

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
ХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ С ОКСИАЛКИЛ(АРИЛ)СИЛОКСАНАМИ  
И СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

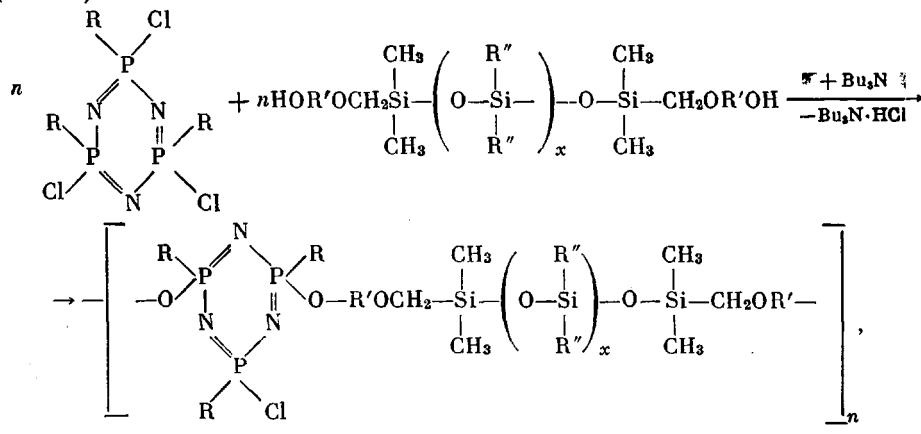
*Н. Н. Калмыкова, В. В. Киреев, В. В. Коршак,  
И. М. Райгородский, В. И. Горюхов*

Поликонденсация хлорциклофосфазенов с оксиалкил(арил)силоксантами происходит в среде инертных растворителей в присутствии третичных аминов при  $< 130^\circ$  и приводит к образованию полимеров со связями  $N = P - OCH_2Si$  в основной цепи макромолекул; процесс протекает как реакция второго порядка с энергией активации 30 ккал/моль. Термическая и термоокислительная деструкция синтезированных полисилоксанфосфазенов, по данным динамического и изотермического динамического анализа, происходит при  $< 250^\circ$  и начинается с разрушения органических радикалов боковой цепи макромолекул.

Полиоксиалкилен(арилен)фосфазены, получаемые на основе различных поликисоединений и олигомерных галогенфосфазенов, являются одним из наиболее перспективных в практическом отношении типов полифосфазенов и уже находят применение [1, 2].

Цель настоящей работы — синтез и исследование полимеров на основе хлорциклофосфазенов и кремнийорганических диокисоединений, а также сопоставление термических характеристик получаемых полимеров с ранее синтезированными кремнийсодержащими полифосфазенами [3].

В качестве исходных диолов были выбраны *бис*-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксан (ДС), *бис*-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксан (ТС), *бис*( $\beta$ -оксиэтоксиметил)полидиметилсилоксан (ПС) и *бис*-(2-оксифениленоксиметил)тетраметилдисилоксан (ФС). Указанные диолы подвергали поликонденсации с гексахлорциклотрифосфазотриеном (ГХФ) и трифенокситрихлорциклотрифосфазотриеном (ТФТХ).



где  $R = Cl, OC_6H_5$ ;  $R' = (CH_2)_2, C_6H_4$ ;  $R'' = CH_3, C_6H_5$ ;  $x = 0, 1, 10$ .

Исследование поликонденсации хлорциклофосфазенов с кремнийорганическими диолами осуществляли в среде *m*-ксилола, *o*-дихлорбензола и нитробензола в присутствии *n*-трибутиламина при равномольном соотношении исходных реагентов в различных условиях. Процесс контролировали по количеству несвязанного третичного амина, определяемого в пробах реакционной смеси потенциометрическим титрованием.

Изучение реакции при 150° показало, что максимальное выделение HCl происходит в первые 2 часа процесса, причем завершенность поликонденсации зависит от природы диола (рис. 1, *a*); с увеличением длины силоксановой цепи она уменьшается.

Существенное влияние на ход реакции оказывает и природа хлорфосфазена: ТФХ оказывается значительно менее активным, чем ГХФ; это

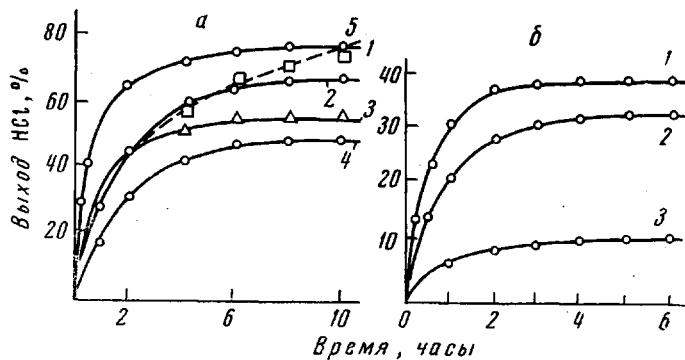


Рис. 1. Завершенность поликонденсации равномольных количеств хлорциклофосфазенов и кремнийорганических диолов в присутствии трибутиламина; концентрация диола 0,167 моль/л:

*a* — в *o*-дихлорбензоле при 150 (1—4) и 20° (5); поликонденсация ТФХ (1—4) и ГХФ (5) с DC (1, 3), FC (2), TC (3) и PC (4);  
*b* — поликонденсация ТФХ и DC при 130° в нитробензоле (1), *o*-дихлорбензоле (2) и *m*-ксилоле (3).

может быть обусловлено как индуктивным эффектом феноксигруппы, понижающим активность связи Р—Cl, так и стерическими препятствиями, создаваемыми этими объемными группами.

На завершенность поликонденсации значительное влияние оказывает природа растворителя; скорость реакции возрастает при прочих равных условиях в ряду *m*-ксилол < *o*-дихлорбензол < нитробензол в соответствии с возрастанием диэлектрической проницаемости этих растворителей (рис. 1, *b*).

Обработка кинетических данных показала, что поликонденсация кремнийорганических диолов с хлорфосфазенами до 50%-ной завершенности процесса подчиняется закономерностям реакции второго порядка (прямолинейная зависимость обратной концентрации диола от времени). Ниже приведены значения констант поликонденсации ТФХ с оксиалкилоргансилоксантами в присутствии *n*-трибутиламина.

Диол	Растворитель	T, °C	$k_{cp} \cdot 10^2$ , л/моль·мин
DC	<i>o</i> -Дихлорбензол	150	15,97
TC	»	140	5,60
PC	»	130	4,00
DC	Нитробензол	130	6,80
DC	<i>m</i> -Ксилол	130	0,50

Величины констант скоростей реакции ТФХ с DC в *o*-дихлорбензоле в интервале температур 130—150° и определенная по ним величина энер-

гии активации, равная 30 ккал/моль (рис. 2), указывает на существенную зависимость поликонденсации от температуры реакции.

Следует отметить, что действительное взаимодействие хлорциклофосфазенов с кремнийорганическими диолами является более сложным, чем по приведенной выше схеме реакции, так как при этом возможно протекание дегидратации диолов в присутствии такой сильной дегидратирующей системы, как комбинация хлорофосфазен — третичный амин [4], гидролиз связей Р—Cl, взаимодействие образующих Р—OH-групп и другие обусловленные этими реакциями превращения [5].

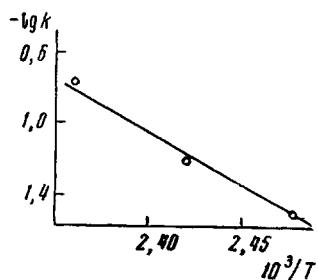


Рис. 2. Зависимость логарифма констант скоростей реакции равномольных количеств ТФТХ и ДС от обратной температуры

Синтезированные продукты представляют собой вязкие жидкости коричневого цвета или порошкообразные вещества, растворимые в полярных органических растворителях, но нерастворимые в петролейном эфире. Строение полученных кремнийодержащих полифосфазенов подтверждают их ИК-спектры, которые содержат следующие характерные полосы поглощения: 1250–1270  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания связи Р=N замещенного фосфазенового цикла); 950–980, 1030–1070 и 1120–1190  $\text{cm}^{-1}$  (колебания связей Р—O и O—C); 500–600  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания связей Р—Cl). Выделенные олигомеры имеют молекулярный вес до 1200 (эбулиоскопически в бензole). Получить более высокомолекулярные продукты поликонденсации ТФТХ с кремнийорганическими диоксисоединениями в указанных выше условиях не удалось.

Для получения более высокомолекулярных соединений, повышения их температур размягчения и выхода поликонденсацию хлорциклофосфазенов с оксиалкил(арил)органосилоксанами проводили в среде третичных аминов при ступенчатом повышении температуры от –5 до 100°. Так, при взаимодействии хлорциклофосфазенов с кремнийорганическими диолами при равномольном и равнофункциональном соотношении в пиридине и

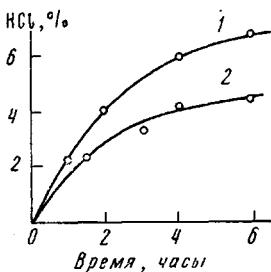


Рис. 3. Выделение HCl при нагревании полимеров (180° / 2–3 мм), полученных на основе: 1 — ТФТХ и ДС (1 : 1), 2 — ГХФ и ДС (1 : 1). Полимеры получены в среде пиридина

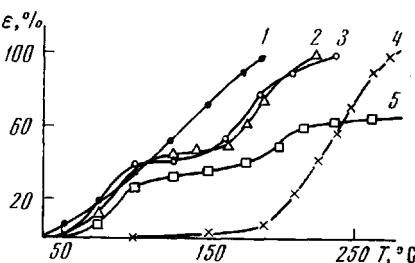


Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров на основе:  
1 — ГХФ и ТС (1 : 3); 4 — то же после прогревания 6 час. при 180° / 2–3 мм; 2, 3 и 5 — на основе ГХФ и ДС (1 : 1), прогретый 1,5 и 6 час. при 180° / 2–3 мм и 20 мин. при 280° соответственно

триэтиламине были получены полимеры с температурой размягчения 50–140°, а выход их достигал 75 %. При поликонденсации равномольных количеств ГХФ и ДС образуются нерастворимые в бензole, спирте и ацетоне полимеры с т. размягч. 120–140°. Взаимодействие ГХФ с ФС при мольном соотношении 1 : 3 приводит к образованию двух фракций конечного продукта — нерастворимой и растворимой в весовом соотношении 2 : 3.

Однако нерастворимые полимеры при нагревании под действием постоянной нагрузки переходят в текучее состояние, что указывает на незначительное содержание в них трехмерных продуктов.

Образование плавких продуктов поликонденсации при высокой функциональности ГХФ, трехкратном мольном избытке диола и высокой завершенности реакции (содержание хлора в полимере 2–3%) свидетельствует,

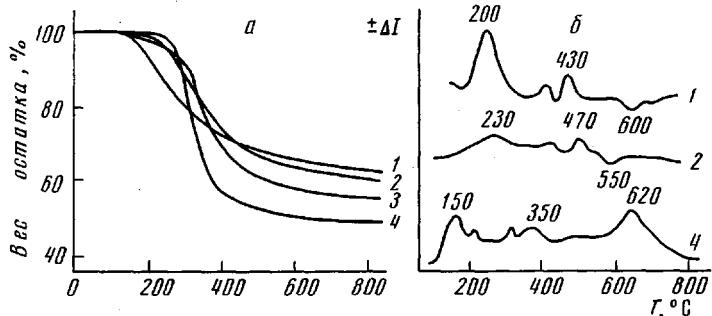
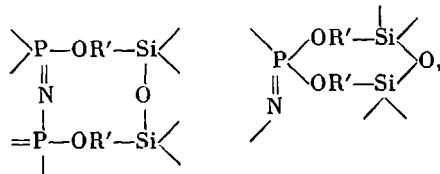


Рис. 5. Кривые ТГА (а) и ДТА (б) полимеров на основе:  
1 — ГБФ и ТМС; 2 — ТФТХ и ПС, 3 — ГБФ и бис-(хлорметил)тетраметил-  
дисилоксан, 4 — ГХФ и ТС

что в случае ГХФ и диолов с высокой гибкостью силоксановой цепи возможно образование в составе макромолекул наряду с линейными фрагментами и циклических структур типа



приводящих как к уменьшению молекулярного веса полимеров, так и к уменьшению возможности структурирования вследствие исчерпывания функциональных групп на циклообразование. Соединения с такими структурами были получены, в частности, реакцией диокси- или оксиаминосоединений с ГХФ [6, 7].

Таблица 1  
Изменение состава полисилоксанфосфазена в процессе нагревания \*

T, °C/вакуум, мн	Время, мин.	Потеря веса, %	Найдено, %				
			C	H	Si	P	Cl
180/2–3	90	2,3	23,60	6,45	9,32	19,30	1,76
180/2–3	360	4,4	24,86	5,72	9,02	19,83	0,50
280	20	10,2	20,94	3,70	8,80	21,50	—

\* Исходный полимер получен на основе ГХФ и ДС (1 : 1) в пиридине. Найдено, %: C 22,83; H 6,07; Si 10,19; P 18,77; Cl 2,58.

Одним из путей исключения спиранных структур в полимерах на основе ГХФ является введение к каждому атому фосфора его молекулы инертных объемных заместителей — фенил- [8] или феноксигруппы [9]. Однако применение в качестве такого мономера ТФТХ также не привело к образованию трехмерных продуктов. Причиной этого, очевидно, является трудность замещения последнего атома хлора в фосфазеновом цикле вслед-

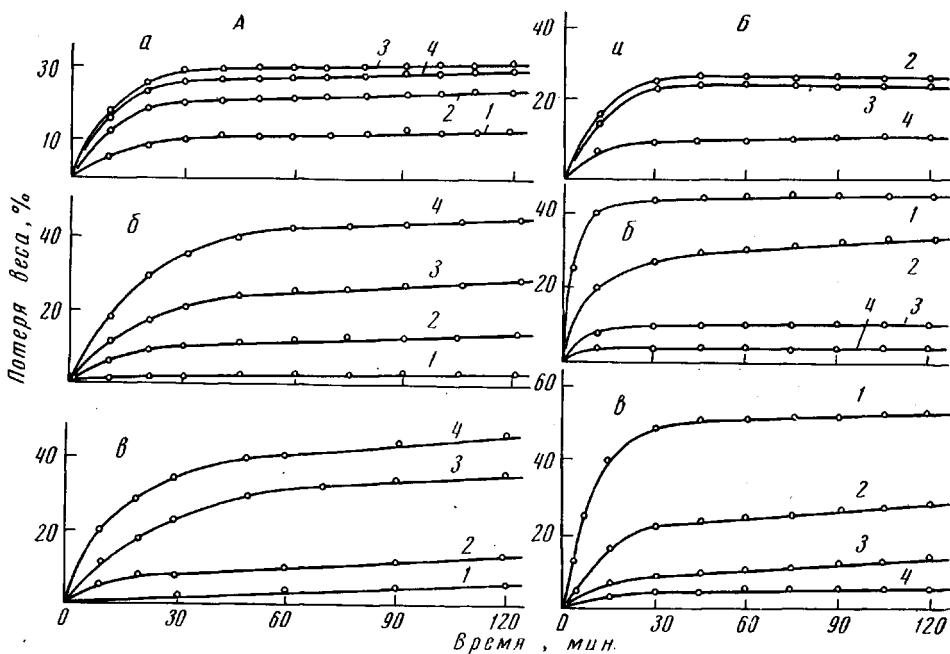


Рис. 6. Потеря веса полимерами при изотермическом нагревании в среде аргона (A) и кислорода (B)

а — полимер на основе ГБФ и ТМС (1 : 1), б — ТПТХ и ДС (1 : 1), в — ТПТХ и ТС (2 : 3);  
A: 1 — 200, 2 — 250, 3 — 300, 4 — 350°; B: 1 — 350, 2 — 300, 3 — 250, 4 — 200°

ствие стерических препятствий, создаваемых феноксигруппами и связанными с циклом силоксановыми фрагментами.

Учитывая наличие в продуктах поликонденсации Р—Cl-связей и ОН-групп, мы пытались завершить их взаимодействие нагреванием расплавов полимеров в вакууме. Как видно из рис. 3, нагревание в вакууме при 180°/2–3 мм сопровождается медленным выделением HCl. Изменение термомеханических свойств (рис. 4) в процессе вакуумной термообработки и элементного состава (табл. 1) показывает, что этот процесс в основном сопровождается только взаимодействием остаточных функцио-

Таблица 2

Термостойкость полисилоксанфосфазенов

Исходные соединения		Мольное соотношение силоксан : фосфазен	T, °C	Потеря веса за 2 часа, %		E <sub>эф.</sub> , ккал/моль	
				в кислороде	в аргоне	в кислороде	в аргоне
ТМС	ГБФ	1 : 1	200	13	12	17	—
			250	25	23		
			300	27	28		
			350	—	32		
ДС	ТПТХ	3 : 2	200	5	3	19	19
			250	12	14		
			300	35	28		
			350	45	45		
ТС	ТПТХ	3 : 2	200	6	5	21	17
			250	14	15		
			300	28	35		
			350	46	52		

нальных групп, однако образующиеся продукты по-прежнему сохранили текучесть. Характерно, что с увеличением времени прогревания величина деформации практически не изменяется (рис. 4, кривые 2 и 3). В интервале 110–150° наблюдается некоторое замедление течения, обусловленное, очевидно, протеканием реакции остаточных функциональных групп. Выход нерастворимой фракции в процессе прогревания расплава полимера изменяется незначительно.

Лишь нагревание продуктов поликонденсации хлорциклофосфазенов и кремнийорганических диолов выше 250° приводит к их структурированию, которое, вероятно, в значительной степени протекает за счет окисления боковых органических групп силоксановых фрагментов [10].

Деструкцию полисилоксанфосфазенов, полученных в данной работе, а также синтезированных ранее поликонденсацией бутоксифосфазенов с хлорметилсилоксанами [3], изучали методом термогравиметрического анализа в изотермических и динамических условиях. Кривые динамического ТГА (рис. 5) показывают, что полимеры, полученные обоими методами, теряют при 200° от 2 до 8% веса, а при 300°–10–30%. В процессе изотермического нагревания при тех же температурах они теряют соответственно 3–13 и 28–45% (рис. 6, А). Характерной особенностью полисилоксанфосфазенов является сравнительно большой вес остатка при 800° (35–55%). Результаты дифференциального термического анализа свидетельствуют о различных изменениях, происходящих при нагревании исследуемых полимеров. Так, первый экзотермический пик на кривых ДТА соответствует реакции остаточных функциональных групп, что подтверждают величины потери веса и данные анализа (табл. 1). Экзоопики в области 370–430° характеризуют процессы термической деструкции химических связей в боковых цепях макромолекул и окислительной деструкции органических радикалов.

Наличие пика при 600° свидетельствует, вероятно, о более глубоких процессах деструкции, связанных с превращениями циклических фосфазеновых структур, на что указывает, в частности, отсутствие заметной потери веса при этой температуре.

Как следует из рис. 6, Б, кремнийсодержащие полифосфазены обладают сравнительно хорошей устойчивостью к термоокислению — они имеют близкие потери веса при термической и термоокислительной деструкции, а также близкие значения энергии активации этих процессов (табл. 2).

Термическую деструкцию трехмерного полимера на основе гексабутоксициклофосфазотриена (ГБФ) и тетракис-(хлорметил)диметилдисилоксана (ТМС) исследовали также в вакууме 10<sup>-3</sup> мм при 350°. Среди газообразных продуктов деструкции были обнаружены водород, метан, этилен (табл. 3), жидких — вода и дубутиловый эфир. Одним из возможных путей образования Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub> и этилена является отрыв соответствующих радикалов от заместителей, связанных с кремнием, а образование дубутилового эфира происходит в результате реакции остаточных бутоксигрупп, связанных с фосфором.

Таким образом, исследование термической и термоокислительной деструкции полученных различными методами полисилоксанфосфазенов показало, что разрушение основных цепей их макромолекул начинается при нагревании выше 250°. Очень важным в практическом отношении свойством этих полимеров является их пониженная горючность.

Таблица 3

Газообразные продукты деструкции полимера на основе гексабутоксициклофосфазотриена и *тетракис*-(хлорметил)диметилдисилоксана

Вещество	Количество летучих	
	г-моль/ осново-моль	мол. %
H <sub>2</sub>	0,00446	1,5
CH <sub>4</sub>	0,15	56,8
Этилен	0,11	41,7

## Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Гексахлорциклогексафазотриен получали по способу [11]; т. пл. 113°. Трифенокситрихлорциклогексафазотриен синтезировали по [12]; он имел константы, совпадающие с литературными данными. *Бис*-(2-оксифениленоксиметил)тетраметилдисилоксан получали по методике [13]; т. пл. 45,5°. *Бис*-(β-оксиэтоксигидроксиметил)тетраметилдисилоксан получен по [14]; т. кип. 135/2 *м.м.*,  $n_D^{25}$  1,4450. *Бис*-(β-оксиэтоксигидроксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксан синтезирован по [15]; т. кип. 200/1 *м.м.*,  $n_D^{25}$  1,5148. *Бис*-(β-оксиэтоксигидроксиметил)полидиметилсилоксан — продукт с содержанием OH-групп 3,28% [16].

Синтез полисилоксанфосфазенов на основе бутоксифосфазенов и хлорметилсилоксанов описан в [3].

**Поликонденсация ТФХ с ДС.** 5,2 г ТФХ и 2,82 г ДС растворяли в 50 *мл* *o*-дихлорбензола и добавляли 6 *мл* *n*-трибутиламина. Смесь нагревали при 150° в течение 10 час.; выход HCl (по трибутиламину) 75%. К охлажденной смеси приливали избыток петролейного эфира, осадок растворяли в бензоле, и раствор промывали водой до нейтральной реакции, сушили сульфатом натрия и отгоняли бензол. Получали 1 г вязкой темно-коричневой жидкости с мол. весом 1200 (збуллиоскопически в бензоле). Найдено, %: C 50,92; H 5,80; Si 4,07; P 13,80.

**Поликонденсация ГХФ с ДС.** 3,48 г ГХФ растворяли в 50 *мл* *o*-дихлорбензола и 6 *мл* трибутиламина. К раствору при перемешивании и температуре 20° добавляли 2,82 г дисилоксана и выдерживали реакционную массу при 20° в течение 1 суток. После вышеописанной обработки получили 2,8 г светло-желтого полимера; т. размягч. 120–130°. Найдено, %: P 18,80; Si 10,25; Cl 2,65.

**Поликонденсация ГХФ и ДС в пиридине.** 3,48 г ГХФ растворяли в 30 *мл* пиридина (высушен кипячением с ГХФ и перегнан) и охлаждали раствор до -5°, затем постепенно при перемешивании прибавляли 8,46 г дисилоксана и оставляли смесь на ночь. Далее реакционную смесь выдерживали 6 час. при 100°, разбавляли 50 *мл* бензола, промывали водой, водным HCl, снова водой и сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Полимер высаждали из раствора в бензоле петролейным эфиром и сушили в вакууме. Получили 7,5 г желтого порошкообразного полимера. Найдено, %: C 24,33; H 4,75; Si 10,95; P 18,03; Cl 3,10

**Поликонденсация ГФХ и ФС.** 2,32 г ГФХ растворяли в 30 *мл* триэтиламина и при 0° и интенсивном перемешивании добавляли 9,67 г ФС, перемешивали 2 часа при 0°, 12 час. при 20° и 6 час. кипятили. К охлажденной массе добавляли 50 *мл* бензола, деканттировали, твердый остаток промывали водой и высушивали; выход твердого порошкообразного полимера 3,4 г. Раствор в бензоле промывали водным HCl, водой, сушили и после высаждения петролейным эфиром получили 2,2 г вязкой смолы с мол. весом 640. Обе фракции полимера соединяли и нагревали при 180°/2–3 *м.м.* в течение 1 часа; выход твердого порошкообразного полимера, нерастворимого в органических растворителях, 5,2 г. Найдено, %: C 46,58; H 5,14; P 18,74; Si 11,87%.

**Иследование полимеров.** Кривые ТГА и ДТА снимали на дериватографе при нагревании в атмосфере воздуха со скоростью 4,5 град/мин.

Изучение термической и термоокислительной деструкции в изотермических условиях проводили на приборе типа весов Мак-Бена в атмосфере аргона и чистого кислорода; давление аргона в системе 750 *м.м.*, кислорода — 200 *м.м.*

Низкомолекулярные продукты деструкции анализировали методом газовой и газожидкостной хроматографии на хроматографах ХЛ-4 и ХЛ-6.

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

Поступила в редакцию  
16 IX 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Успехи химии, 38, 1504, 1969.
2. Г. Оллок, Гетероциклические соединения и полимеры на их основе, «Мир», 1970.
3. Т. Н. Белоглазова, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Высокомолек. соед., А13, 1625, 1971.
4. Б. И. Степанов, Г. И. Мигачев, Ж. общ. химии, 35, 2254, 1965.
5. R. A. Shaw, B. W. Fitzsimmons, B. C. Smith, Chem. Rev., 62, 247, 1962.
6. R. Pognin, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2861.
7. A. Wende, D. Joel, Z. Chem., 3, 467, 1963.
8. Авт. свид. 212522; Бюлл. изобретений, 1968, № 9, 78.
9. Бельг. пат. 630012, 1964; Chem. Abstrs, 60, 15778, 1964.
10. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
11. С. М. Живухин, В. В. Киреев, Г. С. Колесников, В. П. Попилин, Ж. неорган. химии, 15, 1239, 1970.
12. C. T. Ford, F. C. Dickson, I. I. Bezman, Inorg. Chem., 4, 419, 1965.
13. M. Wieberg, M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 1, 22, 1963.
14. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Докл. АН СССР, 127, 1213, 1959.
15. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, В. А. Дмитриев, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1991.
16. Л. И. Макарова, Диссертация, 1962.