

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 2

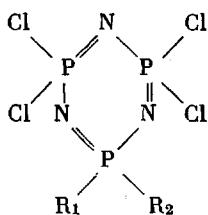
УДК 541.64:547(241+533.4)

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРААМИНОВ

*Г. Ф. Телегин, В. В. Киреев, В. В. Коршак*

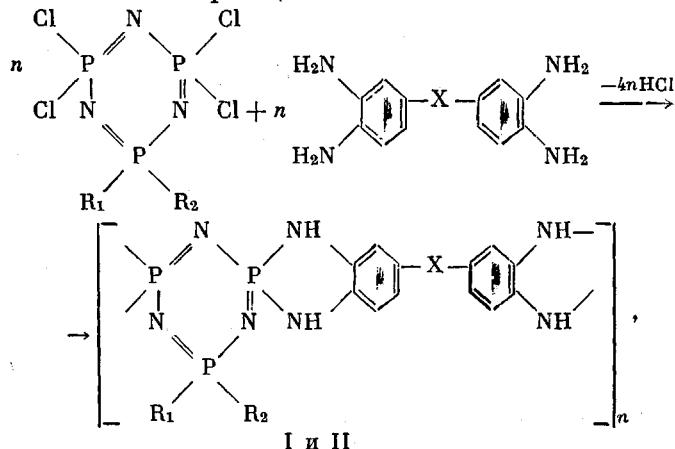
Различные полифосфазены обладают сравнительно высокой термостойкостью, негорючностью и другими ценными свойствами и находят все возрастающее применение [1]. В связи с этим представляет интерес синтез полимеров, содержащих в цепи ароматические и фосфазеновые циклические структуры. В данной работе изучена возможность получения полимеров на основе циклических фосфазенов и ароматических тетрааминов.

В качестве исходных хлорфосфазенов были использованы соединения общей формулы



и ароматические тетраамины — 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилметан и 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксид.

Предполагаемая схема реакции



где  $\text{X} = -\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ; I —  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$  или  $\text{NH}_2$ ; II —  $\text{R}_1=\text{Cl}$ ,  $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ .

В связи с тем, что реакция тетрааминов с хлорциклофосфазенами в литературе не описана, представлялось необходимым прежде всего установить оптимальные условия поликонденсации этих соединений.

Оказалось, что проведение реакции в расплаве при  $150-200^\circ$  приводит к образованию неплавких, нерастворимых продуктов, видимо, вследствие высокой функциональности исходных веществ. Поэтому последующие

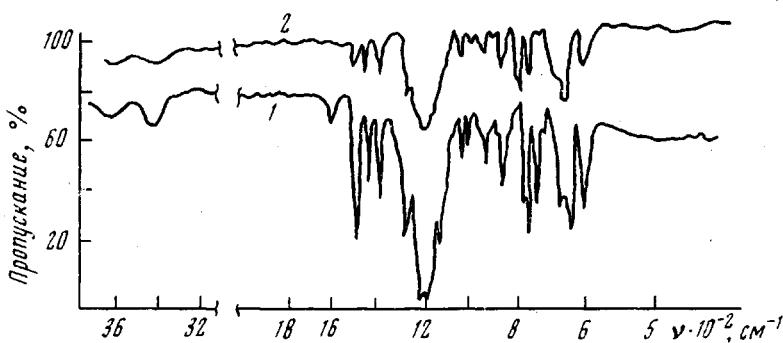


Рис. 1. ИК-спектры модельного соединения (1) и полимера 4 (2)

опыты проводили в среде различных органических растворителей, выбор которых был ограничен требованиями инертности и растворимости исходных мономеров.

В качестве растворителей для проведения поликонденсации были использованы пиридин, дихлорбензол, нитробензол, гексаметилфосфортриамид, диоксан и другие. В большинстве случаев (таблица) с выходом 40–90 % образуются выпадающие в осадок продукты реакции.

Состав образующихся продуктов довольно точно соответствует предполагаемым формулам, а невысокое содержание остаточного хлора свидетельствует о высокой завершенности реакции.

ИК-спектры полученных веществ (рис. 1) хорошо совпадают с ИК-спектрами модельных соединений, полученных и охарактеризованных ранее [2, 3].

#### Условия получения, выход и вязкость полимеров

Опыт, №	R <sub>1</sub> и R <sub>2</sub> в хлорциклоfos-фазене	Растворитель + + акцептор	T, °C	Время, час	Выход, %	Содержание хлора в полимере*, %	$\eta_{\text{пр}}^{0.5}$ -%ного раствора в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , dL/g
1	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	160	8	90	0,0	—
2	»	Диоксан + + триэтиламин	80	20	50	3,0	0,06
3	»	Дихлорбен- зол + трибу- тилямин	100	15	65	0,8	0,11
4	»	Пиридин	100	15	95	0,3	0,14
5	R <sub>1</sub> = R <sub>2</sub> = NH <sub>2</sub>	Диоксан + три- бутиламин	60	15	65	0,5	—
6	»	Пиридин	100	6	99	0,0	—
7	R <sub>1</sub> = Cl, R <sub>2</sub> = OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Диоксан + три- этиламин	60	15	86	12,0	0,12
8	»	Пиридин	60	8	98	7,4	0,16
9	»	Дихлорбен- зол + трибутил- амин	90	15	95	7,5	0,16

\* Вычислено для структур: I—0; II—7,26 % Cl.

Наиболее подходящим растворителем поликонденсации оказался пиридин (таблица), выход продуктов в котором значительно выше, чем в других растворителях даже при меньшей продолжительности реакции. В связи с этим основные закономерности поликонденсации хлорциклоfosфазенов и тетрааминов были изучены при проведении реакции в среде пиридина. Максимальный выход продуктов поликонденсации в среде пиридина при 100° достигается через 15–16 час. (рис. 2).

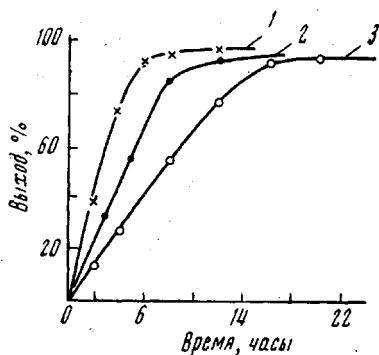


Рис. 2. Зависимость выхода полимеров от продолжительности процесса: 1 — опыт 8, 2 — опыт 6, 3 — опыт 4

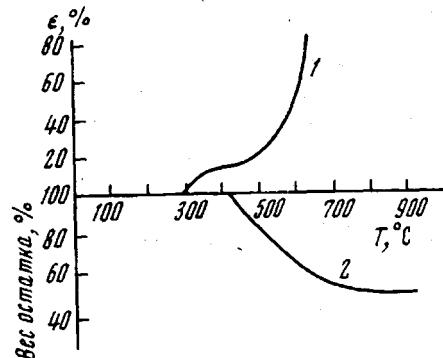


Рис. 3. Термомеханическая (1) и термогравиметрическая (2) кривые полимера 4

Обращает внимание низкая активность дифенилтетрахлорциклогексофосфазотриена ( $\text{ДФ}$ ), что, очевидно, обусловлено влиянием фенильных радикалов, находящихся у одного атома фосфора, на подвижность атомов хлора. Увеличить скорость поликонденсации  $\text{ДФ}$  с тетрааминами и выход продуктов не удалось при проведении реакции в среде более полярных растворителей. Полимеры, полученные на основе  $\text{ДФ}$ , всегда содержат некоторое количество остаточного хлора независимо от продолжительности реакции. Малую активность  $\text{ДФ}$  подтверждают также опыты по синтезу модельных соединений [2] и данные по гидролизу и аммонолизу  $\text{ДФ}$  [4, 5]. Полимеры, полученные на основе  $\text{ДФ}$ , растворяются лишь в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и при нагревании в диметилсульфоксиде ( $\text{ДМСО}$ ).

Чтобы повысить активность атомов хлора в парнозамещенном тетрахлорциклогексофосфазотриене, мы использовали более реакционноспособный 1,1-диаминотетрахлорциклогексофосфазотриен ( $\text{ДАФ}$ ), активность которого в реакциях замещения выше, чем  $\text{ДФ}$ . В случае этого фосфазена реакция поликонденсации протекает значительно быстрее (таблица) и достигаются более высокие выходы полимеров, однако последние, независимо от условий синтеза, нерастворимы в органических растворителях. Наиболее вероятной причиной этого является реакция групп  $\text{PNH}_2$  с связями  $\text{P}-\text{Cl}$ , приводящая к образованию пространственных структур.

Учитывая низкую активность  $\text{ДФ}$  и протекание побочных реакций с участием  $\text{ДАФ}$ , мы использовали для получения полимеров по приведенной выше схеме монофеноксипентахлорциклогексофосфазотриен ( $\text{ФФ}$ ).  $\text{ФФ}$  имеет высокую активность атомов хлора у незамещенных атомов фосфора [6, 7], а хлор, связанный с замещенным феноксигруппой атомом фосфора, реагирует в более жестких условиях.

Как следует из таблицы,  $\text{ФФ}$  является более активным хлорциклофосфазеном в изучаемой реакции, чем  $\text{ДФ}$  или  $\text{ДАФ}$ : так уже при комнатной температуре достигается довольно высокий выход полимеров.

При проведении процесса в диоксане образующиеся продукты содержат еще значительное количество хлора; однако полимеры, полученные в пиридине и *o*-дихлорбензole, имеют содержание хлора, близкое к рассчитанному для предполагаемой структуры.

Оказалось, что полимеры на основе  $\text{ФФ}$  также являются труднорастворимыми веществами: в большинстве случаев они растворимы лишь в серной кислоте. Наряду с возможностью образования трехмерных структур не менее вероятной причиной отсутствия растворимости синтезированных полимеров является их природа; в частности и модельные соединения такого типа являются труднорастворимыми веществами [2]. Плохая растворимость полимеров не может быть объяснена их структурными особен-

ностями, так как по данным рентгенографии они являются аморфными веществами.

В связи с растворимостью большинства из полученных полимеров в серной кислоте представлялось интересным оценить их вязкость в ее растворах, а также в растворе в ДМСО. Оказалось, что в этих растворителях синтезированные продукты имеют низкие значения приведенной вязкости 0,5%-ных растворов (при 25°), колеблющиеся в пределах 0,06–0,16 дл/г. Учитывая высокую функциональность исходных веществ, высокую степень завершенности реакции, определенную по низкому остаточному содержанию хлора в продуктах реакции, и вероятность образования при поликонденсации разветвленных и трехмерных структур, трудно полагать, что образующиеся полимеры являются низкомолекулярными веществами с такими небольшими значениями приведенной вязкости. Растворение в серной кислоте происходит нацело без остатка, и низкие значения вязкости не могут быть объяснены переходом в раствор только низкомолекулярных фракций.

Поэтому мы предположили, что при растворении полимеров в серной кислоте и ДМСО происходят деструктивные процессы, приводящие к разрушению макромолекул. Об этом свидетельствует тот факт, что при осаждении полимеров из растворов в серной кислоте и ДМСО водой выделяется всего лишь 10–15 вес.% продуктов, по составу отвечающих исходным полимерам. Качественный химический анализ показывает, что при переосаждении полимеров водой из серной кислоты в водном растворе появляются ионы  $\text{PO}_4^{3-}$ , что, очевидно, вызвано разрушением фосфазенного цикла.

Деструкцию полимеров подтверждает и сопоставление ИК-спектров продуктов до и после переосаждения. Анализ спектров показывает резкое уменьшение полосы поглощения в области 850–890  $\text{cm}^{-1}$ , которая характеризует связь P—N—Ag и появление полосы поглощения в областях, характерных для связи P—OH (950, 2700–2800  $\text{cm}^{-1}$ ) и для SO<sub>2</sub>-группы (1080  $\text{cm}^{-1}$ ).

В работе [8] было показано, что ДМСО реагирует с гексахлорциклофосфазотриеном по связи P—Cl с разрушением фосфазенного цикла. Поскольку растворение полимеров ДМСО происходит при нагревании, очевидно, при этом также имеет место эта реакция. Полимеры с большим содержанием хлора растворяются в ДМСО при комнатной температуре, но деструкция этих полимеров происходит сильнее, на что указывает очень низкая вязкость растворов.

Анализ термомеханических кривых синтезированных полимеров показывает (рис. 3), что они начинают размягчаться около 300°, а при последующем повышении температуры происходит их структурирование. Деформация в области 400–600° обусловлена развивающимися процессами деструкции, о чем свидетельствуют кривые ТГА (рис. 3). Потери веса полимеров начинаются при нагревании на воздухе при 400°; при 900° вес остатка составляет 50%.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** 1,1-Дифенилтетрахлорциклофосфазотриен получали по методу [9] и очищали возгонкой в вакууме и трехкратной перекристаллизацией из гептана; т. пл. 95,5° (лит. данные 93,5°).

1,1-Диминотетрахлорциклофосфазотриен получен по методу [10] и перекристаллизован из гексана; т. пл. 165° (лит. данные 162,5°).

Феноксипентахлорциклофосфазотриен синтезирован по методу [7]; т. пл. 48° (лит. данные 48°).

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид (ТА) получен по методу [11]; т. пл. 151°.

**Синтез полимеров.** К перемешиваемому раствору 4,31 г ДФ в 30 мл растворителя прибавляли раствор 2,3 г ТА в 20 мл растворителя и необходимое количество акцептора. Реакционную массу перемешивали при 100° 15 час., охлаждали до комнатной температуры, выпавший полимер отфильтровывали, промывали 5%-ным раствором соды, водой, ацетоном и сушили в вакууме при 80°. Получали 5 г полимера с выходом 98%.

Найдено, %: С 55,5, Р 17,8, N 18,7, Cl 0,3. Вычислено, %: С 56,0, Р 18,05, N 19,0, Cl 0,0.

Полимер растворим в  $H_2SO_4$  и в ДМСО при нагревании и в N-метилпирролидоне при кипении.

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

Поступила в редакцию  
1 XI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Успехи химии, 38, 1504, 1969.
2. Г. Ф. Телегин, В. В. Киреев, В. В. Коршак, Ж. общ. химии, 42, 1499, 1972.
3. H. R. Allcock, R. Z. Kugel, Inorg. Chem., 5, 1016, 1965.
4. K. Hills, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1964, 130.
5. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Ю. Л. Беляев, Ж. общ. химии, 41, 1028, 1971.
6. В. В. Киреев, Диссертация, 1964.
7. R. Keat, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 4070.
8. R. Rätz, O. J. Sweeting, Tetrahedron Letters, 1963, 529.
9. H. Bode, H. Bach, Ber., 75B, 215, 1942.
10. H. N. Stokes, Amer. Chem. J., 17, 275, 1895.
11. R. T. Foster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 417, 1965.

УДК 541.64:620.192.5

### НАБУХАНИЕ СОЛЕЙ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В БИНАРНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*B. E. Капуцкий, Т. Л. Юркитович, Ф. Н. Капуцкий*

Поглощение молекул воды и дипольных молекул органических жидкостей целлюлозой обусловливается наличием в ней сильно полярных гидроксильных групп. Замещение гидроксилов в макромолекуле целлюлозы на неполярные атомы или группы значительно понижает ее гигроскопичность [1–3].

Ранее было изучено набухание монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ), содержащей различное количество COOH-групп, и ее солей в воде [4, 5]. Степень набухания препаратов МКЦ в воде резко возрастает при замещении водорода карбоксильной группы на катионы щелочных и щелочно-земельных металлов.

Представляло интерес изучить набухание солевых форм МКЦ в бинарных системах.

Исследовали набухание  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ -форм МКЦ (исходная МКЦ содержала 6,3% COOH-групп) в бинарных водно-изопропанольных, водно-диоксановых и водно-ацетоновых смесях во всем интервале изменения их составов. Соли МКЦ получали на основании целлюлозы фирмы «Бакай». Калиевую и кальциевую соли МКЦ синтезировали нейтрализацией МКЦ эквивалентным количеством разбавленных растворов KOH и  $Ca(OH)_2$ , а медную — динамической сорбцией катионов  $Cu^{2+}$  из водного раствора ацетата меди. Влажность препаратов составляла 4–6%. Сорбцию компонентов водно-органических смесей изучали методом центрифугирования [6, 7].

На рис. 1 изображены изотермы общей  $Q$  и парциальной сорбции  $Q_1$  и  $Q_2$  и распределение компонентов бинарного раствора между фазами для трех солей МКЦ. Видно, что степень набухания солей МКЦ при переходе от  $N_0=0$  к  $N_0=1$  ( $N_0$  — мольная доля органического компонента в фазе равновесного раствора) резко падает, так как вода является значительно лучшим сольватирующим агентом матрицы целлюлозы и металлокарбоксилатных групп по сравнению с применяемыми органическими растворителями. В ряду солей МКЦ с катионами  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  наблюдается все более резкое падение изотермы общего набухания при переходе к равновесным бинарным системам с большим содержанием органического компонента. Таким образом, чем больше степень набухания соли МКЦ в воде,