в плавком растворимом (рис. 3, а, кривые 1, 2; рис. 3, б — кривая 1), плавком нерастворимом (рис. 3, а, кривая 3; рис. 3, б, кривая 2) и неплавком нерастворимом (рис. 3, б, кривая 3) состояниях. При определенных условиях (в присутствии третичных аминов в растворителях) удается получить линейные полидиоксиариленфосфонитраты значительного молекулярного веса (средний молекулярный вес растворимой фрак-

ции  $\sim 4000$ ), обладающие высокоэластической деформацией (рис. 3, б, кривая 2). Эти полимерные продукты отверждаются нагревом или в присутствии гексаметиленететраамина и обладают высокой термостабильностью (кривая 3 рис. 3, б).

Аналогичным образом при конденсации дифенилсиландиола с маслобразными олигомерами фосфонитрилхлорида [8] получаются плавкие

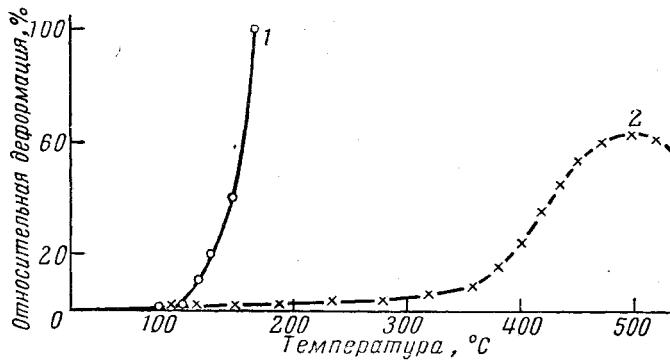


Рис. 4. Термомеханические кривые полисилоксифосфонитрилатов:

1 — полимер получен взаимодействием маслобразных олигомеров фосфонитрилхлорида с дифенилопропаном в толуоле при  $90^\circ$ ; 2 — то же, отвержен при  $300^\circ$  за 1 час

низкомолекулярные (рис. 4, кривая 1) полимеры, отверждаемые нагревом в термостойкие пластики (рис. 4, кривая 2).

Таким образом, из рассмотренных выше примеров видно, что фосфонитрильные полимеры представляют собой класс термостойких неорганических и элементоорганических полимерных веществ, имеющих большой практический и теоретический интерес.

### Выводы

1. Изучены в широком интервале температур термомеханические свойства полифосфонитрилхлоридного каучука, полидиоксиариленфосфонитрилатов и полисилоксифосфонитрилатов, полученных в различных условиях.

2. Термомеханические кривые полифосфонитрилхлорида аналогичны термомеханическим кривым для неразветвленных гибких цепных молекул органических полимеров; температура стеклования  $-60$  —  $-58^\circ$ , область высокоэластической деформации от  $-30$  до  $300^\circ$ .

3. Полимеризация тримера фосфонитрилхлорида при более высоких температурах в присутствии кислорода приводит к образованию структурированных фосфонитрилхлоридных каучуков, аналогичных органическим резинам; высокоэластическая деформация наблюдается до температур разложения. Структурированный характер полимера подтвержден исследованиями его набухания в бензole.

4. Показано, что в зависимости от условий получения полидиоксиариленфосфонитрилатов и полисилоксифосфонитрилатов термомеханические кривые их соответствуют полимерам от низкомолекулярных плавких до высокомолекулярных высокоэластичных. Отверждением указанных полимеров получаются твердые пластики высокой термостабильности.

Химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
22 VII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

- K. H. Meyer, W. Lotmar, G. W. Pankow, Helv. chim. acta, **19**, 930, 1936; H. Specker, Z. anorgan. und allgem. Chem., **1-3**, 133, 1950; H. Specker, Angew. Chem. **65**, 176, 1953; F. Patai, P. Dierst, Angew. Chem., **71**, 105, 1959.

2. Р. Ренард, Compt. rend. 194, 2054, 1932.
  3. Б. Л. Щетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 1956, № 3, 352.
  4. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, Ю. В. Мейтин, Высокомолек. соед., 3, 414, 1961.
  5. С. Ж. Живухин, В. Б. Толстогузов, Пласт. массы, 1961, № 5, 26; 1963, № 5, 24.
  6. С. М. Живухин, В. В. Киреев, В. Б. Толстогузов, Авт. свид. № 158415, Бюлл. изобретений, № 24, 1963.
  7. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, Пласт. массы, 1963, № 7, 24.
  8. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, С. И. Белых, Ж. неорган. химии, 9, 134, 1964.
- 

## THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF PHOSPHONITRILE POLYMERS.

*S. M. Zhivukhin, V. B. Tolsguzov, V. V. Kireev*

### Summary

The thermomechanical properties of polyphosphonitrilechloride rubber, polydihydroxyarylenephosphonitriles and polysiloxypyrophosphonitriles prepared under various conditions have been investigated over a broad range of temperatures.