

УДК 541.64 : 678.84

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ
ФОСФАЗЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

***Т. Н. Белоглазова, В. В. Киреев, [Г. С. Колесников],
И. М. Райгородский***

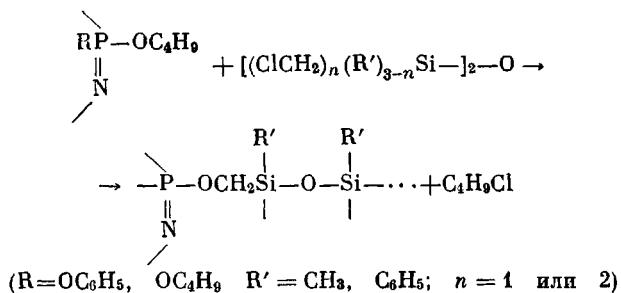
В настоящее время известны немногочисленные кремнийсодержащие фосфазеновые полимеры с Р—O—Si-связями [1—4]. Эти полимеры, обладая сравнительно высокой термостабильностью, легко гидролизуются.

Недавно было показано [5], что взаимодействие алкооксициклофосфазенов с хлорметилоргансиланами сопровождается выделением алкилхлорида и образованием продуктов, содержащих связи Р—O—CH₂—Si. Представлялось интересным распространить эту реакцию на получение соответствующих полимеров [6], используя полифункциональные хлоралкилоргансиланы (силоксаны).

Цель настоящей работы — изучение условий образования и свойств фосфазеновых полимеров с такими связями в основной цепи.

Синтез полимеров изучали на примере поликонденсации гексабутооксиклотрифосфазотриена (ГБФ) и трифенокситрибутооксиклотрифосфазотриена (ТФТБ) с *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксаном, *бис*-(хлорметил)диметилдифенилдисилоксаном, *бис*-(хлорпропил)тетраметилдисилоксаном и *тетракис*-(хлорметил)диметилдисилоксаном.

Схема реакции:



Реакцию осуществляли в расплаве нагреванием исходных веществ в токе сухого азота при температуре выше 150° и контролировали по количеству выделяющегося бутилхлорида, который был идентифицирован по показателю преломления, температуре кипения газожидкостной хроматографией. Как показали предварительные опыты по уточнению условий поликонденсации, температура 170° обеспечивает достаточно высокую скорость реакции, без протекания побочного процесса гомоконденсации ГБФ с выделением дигидиолового эфира. Поэтому дальнейшие исследования проводили при 170°. Из приведенных на рис. 1 кинетических кривых видно, что наибольшая скорость реакции ГБФ наблюдается с *бис*-(хлорметил)(тетраметилдисилоксаном (кривая 1). Замена метильного радикала на фенильный у атома кремния приводит к уменьшению скорости про-

цесса (кривая 2), что может быть обусловлено как возрастанием стericеских препятствий при переходе к более объемным заместителям, так и индуктивным влиянием ароматических систем. Следует отметить, что бис-(хлорпропиол)тетраметилдисилоксан в указанных условиях не реагирует с ГБФ: в процессе нагревания при 170° в течение 10 час. выделения бутилхлорида не наблюдалось. Этот факт можно объяснить понижением

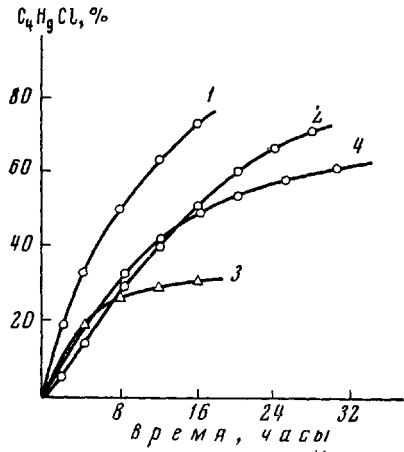


Рис. 1. Завершенность поликонденсации равномолярных количеств ГБФ (1—3) и ТФГБ (4) с хлорметилсилоксантами при 170° :

1, 4 — бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан; 2 — бис-(хлорметил)диметилдифенилдисилоксан; 3 — тетракис-(хлорметил)диметилдисилоксан

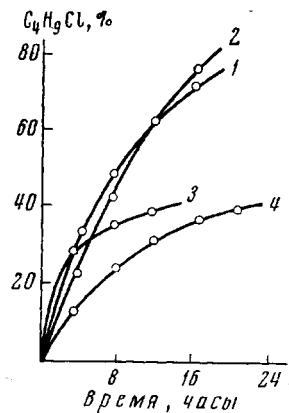


Рис. 2. Завершенность поликонденсации ГБФ с бис-хлорметилтетраметилдисилоксантом при 170°

Мольные соотношения: 1 — 1 : 1; 2 — 1 : 1,5; 3 — 1 : 3; 4 — 1 : 4

реакционной способности хлоралкилсилана при переходе от α к γ -хлоралкилзамещенным силанам.

Малая завершенность реакции ГБФ с тетракис-(хлорметил)диметилдисилоксаном ($\sim 30\%$) при эквимолярном соотношении реагентов (рис. 1, кривая 3) обусловлена, видимо, не уменьшением реакционной способности силоксана, а образованием уже при небольшой степени завершенности нерастворимого, неплавкого полимера и понижением кинетической подвижности функциональных групп.

Сопоставление степени завершенности реакции бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана с ГБФ и ТФГБ в равных условиях опыта показывает (рис. 1, кривые 1 и 4), что замена трех бутоксигрупп в ГБФ на инертные в условиях реакции феноксигруппы существенно уменьшает скорость процесса. Это может быть вызвано понижением концентрации реагирующих групп, блокирующими эффектом объемных феноксирадикалов и их индуктивным влиянием на реакционный центр.

Изучение влияния соотношения ГБФ и бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана на степень завершенности реакции и свойства образующихся полимеров показало (рис. 2), что при соотношении реагентов 1 : 1, 1 : 1,5 и 75—80%-ной завершенности образуются низкомолекулярные растворимые продукты. Увеличение концентрации силоксана в реакционной смеси до 3 молей на моль ГБФ ведет к образованию частично растворимого полимера. При мольном соотношении ГБФ : бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан = 1 : 4 выделение бутилхлорида происходит медленнее и примерно при той же степени завершенности заканчивается образованием нерастворимого в бензole продукта.

Кинетическое изучение реакции образования полимеров проводили на примере взаимодействия ГБФ и бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксана

при 150, 160 и 170° (рис. 3). Зависимость логарифма степени незавершенности реакции от продолжительности поликонденсации (рис. 3, б) показывает, что процесс подчиняется закономерностям реакции первого порядка. Константы скорости реакции ГБФ и *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана при 150, 160 и 170° равны $5,12 \cdot 10^4$; $8,93 \cdot 10^4$ и $18,10 \cdot 10^4$, мин^{-1} соответственно. Энергия активации, рассчитанная графически, равна 24,6 ккал/моль, что близко к значению, ранее установленному для

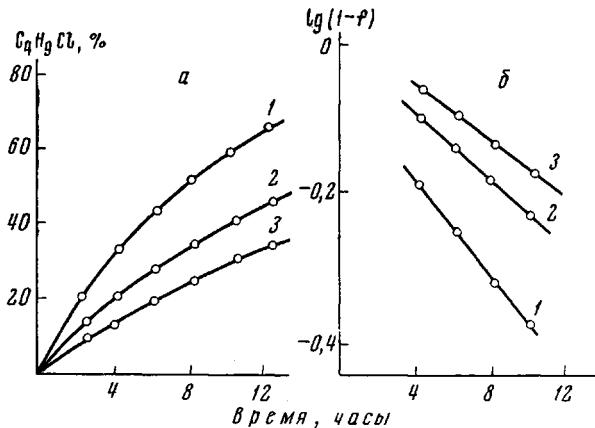
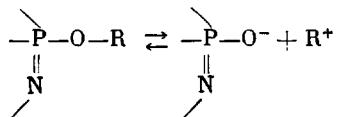


Рис. 3. Степень завершенности поликонденсации равномолярных количеств ГБФ и *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана (а) и логарифм незавершенности процесса (б): 1 — 170; 2 — 160; 3 — 150°

реакции модельных соединений [7]. Первый порядок реакции может быть объяснен, как и в [7], мономолекулярным превращением алcoxциклофосфазена, приводящим к ионизации связи Р—O—C₂H₅ с образованием карбкатиона и аниона фосфазония



В результате атаки карбкатиона на нуклеофильный центр молекулы хлорметилорганосилоксана образуется соединение с Р—O—CH₂—Si связью.

ИК-спектры полученных полимеров содержат следующие полосы поглощения [8]: 1230—1250 (связь Р=N) 1000—1100 cm^{-1} (Si—O—Si) и другие. Термомеханические кривые (рис. 4) показывают, что полимеры, синтезированные при эквимолекулярном соотношении реагентов (за исключением полимера на основе ГБФ и *тетракис*-(хлорметил)диметилдисилоксана), имеют низкую температуру размягчения, что обусловлено невысоким молекулярным весом — 1000—1200 (эбулиоскопически в бензole). Синтезированные полимеры — окрашенные порошкообразные вещества от светло-желтого до светло-коричневого цвета.

Как видно из кривых ТГА полученных полимеров (рис. 5), при $\sim 200^\circ$ они теряют в весе от 6 до 10%; это, вероятно, связано с прохождением дальнейшей реакции остаточных функциональных групп, о чем свидетельствует также экзотермический пик на кривой ДТА в этой же области. Деструкция основных химических связей начинается при 300—400°, что подтверждает второй экзотермический пик на кривой ДТА. В этом же интервале температур наблюдается максимальная потеря веса полимера. Характерной особенностью полученных нами полимеров явля-

ется сравнительно малая потеря веса при последующем нагревании до 900° — 35–55%.

В связи с невысокой гидролитической стабильностью полимеров с Р—O—Si-связями представлялось интересным оценить гидролитическую стабильность синтезированных полимеров, в которых атомы кислорода и кремния разделены метиленовой группой. Как показали предварительные данные при кипячении в воде за 20 час., полимер на основе ГБФ и тетра-

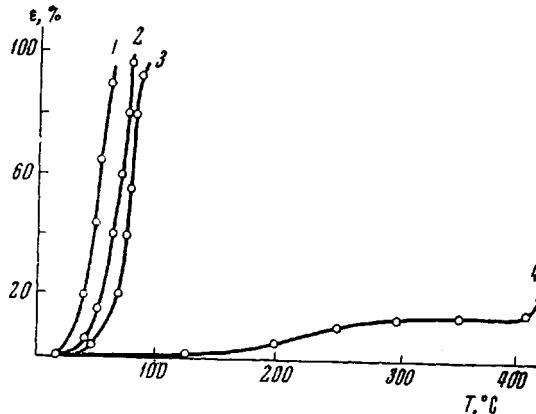


Рис. 4

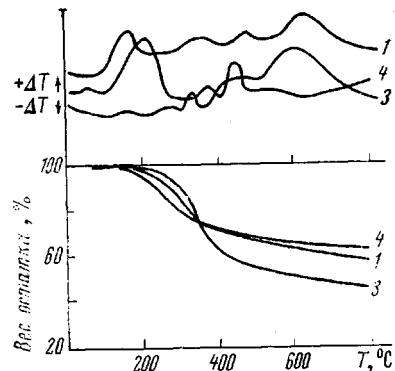


Рис. 5

Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров на основе равномолярных количеств исходных веществ:

1 — ГБФ + бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан; 2 — ГБФ + бис-(хлорметил)диметилдифенилдисилоксан; 3 — ТФБ + бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан; 4 — ГБФ + тетракис-(хлорметил)диметилдисилоксан

Рис. 5. Кривые ДТА и ТГА полимеров. Обозначения см. рис. 4

кис-(хлорметил)диметилдисилоксана теряет в весе $\sim 20\%$. При этом содержание Р и Si меняется следующим образом: в полимере до гидролиза — Р 15,06%; Si 13,67%; в остатке после гидролиза — Р 13,8%; Si 14,9%.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Гексабутоксициклогексафазотриен получали по методике [9], очищали хроматографически на колонке (адсорбент — силикагель марки КСК, высушенный при 150° в течение 10 час.; элюент — петролейный эфир); n_D^{20} 1,4520.

Найдено, %: С 49,94; Н 9,36; N 7,25; Р 16,35. $C_{24}H_{36}O_6N_3P_3$. Вычислено, %: С 50,25; Н 9,45; N 7,34; Р 16,30.

Трифенокситрибутоксициклогексафазотриен синтезировали алкоголизом трифенокситрихлорциклогексафазотриена [10] и использовали без разделения на пространственные изомеры; n_D^{20} 1,5260.

Найдено, %: С 56,62; Н 6,61; N 6,97; Р 14,80. $C_{30}H_{42}O_6N_3P_3$. Вычислено, %: С 56,80; Н 6,64; N 6,65; Р 14,70.

Хлоралкилорганические силиканы синтезировали по известным методикам, гидролизом хлоралкилорганических силиканов: бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксан — т. кип. 202° , n_D^{20} 1,4385; бис-(хлорметил)диметилдифенилдисилоксан — т. кип. $175^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5465; бис-(хлорпропил)тетраметилдисилоксан — т. кип. $130^\circ/5$ мм, n_D^{20} 1,4494; тетракис-(хлорметил)диметилдисилоксан — т. кип. $90^\circ/1-2$ мм, n_D^{20} 1,4800.

Поликонденсация ГБФ и бис-хлорметилтетраметилдисилоксана. 5,73 г ГБФ и 2,31 г дисилоксана нагревали в токе азота при перемешивании и 170° . Контроль реакции осуществляли определением количества выделившегося бутилхлорида, который улавливали в охлаждаемой жидким азотом ловушке. Время реакции 16 час., выход полимера, переосажденного из бензола петролейным эфиром, 65%; мол. вес (эбулиоскопически в бензоле) 1200. Найдено, %: Р 12,6; Si 15,1.

Поликонденсация ГБФ с бис-(хлорметил)диметилдифенилдисилоксаном. 5,73 г ГБФ и 3,55 г дисилоксана нагревали в токе азота при 170° в течение 28 час. Выход полимера, переосажденного из бензола петролейным эфиром, 60%; мол. вес. 1000.

Поликонденсацию ГБФ (5,73 г) с тетракис-(хлорметил)диметилдисилоксаном (3,00 г) проводили аналогично в течение 16 час. Выход полимера 40%. Найдено, %: P 15,06; Si 13,67.

Поликонденсацию ТФГ (6,33 г) с бис-(хлорметил)тетраметилдисилоксаном (2,31 г) осуществляли аналогично в течение 32 час. Выход полимера, переосажденного из бензола петролейным эфиром, 60%; мол. вес 1100. Найдено, %: P 14,9; Si 6,9.

Термомеханические кривые снимали на приборе Цетлина; нагрузка 1,5 кГ/см², скорость повышения температуры 1 град/мин. Кривые ДТА и ТГА снимали на дериватографе; скорость нагревания 4 град/мин.

Выводы

1. Взаимодействием алкооксициклофосфазенов с полифункциональными хлорметилоргансилоксанами получены кремнийсодержащие фосфазеновые полимеры с P—O—CH₂—Si-связями в основной цепи.

2. Поликонденсация равномолярных количеств исходных веществ подчиняется закономерностям реакции первого порядка с энергией активации 30 ккал/моль.

3. Изучены некоторые свойства синтезированных полимеров.

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

Поступила в редакцию
16 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dumont, *Kunststoffe Plast*, **6**, 30, 1959.
2. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, С. И. Белых, *Ж. неорган. химии*, **9**, 134, 1964.
3. С. И. Белых, С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 625, 1969.
4. С. И. Белых, *Диссертация*, 1968.
5. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, *Ж. общ. химии*, **39**, 1649, 1969.
6. С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, *Авт. свид. № 256257, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 34*.
7. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, П. О. Окулевич, *Ж. общ. химии*, **41**, 792, 1971.
8. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. B. W. Fitzsimmons, R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1734.
10. C. T. Ford, B. E. Dickson, I. I. Bezman, *Inorg. Chem.*, **3**, 1780, 1964.

THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SILICON CONTAINING PHOSPHAZENE POLYMERS

*T. N. Beloglazova, V. V. Kireev, [G. S. Kolesnikov],
I. M. Raigorodsky*

Summary

Polymers with P—O—CH₂—Si-bonds in the main chain were synthesized by the polycondensation of hexabutoxycyclotriphosphazotriene and triphenoxytributoxycyclotriphosphazotriene with bis-(chloromethyl)tetramethyldisiloxane and tetrakis-(chloromethyl)dimethyl-disiloxane. Equimolar quantities of reagents first order kinetics. The thermooxidative degradation and hydrolytic stabilization of the obtained polymers were studied.