

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1974

УДК 541.64 : 547.241

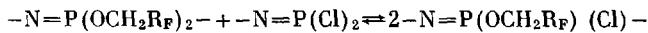
О ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФТОРАЛКОСИХЛОРЦИКЛОФОСФАЗОТРИЕНОВ

B. H. Пронс, M. P. Гринблат, A. L. Клебанский

Показана возможность термической полимеризации смешанных фторалкоксихлорциклофосфазенов с образованием каучукоподобных полимеров при соотношении фторалкоксигрупп и хлора $\approx 2:1$. Найдено, что полифторалкоксихлорфосфазены при 300° в вакууме деполимеризуются с образованием смеси низших циклов. Измерением электропроводности при повышенных температурах установлено, что необходимым условием полимеризации является термическая ионизация фторалкоксихлорциклофосфазенов.

До последнего времени в литературе описана термическая полимеризация циклофосфазенов (ЦФ) с образованием высокомолекулярных полимеров лишь на примерах галоген- и изотиоцианатопроизводных [1].

Ранее мы сообщали о способности к полимеризации метилхлорциклофосфазенов [2]. Как известно, полностью замещенные алкил-, арил- и фторалкоксициклофосфазены (ФАФ) термически не полимеризуются [3, 4]. При изучении способности к полимеризации различных производных ЦФ нам казалось целесообразным исследовать возможность полимеризации фторалкоксигалогенциклофосфазенов со смешанными заместителями у фосфора. Оказалось, что фторалкоксихлорциклофосфазены (ФАХФ) полимеризуются в запаянной ампуле при $200\text{--}300^\circ$ с образованием каучукоподобных продуктов [5]. Было найдено, что полимеризуются как индивидуальные ФАХФ, так и смеси циклов различной степени замещения хлора. Однако полимеризация такого рода соединений происходит только в тех случаях, когда общее соотношение фторалкоксигрупп и хлора в индивидуальных ЦФ или смеси ЦФ $\approx 2:1$. ФАХФ, удовлетворяющие этому соотношению заместителей, полимеризуются при $200\text{--}250^\circ$. Получаемые полифторалкоксихлорфосфазены (ПФ) растворимы во фторорганических растворителях и имеют характеристическую вязкость $0,5\text{--}0,6 \text{ д.л./г.}$ Смеси ЦФ, содержащие производные, не способные к самостоятельной полимеризации (например, ФАФ), превращаются в полимерные продукты при более высокой температуре ($250\text{--}270^\circ$) и образуют в основном нерастворимые полимеры. Газожидкостной хроматографический (ГЖХ) анализ смесей ЦФ в процессе нагревания показал, что в последнем случае образованию ПФ предшествует найденная нами ранее [6] реакция диспропорционирования фторалкоксигрупп и атомов хлора между циклами по следующей общей схеме:



В процессе этой реакции образуются ФАХФ, способные к полимеризации, что и приводит к образованию полимера.

ПФ в вакууме при $250\text{--}350^\circ$ практически полностью деполимеризуются с образованием смеси низших ЦФ. В настоящее время считают, что при полимеризации галогенциклофосфазенов первым актом реакции является термическая ионизация связи фосфор — галоген [7] с образованием галогениона и фосфазенового остатка с положительно заряженным фосфором. Последний атакует атом азота другой молекулы ЦФ, вызывая катионную цепную реакцию полимеризации.

В настоящей работе приведены результаты исследований термической полимеризации ряда ЦФ, характеристика которых представлена в табл. 1.

С целью подтверждения механизма полимеризации ФАХФ мы изменили удельную электропроводность κ ЦФ I, III и VIII (табл. 2).

Как следует из табл. 2, удельная электропроводность гексахлорциклотрифосфазотриена I при 200° во времени изменяется очень незначитель-

Таблица 1

Характеристика циклотрифосфазотриенов

Шифр ЦФ	Формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Состав *, %			$V_{\text{отн}}^{**}$
				F	P	Cl	
I	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	—	—	26,75 26,48	61,19 61,03	—	1(5,42) ***
II	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)\text{Cl}_5$	1,7359	1,4565	20,60 20,72	20,16 20,05	38,43 38,10	0,8307
III	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{Cl}_4$	1,7246	1,4146	34,68 34,82	16,18 15,83	24,67 24,40	0,6461
IV	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Cl}_3$	1,7122	1,3843	41,39 41,51	13,51 13,17	15,46 15,29	0,5077
V	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_4\text{Cl}_2$	1,7034	1,3642	47,38 46,95	11,50 11,24	8,85 9,10	0,3999
VI	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_5\text{Cl}$	—	1,3491	51,88 51,52	10,16 10,28	3,89 3,61	0,3076
VII	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_6$	1,6807	1,3380	55,39 55,30	9,03 8,87	—	0,2152
VIII	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2\text{Cl}_4$	1,7460	1,3959	39,49 39,54	13,78 13,52	21,04 20,80	0,8304

* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

** Удерживаемый объем относительно I (условия ГЖХ-анализа описаны в экспериментальной части).

*** В скобках — время выхода I, мин.

Таблица 2

Изменение κ I, III и VIII при нагревании *

ЦФ	T, °C	$\kappa \cdot 10^9 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при нагревании в течение различных промежутков времени (мин.)					
		30	60	90	120	150	165
I	200	0,060	0,063	0,068	0,070	0,074	0,075
III	200	2,31	17,2	36,1	56,6	75,4	84,9
J	250	6,66	15,4	48,9	14,6	11,5	10,7
III	250	30,4	138	187	181	176	175
VIII	250	21,2	59,2	107	138	141	140

* $\kappa \cdot 10^9, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25° до нагревания: III — 0,037, VIII — 0,032; при 25° после нагревания: III — 3,72 (200—250°); VIII — 2,54 (250°).

но, в то время как для ФАХФ III возрастает и через 2,5 часа имеет значение, на три порядка превышающее κ I. При 250° κ всех исследованных ЦФ постепенно увеличивается, достигая максимального значения, и в дальнейшем несколько понижается, причем для ФАХФ значение κ всегда превышает в несколько раз величину κ I. Эти данные позволяют предположить, что при полимеризации ФАХФ, так же как и I, имеет место ионизация связи P—Cl. Некоторое понижение κ в процессе нагревания ЦФ можно объяснить процессом полимеризации, приводящим к уменьшению подвижности ионов.

Необратимое повышение электропроводности ЦФ III и VIII (в 50—100 раз), измеренной при комнатной температуре после нагревания, свидетельствует об образовании ионизированных частиц при полимеризации.

Следует отметить неожиданно обнаруженную нами повышенную способность к полимеризации ФАХФ по сравнению с I. Причина этого явления в настоящее время изучается.

При переходе от пентафторпропоксипроизводного III к гептафторбутоксициклофосфазену VIII значение χ и скорость полимеризации уменьшаются. Так III и VIII за 84 и 120 час. при 200° превращаются в каучукоподобные продукты с вязкостью 0,5–0,6 дL/g соответственно, в то время как I в этих условиях не полимеризуется (табл. 3).

Таблица 3
Условия полимеризации фтораллоксихлорциклотрифосфазотриенов,
выход и вязкость полимеров

Исходные ЦФ *	Соотношение $R_FO : Cl$	T, °C	Время полимеризации, часы	Выход полимера, вес. %	$[\eta]$, дL/g
III	0,5 : 1	200	80	70,5	0,55
VIII	0,5 : 1	200	120	73,0	0,50
III(53) + VII(47)	1,24 : 1	260	90	76,2	**
VI	5 : 1	270	100	0	—
IV(25) + V(50) + + VI(10) + VII(15)	2,23 : 1	270	100	0	—

* В скобках указаны вес.% ЦФ в исходной смеси.

** Полимер набухает во фторорганических растворителях.

Таким образом, проведенное исследование позволяет предположить, что полимеризация ФАХФ, так же как и галогенциклофосфазенов, идет по ионному механизму и определяется термической ионизацией связи фосфор – хлор; при этом состав образующихся полимеров соответствует составу исходных ЦФ или их смесей.

Экспериментальная часть

Исходные соединения. ФАХФ и ФАФ получали по методике [4, 8]. Исходный I очищали двукратной перекристаллизацией из гексана и возгонкой в вакууме; т. пл. 114°; лит. данные [9] 113°. Индивидуальные ЦФ выделяли ректификацией и промышленной ГЖХ, как описано в [6]. Состав смесей ЦФ определяли с помощью элементного анализа и ГЖХ на хроматографе «Цвет-1» в следующих условиях: температура колонки 170°, длина 3 м, диаметр 4 мм, стационарная фаза – 10% полидиметилсилоксана на носителе ТНД-ТС-М (0,15–0,25 мм), газ-носитель – водород. ГЖХ-анализ проводили путем сравнения удерживаемых объемов $V_{отн}$ исследуемых соединений и стандартных смесей ЦФ.

Полимеризация ФАХФ. Ампулу из стекла «пирекс» емкостью 10 мл в течение 1 часа выдерживали при 300° в вакууме и трижды промывали сухим аргоном. Затем в охлажденную ампулу в атмосфере аргона помещали 4,2 г III, ампулу промывали аргоном, запаивали и нагревали 80 час. при 200° ($\pm 2^\circ$). Полученный полимер растворяли в 30 мл сухого метилового эфира пентафторпропионовой кислоты IX, пересаждали сухим пентаном и высушивали в вакууме. Получали 2,9 г ФАХФ с вязкостью 0,55 дL/g (в IX 20°). Здесь и далее все операции с полимерами проводили в атмосфере сухого аргона.

Полимеризация ФАХФ и ФАФ. В ампулу, как описано выше, помещали 3,2 г III и 2,8 г VII (мольное соотношение 2 : 1), ампулу запаивали и нагревали при 260°. Для доказательства реакции диспропорционирования, предшествующей полимеризации, проводили ГЖХ-анализ реакционной смеси через 20, 40 и 60 час. С этой целью через указанные промежутки времени ампулу вскрывали, отбирали пробу для ГЖХ-анализа и запаивали. Анализ показал постепенное превращение III и VII в смесь ФАХФ различной степени замещения (сравнением $V_{отн}$ со стандартной смесью). Через 90 час. ампулу вскрывали и в течение 2 час. при 250° в вакууме 5·10⁻² мм отгоняли летучую фракцию. Получали 4,6 г полимера, набухающего в IX.

Деполимеризация IIФ. Как описано выше, при 250° в течение 40 час. полимеризовали 15,0 г смеси II–V общей эмпирической формулы $R_3N_3(OCH_2C_2F_5)_{2,55}Cl_{3,45}$. От полученного полимера в течение 2 час. при 250° в вакууме отгоняли низкомолекулярную фракцию. Затем полимер помещали в прибор для перегонки и деполимеризовали при 300° в вакууме 5·10⁻² мм в течение 40 час. Получали 9,1 г (72% – исключая летучую фракцию) продукта деполимеризации в виде вязкой прозрачной жидкости.

Ниже приведен состав исходной смеси ЦФ, полимера и продукта деполимеризации.

Состав, %	Cl	F	P
Исходные ЦФ	19,19	37,80	14,10
Полимер	18,72	37,58	14,23
Продукт деполимеризации	18,51	37,49	13,95

Для доказательства циклического характера продуктов деполимеризации последний обрабатывали натриевым алкоголятом пентафторпропанола по известной методике [4]. ГЖХ-анализ продуктов реакции показал, что деполимеризат содержит 75% тримера, 20% тетрамера и 5% пента- и гексациклофосфазенов.

Для измерения электропроводности был использован уравновешенный мост переменного тока с частотой 1000 гц , позволяющий производить измерение сопротивлений от 10^2 до 10^{10} ом с точностью $\pm 1-5\%$. Измерительная ячейка представляла собой сосуд из молибденового стекла емкостью 3 мл. В качестве электродов использовали два коаксиальных цилиндра диаметром 10,5 и 13 мм и высотой 11 мм, изготовленных из платиновой фольги. Постоянная ячейки $3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$.

Первое измерение проводили через 30 мин. после помешания ячейки в терmostat. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
12 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. N. Stokes, J. Amer. Chem. Soc., 19, 782, 1897; K. John, T. Moeller, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2647, 1960; F. Seel, N. Langer, J. Angew. Chem., 68, 461, 1956; Mac-Callum, J. R. Taunier, J. Macromolec. Sci., 1970, 481.
2. B. Н. Проны, М. П. Гринблат, А. Л. Клейбанский, Ж. общ. химии, 41, 482, 1971.
3. H. T. Searle, Proc. Chem. Soc., 1959, 7; B. В. Коршак, И. А. Грибова, Т. В. Артамонова, А. Н. Бушмарина, Высокомолек. соед., 2, 377, 1960.
4. R. Rätz, H. Schroeder, H. Ulrich, E. Kober, C. Grundmann, J. Amer. Chem. Soc., 84, 551, 1962.
5. Авт. свид. СССР 271021, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 17.
6. B. Н. Проны, М. П. Гринблат, А. Л. Клейбанский, Ж. общ. химии, 40, 2428, 1970.
7. H. R. Allcock, B. J. Best, Canad. J. Chem., 42, 447, 1964; H. Takeshi, S. Hajime, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 74, 1348, 1971.
8. Пат. США 3201445, 1965; РЖХим, 1967, 2П237П.
9. L. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor, H. T. Searle, J. Chem. Soc., 1960, 2542.