

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1974

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАРИЛЕНФОСФАЗЕНОВ

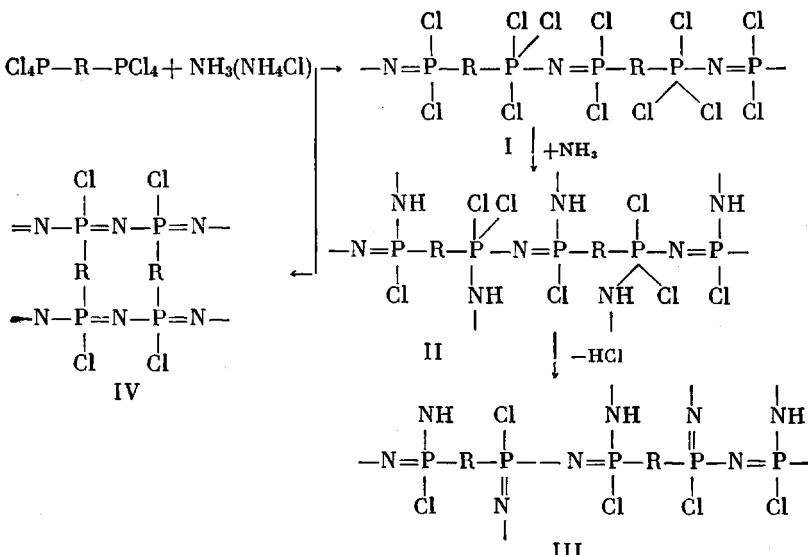
М. А. Эрян, В. В. Киреев, В. В. Коршак, О. Ф. Филиппов

Аммонолизом *n*-фенилен- и *n*-ксилилен-бис-тетрахлорфосфоранов хлористым амmonием в различных условиях получены полифосфазены, содержащие ариленовые радикалы в основной цепи макромолекул. Аналогичного типа полимеры синтезированы также аммонолизом органо-бис-тетрахлорфосфоранов жидким аммиаком и последующим деаммонолизом образующихся продуктов. Полиариленфосфазены являются неплавкими нерастворимыми веществами и отличаются повышенной термостойкостью.

Среди различных полифосфазенов особый интерес представляют полимеры типа $[-N=P(C_6H_5)_2C_6H_4P(C_6H_5)_2=NC_6H_4-]$, которые получены, например, взаимодействием *n*-фенилен-бис-(дифенилфосфина) и *n*-диазидобензола [1].

В настоящей работе сделана попытка получить аналогичные по строению основной цепи макромолекул полимеры непосредственным аммонолизом *n*-фенилен-бис-(тетрахлорфосфорана) (БТХФ) и других органо-бис-тетрахлорфосфоранов в различных условиях.

Аммонолиз исходных хлорфосфоранов осуществляли хлористым амmonием или жидким аммиаком в инертных растворителях и без них. Учитывая основные закономерности процессов частичного аммонолиза PCl_5 и органохлорфосфоранов [2-4], а также строение исходных органо-бис-тетрахлорфосфоранов, при аммонолизе последних можно представить протекание реакций в соответствии со следующими возможными схемами:



Взаимодействие БТХФ и хлористого амmonия с выделением HCl происходит при нагревании в тетрахлорэтане, *o*-дихлорбензole, пиридине, хи-

полине, нитробензоле, 1,2,3-трихлорбензоле, а также при нагревании исходных веществ в тонкоизмельченном виде без растворителей.

В последнем случае реакционная смесь быстро густеет и процесс замедляется, поэтому последующее исследование аммонолиза БТХФ проводили в среде различных растворителей (таблица).

При использовании инертных растворителей выделяющийся HCl улавливали в орошающей водой насадочной колонке; при проведении реакции в среде третичных аминов (пиридина) образующуюся соль удаляли после завершения процесса в вакууме при температуре выше 100°.

Как следует из рис. 1, степень завершенности реакции по количеству выделяющегося HCl в расчете на исходный хлористый аммоний составляет 95–97%; также высокой является завершенность процесса и при осуществлении его в среде пиридина (таблица).

Образующиеся полимеры являются порошкообразными твердыми веществами, нерастворимыми в органических растворителях; они сильно гигроскопичны и легко отцепляют HCl уже на воздухе вследствие гидролиза остаточных связей P–Cl в боковых цепях.

По составу синтезированные при аммонолизе хлористым амmonием полиариленфосфазы не соответствуют ни одному из полимеров предполагаемых структур I–IV, но ближе всего отвечают продуктам трехмерного строения, в которых на 1–2 звена типа II–III приходится разветвляющее звено близкого строения.

ИК-спектры синтезированных при аммонолизе БТХФ хлористым амmonием полимеров (рис. 2) содержат полосы поглощения, характерные для остаточных связей P–Cl (550 – 580 cm^{-1}) и групп NH (3200 – 3400 cm^{-1}), причем значительная ширина последней полосы может свидетельствовать о наличии в полимерах групп $-\text{P}-\text{NH}_2$, которые в случае твердых веществ могут давать в этой области несколько пиков [5].

Условия реакции, выход и состав продуктов аммонолиза органо-*bis*-(тетрахлорфосфоранов)

Опят. №	Условия реакции		Выход полимера, %	Найдено, %					Примечание
	время реакции, часы	T, °C		C	H	N	Cl	P	
1	4	180	85	30,6	3,1	19,4	26,0	20,3	
2	6	115	87	29,1	3,0	19,3	28,0	21,0	
3	12	200	90	27,0	2,6	16,8	30,2	20,5	
4	12	200	94	27,1	2,3	17,3	28,6	23,0	
5	4	250–275 *	96	35,8	3,9	29,8	—	30,1	Обработан диэтиламином
6	4	300 *	95	36,0	3,0	27,7	—	31,1	То же
7	4	300 *	93	35,8	2,3	28,0	Следы	29,8	Деаммонолиз на-греванием
8	4	400 *	90	36,1	2,8	28,1	—	31,4	Обработан диэтиламином
9	4	300 *	91	40,1	5,6	23,8	—	27,0	То же

* Указана температура реакции деаммонолиза.

П р и м е ч а н и е. Опыты 1–8 — БТХФ, 9 — *n*-ксилилен-*bis*-тетрахлорфосфоран; мольное соотношение БТХФ : NH₄Cl = 1 : 2 (опыты 1–3) и 1 : 3 (опыт 4). Опыты 1–2 — реакция в пиридине, 3 и 4 — в трихлорбензоле, 5–9 — в избытке жидкого аммиака.

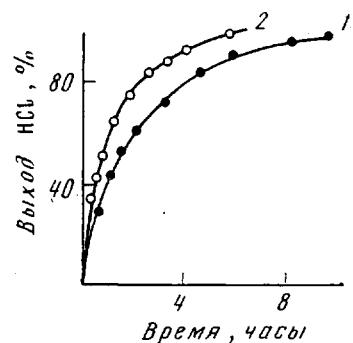


Рис. 1. Степень завершенности реакции БТХФ и NH₄Cl в 1,2,4-трихлорбензоле при 200°; опыт 3 (1), 4 (2)

Широкое и интенсивное поглощение в области $1190\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии в полимерах связей $\text{N}-\text{P}=\text{N}$ в широком наборе полимергомологов различного строения.

Поглощение в области 825 см^{-1} обусловлено внеплоскостными деформационными колебаниями связи $\text{C}-\text{H}$ *пара*-замещенного ароматического цикла.

Сильное поглощение при $950\text{--}970\text{ см}^{-1}$ обусловлено, вероятно, валентными колебаниями связей $\text{P}-\text{NH}$ — в основной и боковой цепях макромолекул, которое, например в случае связи $\text{P}-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$, является в этой области особенно сильным [5].

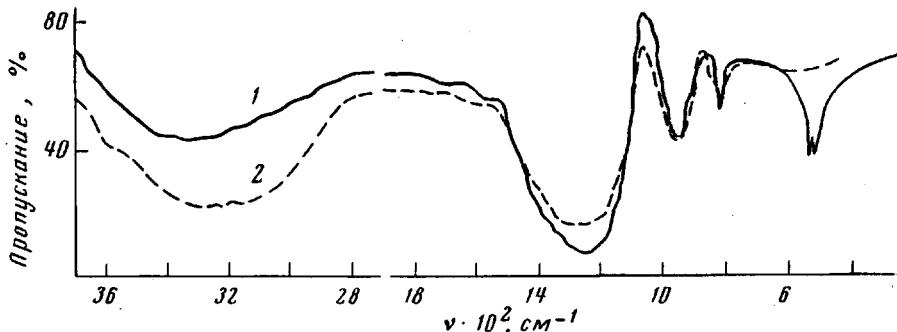
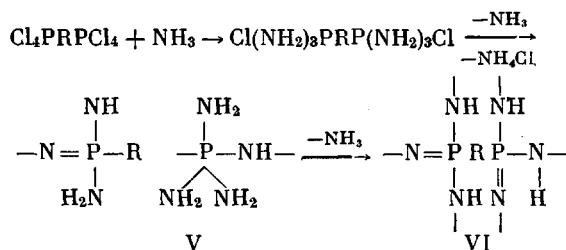


Рис. 2. ИК-спектры полимеров 1–4 (1) и 5–7 (2) (таблица)

Образование при аммонолизе БТХФ хлористым амmonием трехмерных твердых полимеров обусловлено, очевидно, гетерогенностью процесса и протеканием реакции независимо от соотношения исходных веществ при фактическом избытке находящегося в растворе БТХФ, что благоприятствует взаимодействию образующихся растворимых олигомеров типа II–III с БТХФ и приводит к разветвлению и трехмеризации.

В связи с этим полиариленфосфазены мы пытались получить в гомогенных условиях низкотемпературным аммонолизом органо-*бис*-тетрахлорфосфоранов жидким аммиаком и последующим деаммонолизом образующихся продуктов



Деаммонолиз продуктов обработки БТХФ жидким аммиаком проводили нагреванием в расплаве или в растворителе (таблица); образующийся NH_4Cl удаляли обработкой диэтиламином в хлороформе или вакуумной возгонкой.

Однако и при этом способе образуются неплавкие нерастворимые полиариленфосфазены, которые по составу довольно близки полимеру типа VI. Строение полученных полимеров подтверждают также ИК-спектры (рис. 2), содержащие те же полосы поглощения, что и ИК-спектры продуктов аммонолиза БТХФ хлористым амmonием, кроме поглощения в области $550\text{--}570\text{ см}^{-1}$ связей $\text{P}-\text{Cl}$; последние в продуктах аммонолиза жидким аммиаком отсутствуют.

Для оценки термических свойств фенилфосфатных полимеров изучено их поведение при изотермическом нагревании. Нагревание проводили при 300 , 340 , 400° и остаточном давлении 10^{-3} мм . Как видно из рис. 3, потеря

веса образцов полимеров составляет 3–10% за 2 часа нагревания. В качестве летучих продуктов были идентифицированы HCl (таблица, опыт 3) и NH₃ (таблица, опыты 4 и 5).

Термомеханические кривые синтезированных полимеров подтверждают их трехмерное строение (рис. 4, а): деформация образцов в области 250–300° обусловлена размягчением, облегчающим протекание процессов дальнейшего структурирования за счет деаммонолиза (полимеры, полученные



Рис. 3

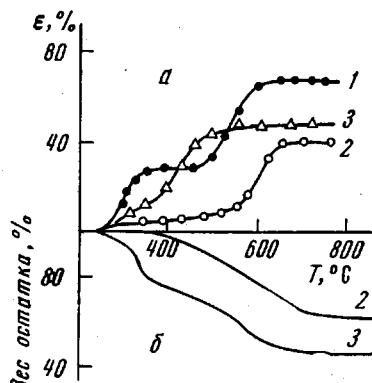


Рис. 4

Рис. 3. Потеря веса при изотермическом нагревании в вакууме 10^{-3} мм:
1–3 — полимер 3, 4–4, 5—5 (таблица); 1, 4, 5 — 400,
2 — 340, 3 — 300°

Рис. 4. Термомеханические (а) и термогравиметрические кривые (б) полимеров 5–8 (1, 2) и 1–4 (3); 1, 2 — продукты подвергнуты деаммонолизу при 250–275 и 300° соответственно

с жидким амиаком) или конденсации с выделением HCl (полимеры типа I–III). Протекание поликонденсационных структурирующих процессов в полимерах обоих типов при температурах выше 300° подтверждают и кривые ТГА (рис. 4, б). Это позволяет полагать, что несмотря на отсутствие растворимости, синтезированные полиариленфосфазены могут представлять практический интерес в качестве добавок и модификаторов для органических полимеров.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Для синтеза БТХФ использован *n*-фенилен-бис-(дихлорфосфин) с т. пл. 58–60° [6], который хлорировали в среде безводного CCl₄. С целью предотвращения гидролиза БТХФ выделение его не производили, а после кристаллизации из CCl₄ и декантации растворителя использовали сразу для аммонолиза. *n*-Ксилилен-бис-тетрахлорфосфоран синтезировали хлорированием *n*-ксилилен-бис-(дихлорфосфина) с т. пл. 114,5–115,5° [6] и использовали также сразу для аммонолиза без выделения. Все операции по хлорированию исходных бис-фосфинов и загрузку проводили в атмосфере сухого аргона в боксе.

Пиридин сушили твердой щелочью, затем кипятили с гексахлорциклогексафазотриеном и перегоняли, т. кип. 114–115°; CCl₄ сушили P₂O₅, при перегонке отбирали фракцию с т. кип. 76–77°; 1,2,4-трихлорбензол сушили P₂O₅ и перегоняли; т. кип. 210°.

Аммонолиз БТХФ хлористым амmonием в среде пиридина. 12,4 г БТХФ и 3,2 г NH₄Cl нагревали в 100 мл пиридина до 115° и выдерживали при

этой температуре 6 час. По мере протекания реакции происходит уменьшение количества находящегося в осадке хлористого аммония, затем начинает выпадать в осадок полимер. После фильтрации получали с выходом 82% твердый серый продукт, анализ которого приведен в таблице.

В аналогичных условиях проводили аммонолиз *n*-ксилилен-бис-тетрахлорфосфорана.

Аммонолиз БТХФ в 1,2,4-трихлорбензоле. 12,4 г БТХФ и 3,2 г NH_4Cl нагревали в 100 мл растворителя до прекращения выделения HCl (12 час.). Выпавший полимер отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянного веса; выход 90%, т. размягч. 210°.

Аммонолиз БТХФ жидким аммиаком проводили в среде CH_2Cl_2 при —78° и избытке аммиака, который пропускали через стружку металлического Са и переконденсировали. Время обработки жидким аммиаком 2 часа; после испарения последнего остатку приливали сухой диэтиламин и кипятили до прекращения выделения NH_3 . Полученный продукт подвергали деаммонолизу при 250—300° в вакууме.

Термомеханические кривые снимали на приборе с постоянной приложенной нагрузкой 1 кГ/см² при скорости нагревания 100 град/час.

Кривые ТГА снимали на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 4,5 град/мин.

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

Поступила в редакцию
31 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3182028; Chem. Abstrs, 63, 1897, 1965.
2. M. Becke-Goehring, Forsch Chem. Forsch., 10, 207, 1968.
3. M. Becke-Goehring, Z. anorgan. und allgem. Chem., 371, 273, 1970.
4. E. Steger, Chem. Ber., 94, 266, 1961.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, «Мир», 1963.
6. Ю. И. Барапов, О. Ф. Филиппов, М. И. Кабачник, Докл. АН СССР, 182, 377, 1968.