

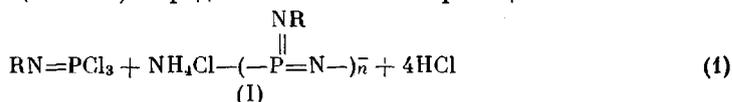
УДК 541.64:678.01:54:678.86

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ АММОНОЛИЗОМ ФОСФАЗОСОЕДИНЕНИИ

С. М. Живухин, В. В. Киреев, С. С. Титов,
Г. С. Колесников

Полимеры, содержащие в цепи макромолекул фосфазеновые связи $\begin{array}{c} | \\ -P=N- \\ | \end{array}$, приобретают все возрастающее значение в связи с их высокой термостабильностью, негорючестью и другими ценными свойствами [1]. Такие полимеры получают преимущественно из циклических или линейных олигомерных хлорфосфазенов заменой атомов хлора на другие атомы и радикалы. Хлорфосфазены синтезируют аммонолизом PCl_5 в различных условиях [2]. Вторым способом получения фосфазеновых полимеров является реакция непосредственного аммонолиза различных органохлорфосфоранов, позволяющая сразу получать полифосфазены с органическими радикалами в боковой цепи. Так, аммонолизом $(C_6H_5)_2PCl_3$ хлористым аммонием получены циклические и линейные олигомеры типа $-(P-C_6H_5)_2=N-)_n-$ [3], нагреванием гексаметилциклотрифосфазотриена с NH_4Cl — линейный полимер типа $-P(CH_3)_2=N-$ с молекулярным весом до 12 000 [4].

С целью получения полимеров аналогичного типа представлялось интересным подвергнуть аммонолизу трихлорфосфазосоединения общей формулы $RN=PCl_3$. Такие соединения легко образуются по реакции Кирсанова при взаимодействии PCl_5 с аминами, амидами и другими соединениями, содержащими группы NH_2 [5]. В качестве исходных фосфазосоединений в настоящей работе применяли трихлорфосфазометил (ТХФМ) и трихлорфосфазофенил (ТХФФ). Предполагаемая схема реакции:



Следует отметить, что на возможность получения полимерных соединений типа $\dots -P=N-P=N-\dots$ взаимодействием тримера фосфонитрилхлорида с ацетанилидом указывал еще Браун [6, 7].

При кипячении ТХФМ или ТХФФ с NH_4Cl в хлорбензоле реакции не происходит; при использовании в качестве катализатора 10 мол. % пиридина или 5 мол. % $AlCl_3$ выделяется HCl в количестве около 30% от предполагаемого по реакции (1). В случае применения $AlCl_3$ образуется сложная смесь продуктов побочных превращений.

Взаимодействие указанных выше фосфазосоединений и NH_4Cl с выделением значительных количеств HCl наблюдается при кипячении исходных веществ в тетрахлорэтано, *o*-дихлорбензоле, пиридине, хинолине, а также при нагревании исходных компонентов в тонкоизмельченном состоянии без растворителей при температурах выше 170° . В последнем случае реакционная смесь быстро густеет, и процесс замедляется, поэтому дальнейшее исследование аммонолиза трихлорфосфазосоединений проводили в среде инертных или активных растворителей (табл. 1).

При использовании инертных растворителей выделяющийся HCl улавливали в орошаемой водой насадочной колонке; при проведении реакции в среде пиридина образующуюся соль пиридина удаляли при остаточном

давлении 5 мм и 140°. Как видно из рис. 1, значительное влияние на степень завершенности реакции и скорость выделения HCl оказывают температура процесса, природа растворителя и наличие катализатора.

Сопоставление выхода HCl и полимерных продуктов (табл. 1) позволяет утверждать, что при эквимолекулярном соотношении исходных веществ

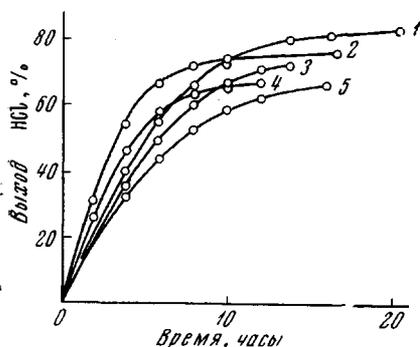


Рис. 1. Степень завершенности реакций эквимолекулярных количеств ТХФФ и NH₄Cl

Опыт 7 (1), 10 (2), 3 (3), 1 (4), 2 (5) табл. 1

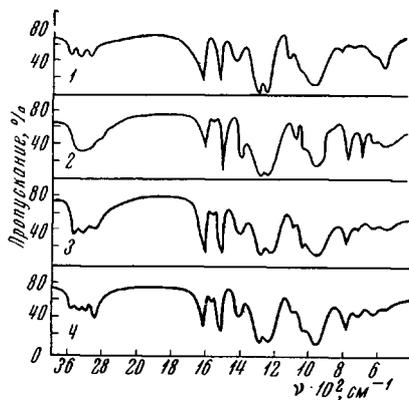
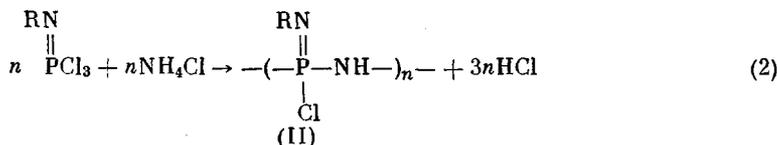


Рис. 2. ИК-спектры продуктов реакций:

1 — опыт 1, табл. 1; 2 — опыт 2, табл. 2; 3 — опыт 7, табл. 2; 4 — опыт 6, табл. 2

процесс идет не в соответствии с реакцией (1); вместо 4 молей HCl выделяется всего 3 моля, а выход полимерного продукта значительно превышает рассчитанный по реакции (1). Состав образующихся продуктов, их выход, а также количество выделяющегося HCl (табл. 1) в большинстве случаев соответствует полимерному продукту, образуемому по схеме:



Структуру типа II полимерных продуктов, образующихся в результате аммонолиза ТХФМ или ТХФФ эквимолекулярным количеством хлористого аммония, подтверждают и ИК-спектры этих веществ (рис. 2), содержащие полосы поглощения, характерные для связей P—Cl (520 см⁻¹) и NH (3100—3200 см⁻¹). Наряду с этим ИК-спектры полимерных продуктов, полученных при аммонолизе ТХФМ или ТХФФ, содержат полосы поглощения, характерные для связей P=N- в линейных соединениях (1220—1280), C—N- (1030—1230) и C—N- (2900—3000 см⁻¹) связей [8].

Синтезированные полимеры в зависимости от условий образования имеют температуру размягчения выше 60° или являются неплавкими твердыми веществами, нерастворимыми в углеводородах и хлорированных углеводородах (при проведении реакции в среде *o*-дихлорбензола или тетрагидрофурана наблюдается постепенное осаждение образующихся полимеров из раствора); однако эти полимеры частично или полностью растворимы в диметилформамиде, пиридине, спиртах. Очистку полимеров проводили переосаждением из диметилформамида бензолом. Дробное осаждение полимера, полученного в опыте I (табл. 1), позволило получить ряд фракций. Молекулярный вес самой низкомолекулярной фракции, определенный эбуллиоскопически в хлороформе, составил ~5000; более высокомолекулярные фракции в хлороформе нерастворимы.

Рассмотрение строения элементарного звена полученных фосфазеновых полимеров типа II позволяет предположить другую возможную струк-

Таблица 1

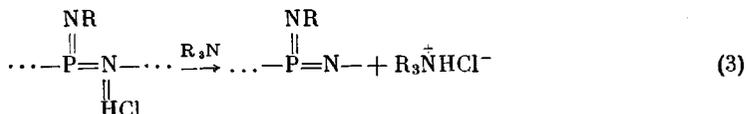
Условия реакции, выход и состав продуктов аммонолиза ТХФМ и ТХФФ

Опыт, №	Исходные вещества			Условия реакции		Выход продуктов реакции, %				Найдено, % **					Примечания
	фосфазосоединение	мол.-ное соотношение фосфазосоединения: NH_4Cl	растворитель *	Т, °С	продолжительность, часы	HCl		полимера		C	H	N	Cl	P	
						по реакции (1)	по реакции (2)	по реакции (1)	по реакции (2)						
1	ТХФФ	1:1	o-Дихлорбензол	179	12	65	87	123	95	41,9	3,6	15,3	20,9	16,4	Продукт обработан водой Мол. вес 15300
2		1:1	Тетрахлорэтан	146	16	64	86	124	97	42,4	3,8	16,0	21,1	16,8	
3		1:1	Хлорбензол + + хинолин ***	115	14	71,5	95	127	98	48,3	5,7	17,8	0,9	16,9	
4	ТХФМ	1:1	Пиридин	200	0,5	73	97,3	112	87	41,2	3,7	16,8	21,0	17,1	
5		1:1	Хинолин	132	13	74	98,6	123	95	45,0	3,8	13,2	8,15	13,06	
6		1:1	o-Дихлорбензол	179	16	73,5	98,0	118	92	10,1	4,2	25,3	35,3	27,1	
7	ТХФМ	1:1	Хлорбензол + + хинолин	132	20	80	106	123	95	9,7	3,8	26,4	31,1	26,8	
8		1:1	Пиридин	115	2,5	73	97,2	121,5	94	15,0	5,2	21,8	22,2	19,2	
9	ТХФФ	1:3	Пиридин	115	0,5	74	98,5	124	96	44,0	3,44	17,1	18,4	17,6	
10		1:3	o-Дихлорбензол	179	16,5	73	97,2	127	98	51,4	3,8	19,1	4,5	22,1	

* Растворитель применяли в количестве 100 мл на 0,1 моля фосфазосоединения. ** Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{P}$, %: C 53,3; H 3,7; N 20,7; P 23,0; $\text{CH}_3\text{N}_2\text{P}$, %: C 16,2; H 4,05; N 37,8; P 41,9; для $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{PCl}$, %: C 41,7; H 3,5; N 16,2; P 17,9; Cl 20,5; $\text{CH}_3\text{N}_2\text{PCl}$, %: C 10,9; H 3,6; N 23,5; P 28,0; Cl 32,0. *** 10 мол. % от ТХФФ.

туру типа $\begin{array}{c} \text{NR} \\ | \\ -\text{P}=\text{N}- \\ | \\ \text{HCl} \end{array}$ (III) с молекулой HCl, связанной с одним из атомов азота этой структуры.

Хотя структуры II и III имеют одинаковый элементарный состав, в пользу II свидетельствуют ИК-спектры, содержащие полосы поглощения, соответствующие колебаниям P—Cl- и NH-связей, которых не должно было бы наблюдаться в случае строения элементарного звена полимеров по типу III. Вторым подтверждением структуры типа II элементарного звена полимеров, полученных при аммонолизе ТХФМ и ТХФФ, является то, что при длительном кипячении в среде третичных аминов (пиридин, хинолин, триэтиламин) изменения их состава не наблюдается, т. е. не происходит вполне вероятного для структуры III отщепления HCl:



Осуществить превращения по схеме (3) мы пытались, обрабатывая полученные в среде *o*-дихлорбензола или тетрахлорэтана полимеры действием водных и спиртовых щелочей. Однако в этом случае происходит не отщепление HCl от полимерных продуктов со структурой III, а только омыление связей P—Cl с образованием P—OH групп (табл. 2). Аналогичные превращения, но с меньшей степенью завершенности, наблюдаются и при кипячении полимеров, полученных аммонолизом ТХФФ с водой. Подтверждением происходящего омыления P—Cl-связей являются соответствующие изменения состава полимеров (табл. 2) и их ИК-спектров (рис. 2), на которых исчезает полоса поглощения, характерная для колебаний P—Cl-связей, и сохраняется полоса, соответствующая NH-связям. Вместе с процессом омыления, возможно, протекает и частичное межмолекулярное взаимодействие P—Cl и P—OH групп с выделением HCl и образованием P—O—P-связей. Об этом свидетельствует потеря растворимости полимеров после обработки их водными щелочами или даже после кипячения с водой.

Учитывая возможность полного замещения атомов хлора в хлорфосфозосоединениях при действии газообразного или жидкого аммиака [5], полимеры, полученные при аммонолизе ТХФФ хлористым аммонием (опыт 1, табл. 1), обрабатывали газообразным аммиаком в среде хлороформа. Однако никакого взаимодействия не наблюдается даже при длительном кипячении с пропуском аммиака. При введении же аммиака

Таблица 2

Состав и растворимость полимеров, полученных превращением продуктов аммонолиза трихлорфосфозосоединений

Опыт, %	Реагент	Раствори- мость в диметил- формами- де *	Найдено, %					Мол. вес
			C	H	N	Cl	P	
1	Исходный полимер	p	41,2	3,70	16,8	21,0	18,0	—
2	Вода	нр	45,3	4,93	6,10	4,4	17,4	—
3	NH ₄ OH	нр	45,2	4,92	18,2	2,0	19,0	—
4	NaOH	нр	44,7	4,40	16,2	—	20,0	—
5	NH ₃ + хлороформ	p **	49,0	5,20	25,8	1,53	20,5	15300
6	NH ₃ + ТХФФ + бензол	p **	47,5	7,0	25,2	3,0	20,2	7300
7	Исходный полимер + пи- ридин + хлороформ + + NH ₃	p **	48,0	5,3	26,4	1,21	19,4	—
8	ТХФМ + NH ₃ + бензол	p **	12,7	6,2	45,0	1,8	35,2	5500

* p — растворим; нр — нерастворим, ** в хлороформе.

в смесь полимера и 20—50 мол. % пиридина наблюдается довольно быстрое образование NH_4Cl с количественным выходом, а образующийся полимер не теряет растворимости и по составу отвечает продукту с элементарным звеном

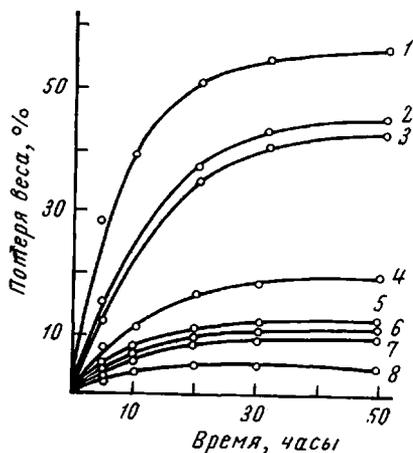
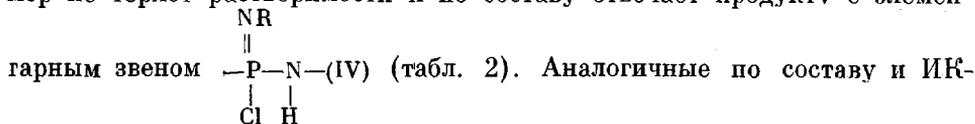


Рис. 3. Потеря веса полимеров при изотермическом нагревании:

1, 5 — опыт 1, табл. 1; 2, 6 — опыт 6, табл. 2; 3, 7 — опыт 7, табл. 2; 4, 8 — опыт 2, табл. 2; 1, 2, 3, 4 — 250°; 5, 6, 7, 8 — 150°

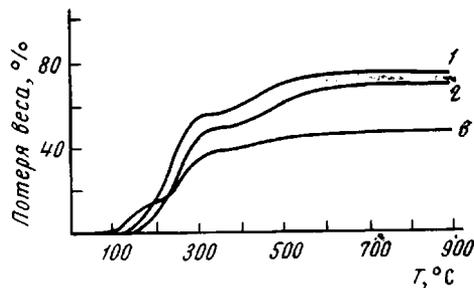
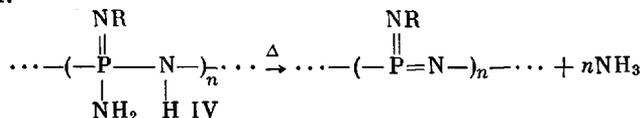


Рис. 4. Термогравиметрические кривые полимеров:

1 — опыт 1, табл. 1; 2 — опыт 6, табл. 2; 3 — опыт 2, табл. 2

спектрам полимеры образуются с высоким выходом при непосредственной обработке ТХМФ или ТХФФ аммиаком в среде бензола или пиридина.

Представлялось интересным осуществить внутримолекулярное отщепление аммиака от полученных продуктов структуры типа IV в соответствии со схемой:



Нагревание полимеров, полученных в опытах 5—7 (табл. 2), при 170—250° сопровождается выделением аммиака и анилина и одновременной потерей ими растворимости в диметилформамиде. Аналогично протекает данный процесс и при нагревании тех же исходных полимеров в присутствии хлористого аммония. Во всех случаях количество выделившегося аммиака было значительно меньше теоретического; это обстоятельство, а также потеря полимерами растворимости, свидетельствует в пользу межмолекулярного отщепления аммиака и анилина и образования продуктов сетчатого строения. Полученные результаты указывают на невозможность получения полимеров типа I, описанных Брауном [6, 7], реакцией непосредственного аммонолиза трихлорфосфазосоединений.

Для оценки свойств полученных нами фосфазеновых полимеров, содержащих элементарные звенья —P—NH— в основной цепи изучено их поведение при нагревании в атмосфере воздуха. Нагревание проводили при 150 и 250°. Как видно из рис. 3, потеря веса образцов полимеров при 250° составляет 40—50% за 50 час. нагревания. В качестве летучих продуктов разложения были идентифицированы: для полимера типа II — солянокис-

лый анилин, для IV — аммиак и анилин, для продукта структуры

$$\begin{array}{c} \text{NR} \\ || \\ \text{—P—NH— (V) —} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
 анилин и вода, причем все исходные полимерные продукты
 превращаются в неплавкие нерастворимые вещества. Из этого можно за-

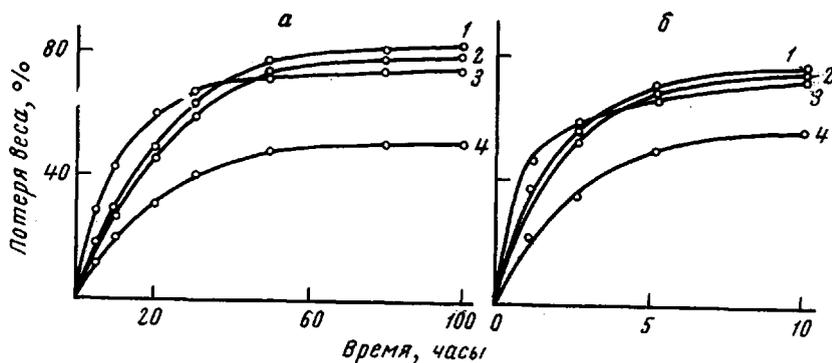


Рис. 5. Гидролитическая стабильность полимеров:
 1 — опыт 1, табл. 1; 2 — опыт 7, табл. 2; 3 — опыт 1, табл. 1; 4 — опыт 1, табл. 2;
 а — в воде, б — в водном диметилформамиде

ключить, что при нагревании полимеров при 250° идет частичная деструкция с образованием полимеров сетчатой структуры.

Невысокую термостабильность всех типов синтезированных полимеров подтверждают и данные ТГА (рис. 4). Примерно при 150° начинается уменьшение веса и при 250—300° оно составляет 40—60%. При 500—600° заканчиваются деструктивные процессы, приводящие, видимо, к образованию фосфама, о чем свидетельствует неизменность веса образцов после 600°.

Оценку гидролитической стабильности полученных полимеров проводили нагреванием образцов в кипящей воде и определением уменьшения веса образцов в результате гидролиза. Как видно из рис. 5, полимеры гидролизуются на 80% только через 60 час. Данные элементарного анализа и ИК-спектры продукта, оставшегося после гидролиза, позволяют заключить, что продукты гидролиза представляют собой полимер типа V, в котором линейные макромолекулы соединены поперечными связями P—O—P. Значительно быстрее протекает гидролиз в диметилформамиде, содержащем 10% воды. 80%-ная потеря веса для полимеров типа II и IV и 60%-ная для полимера V наступает уже через 10 час.

Экспериментальная часть

Трихлорфосфазофенил (ТХФФ) получали по реакции Кирсанова [9]; после двукратной перекристаллизации из хлорбензола он имел т. пл. 180°. Трихлорфосфазометил (ТХФМ) синтезировали по [10] и дважды перекристаллизовывали из бензола; т. пл. 173—174°. Хлорбензол сушили CaCl₂ и перегоняли; отбирали фракцию с т. кип. 132°. Бензол сушили натрием и перегоняли; т. кип. 80,1°. Пиридин сушили NaOH, после чего добавляли при кипячении небольшое количество тримера фосфонитрилхлорида для удаления следов влаги и перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 115—116°. Хлороформ сушили CaO; при перегонке отбирали фракцию с т. кип. 60—62°.

Аммонолиз ТХФФ хлористым аммонием в среде *o*-дихлорбензола. 22,8 г ТХФФ и 5,35 г NH₄Cl нагревали в 100 мл *o*-дихлорбензола при 179°. Выделение HCl наблюдается с начала нагревания и заканчивается через 12 час.; количество выделившегося HCl составляет 87% от теоретического. *o*-Дихлорбензол отгоняли в вакууме, осадок промывали бензолом и сушили в вакууме при 60°. Выход полимера 95%; т. размягч. 60°. Результаты анализа см. в табл. 1.

Аналогично проводили реакцию с ТХФМ. Выход полимера 92%, т. размягч. 95°; результаты анализа см. в табл. 1.

Аммонолиз ТХФФ хлористым аммонием в среде пиридина. 22,8 г ТХФФ и 5,35 г NH₄Cl в 100 мл пиридина нагревали до 115° в круглодонной колбе с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой. Реакция заканчивалась через 30 мин. полной гомогенизацией смеси. Пиридин отгоняли при

100°/100 мм, соль пиридина — при 140°/5 мм; выход солянокислого пиридина — 97%, полимера — 87%; т. размягч. 120°, мол. вес. 5300 (эбуллиоскопически в хлороформе).

По такой же методике проводили аммонолиз ТХФМ. Выход и результаты анализа приведены в табл. 1.

Аммонолиз ТХФФ аммиаком. Через 22,8 г ТХФФ, растворенного в 400 мл бензола, пропускали сухой NH₃ при охлаждении ледяной водой. Конец реакции определяли по щелочной реакции раствора, после чего пропускали аммиак еще некоторое время. Осадок обрабатывали спиртом, NH₄Cl отфильтровывали, промывали и сушили; выход NH₄Cl — 15,7 г (98% от теоретич.). Из фильтрата отгоняли растворители; в остатке получали стеклообразный полимер желтоватого цвета с т. размягч. 150° и мол. весом 7300. Выход 14,7 г (96% от теоретич.); состав см. в табл. 2.

Аналогично проводили реакцию с ТХФМ. Выход полимера 8,55 г (94% от теоретич.), т. размягч. 50°, мол. вес 5500. Анализ см. в табл. 2, опыт 8; выход NH₄Cl — 15,4 г (96% от теоретич.)

Аммонолиз ТХФФ хлористым аммонием в хлорбензоле в присутствии хинолина. 34,3 г ТХФФ, 8,02 г NH₄Cl и 12,9 г хинолина нагревали в 100 мл хлорбензола при 132°. За 14 час. выделялось 95% HCl от расчетного по реакции (2). Горячий хлорбензол с растворенной в нем солью хинолина сливали с осадка. После двукратного промывания горячим хлорбензолом осадок промывали бензолом и высушивали в вакууме. Выход полимера 25,3 г (98% от теоретич.), т. размягч. 80°. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Аналогично проводили реакцию с ТХФМ; выход 10,4 г (95% от теоретич.).

Выводы

1. Аммонолизом трихлорфосфазофенила и трихлорфосфазометила в

различных условиях получены полимеры, содержащие $\begin{array}{c} \text{NR} \\ || \\ \text{—P—N—} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$ связи в основной цепи; действием воды, щелочи и аммиака атом хлора в этих соединениях замещен соответственно на OH и NH₂ группы.

2. Синтезированные полимеры при нагревании на воздухе начинают разлагаться при 200° и выше с образованием фосфамных структур и выделением соответствующего амина. При кипячении этих полимеров в воде и водных органических растворителях наблюдается их сравнительно быстрое гидролитическое расщепление.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
17 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, Булл. технико-экономической информации, 1964, № 11, 91.
- В. П. Давыдова, М. Г. Воронков, Полифосфазены, Изд-во АН СССР, 1962.
- Р. А. Шоу, Химия и технология полимеров, 1960, № 1, 121.
- H. H. Sisler, S. E. Graizer, M. Y. Sanchez, R. Z. Rice, Inorgan chem., 5, 326, 1966.
- Г. И. Драч, И. Н. Жмурова, А. В. Кирсанов, В. И. Шевченко, А. С. Степанек, Фосфазосоединения, Изд-во «Наукова думка», 1965.
- C. I. Brown, Пат. США 1374646; Chem. Abstrs, 40, 6885, 1946.
- C. I. Brown, I. Polymer Sci., 5, 465, 1950.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- И. Н. Жмурова, А. В. Кирсанов, Ж. общ. химии, 30, 3044, 1960.
- И. Н. Жмурова, Б. С. Драч, Ж. общ. химии, 34, 1441, 1964.

SYNTHESIS OF POLYMERS BY AMMONOLYSIS OF PHOSPHAZOCOMPOUNDS

S. M. Zhivukhin, V. V. Kireev, S. S. Titov, H. S. Kolesnikov

Summary

Polymers with $\begin{array}{c} \text{NR} \\ | \\ \text{P—N} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$ bonds in the chain have been synthesized by ammonolysis of trichlorophosphazophenyl and trichlorophosphazomethyl at different conditions. By reaction with water, alkali, ammonia the chlorine atoms have been substituted on OH- and HN₂-groups. The polymers decompose in air above 200° C to phospham structures with liberation of the corresponding amine. Boiling in water and in aqueous organic solvents results in comparatively quick hydrolytic degradation of the polymers.