

УДК 541.64:547.241

ПОЛИФОСФАЕНАМИДЫ

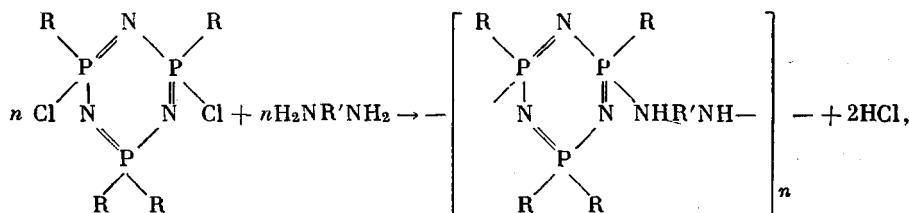
Г. Ф. Телегин, В. В. Киреев, В. В. Коршак

Поликонденсацией хлорциклотрифосфазотриенов, содержащих один — четыре инертных органических радикала в кольце, с ароматическими диаминами синтезирован ряд растворимых полифосфазенамидов. Показано, что процесс подчиняется закономерностям реакции второго порядка, константа скорости которой уменьшается с увеличением числа органических заместителей в циклофосфазене и при введении заместителей к атомам азота диаминов или в *ортого*-положения ароматических циклов. По данным динамического ТГА установлено, что разложение полифосфазенамидов начинается выше 350°.

В литературе имеется лишь несколько сообщений о полифосфазенах на основе диаминов и хлорциклофосфазенов (преимущественно гексахлорциклотрифосфазотриена) [1—3]. В данной работе изучена возможность получения полимеров на основе органозамещенных хлорциклофосфазенов и ароматических диаминов различного строения.

С целью получения полифосфазенамидов, не содержащих остаточного хлора, для поликонденсации с диаминами использовали тетразамещенные дихлорциклотрифосфазотриены общего формулы $R_4P_3N_3Cl_2$.

Схема поликонденсации



где R=OC₄H₉ или OC₆H₅; R'=n-C₆H₅, n,n'-C₆H₄—O—C₆H₄, n,n'-C₆H₄—CH₂—C₆H₄.

Оказалось, что при нагревании эквимольных количеств ароматических диаминов и указанных хлорциклофосфазенов при температурах до 160° в среде органических растворителей (диоксан, нитробензол и др.) в присутствии в качестве акцепторов HCl триэтил- или трибутиламина поликонденсация не происходит. Этот факт явился неожиданным, учитывая возможность полного замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазотриене (ГХФ) на окси- и аминоароматические радикалы.

Поэтому с целью выбора органохлорциклотрифосфазотриенов, обеспечивающих достаточную скорость поликонденсации и возможность получения растворимых полимеров, была изучена кинетика поликонденсации *n*-фенилендиамина (ФДА) со следующим рядом органохлорциклотрифосфазотриенов: ГХФ, феноксипентахлор- (ФФ), 1,1-дифенилтетрахлор- (ДФ) и трифенокситрихлорциклотрифосфазотриенами (ТФТХ).

Процесс осуществляли в диоксане при 50° и равномольном соотношении реагентов в присутствии триэтиламина, по количеству которого в реакционной смеси и контролировали поликонденсацию.

Обработка кинетических данных показала (рис. 1, а), что поликонденсация ФДА с хлорциклофосфазенами подчиняется закономерностям реакции второго порядка, причем константы скорости реакции уменьшаются по мере замещения хлора в ГХФ на фенил- или фенокси-группы. При использовании вместо ФДА других ароматических диаминов с меньшей основностью скорость поликонденсации сильно уменьшается (рис. 1, б).

На основании кинетических данных в качестве основного мономерса для синтеза полифосфазенамидов был выбран ФФ, который обеспечивает

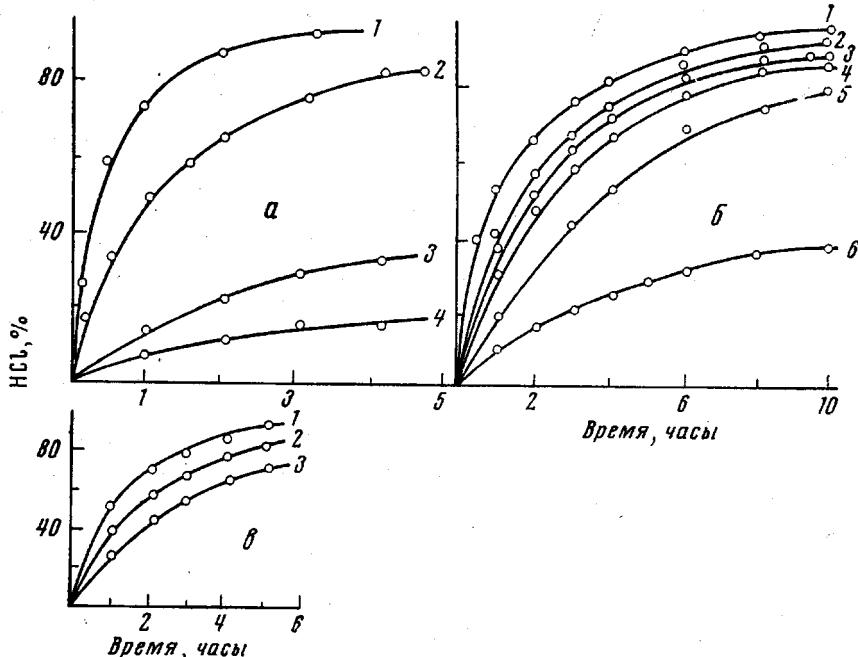


Рис. 1. Завершенность поликонденсации хлорциклофосфазенов с диаминами (1 : 1)

а — *n*-фенилендиамина с ГХФ (1), ФФ (2), ДФ (3) и ТФТХ (4) при 40 (1) и 50° (2—4); концентрация диаминов 0,12 моль/л; акцептор триэтиламин; б — ФФ с *n*-фенилендиамином (1), 4,4'-диаминодифенилметаном (2), диаминодифенилоксидом (3), бензидином (4), диаминодифенилфлуореном (5), диаминодифенилсульфоном (6); 1 — 50, 2—6 — 85°; концентрация ФФ 0,12 моль/л, акцептор триэтиламин; в — ФФ с диаминодифениловым эфирем гидрохинона при 95 (1), 85 (2) и 75° (3); акцептор трибутиламин, концентрация ФФ 0,12 моль/л

достаточную скорость поликонденсации и образует растворимые полимеры (на основе ГХФ образуются значительные количества нерастворимых продуктов, хотя он и является более активным, чем ФФ).

Исходные диамины, условия их поликонденсации с ФФ, а также состав и выход полимеров приведены в таблице.

Полифосфазенамид с наибольшим молекулярным весом получен на основе 4',4"-диаминодифенилового эфира гидрохинона; попытки синтезировать более высокомолекулярные полифосфазенамиды на основе этого и других диаминов изменением условий поликонденсации (соотношение исходных веществ, температура, другие акцепторы HCl) к успеху не привели. При использовании пиридинина в качестве растворителя образуется две фракции — растворимая и нерастворимая; при 0—30° скорость процесса невелика, а при 50—90° выход нерастворимой фракции достигает 70%. Вторичные диамины, так же как и первичные моноамины [4, 5], реагируют медленнее, чем первичные.

Ароматические диамины, имеющие заместители (CH_3 , C_2H_5 , CH_3O), в орто-положениях фенильных ядер менее реакционноспособны, чем их незамещенные аналоги.

Так как на основе 4',4"-диаминодифенилового эфира гидрохинона получены наиболее высокомолекулярные полифосфазенамиды, то поликонденсация его с ФФ была исследована подробнее (рис. 1, в). Величины констант скоростей реакции этих мономеров при 75, 85 и 95° равны 0,0415, 0,0785 и 0,12 л/моль·мин соответственно; энергия активации, определенная по уравнению Аррениуса, составляет 14,5 ккал/моль.

Синтезированные полимеры представляют собой порошкообразные вещества белого, желтого или коричневого цвета, растворимые в амидных

**Условия получения, выход и некоторые свойства полимеров на основе феноксипентахлорциклогексофосфотриена и ароматических диаминов
(Соотношение реагентов равномольное, акцептор триэтиламин
или трибутиламин)**

| Диамин | Растворитель | T, °C | Время, часы | Выход, % | $\eta_{\text{пр}}^{\text{0,5%}}$ -ного раствора в ДМФА при 25°, дЛ/г | $M \cdot 10^{-3}$ (криоскопически в бромоформе) |
|--|--------------|-------|-------------|----------|--|---|
| <i>n</i> -Фенилендиамин | Диоксан | 50 | 6 | 90 | 0,18 | 5,7 |
| » | ТГФ | 50 | 5 | 96 | 0,17 | 5 |
| » | Нитробензол | 50 | 6 | 80 | 0,13 | 2,4 |
| 4,4'-Диаминодифенил | Диоксан | 85 | 6 | 78 | 0,24 | 10* |
| 4,4'-Диаминодифенилоксид | » | 85 | 5 | 83 | 0,27 | — |
| 4,4'-Диаминодифенилметан | » | 85 | 6 | 95 | 0,27 | — |
| 4',4"-Диаминодифениловый эфир гидрохинона | » | 85 | 6 | 90 | 0,36 | 23* |
| То же | Пиридин | 80 | 6 | 50** | 0,27 | — |
| 4,4'-Диаминодифенилсульфид | Диоксан | 90 | 8 | 70 | 0,15 | 3,8 |
| 4,4'-Диаминодифенилсульфон | » | 95 | 10 | 37 | 0,06 | — |
| 1,4-Диаминоантрахинон | » | 85 | 8 | 60 | 0,11 | 2 |
| Дианизидин | » | 85 | 9 | 77 | 0,15 | 3,8 |
| 3,3'-Диметил-4,4'-диаминодифенилметан | » | 85 | 10 | 72 | 0,15 | 3,85 |
| N,N-Дизтил-3,3'-диметил-4,4'-диаминодифенилметан | * | 100 | 10 | 58 | 0,11 | 1,6 |
| <i>n</i> -Фенилендиамин *** | » | 100 | 19 | 40 | 0,08 | — |
| » **** | » | 100 | 20 | 60 | 0,11 | 2 |
| Дианизидин **** | Пиридин | 80 | 10 | 85 | 0,12 | 2,2 |

* Методом осмометрии. ** Выход растворимой фракции. *** Полимер на основе ТФХ. **** Полимер на основе ДФ.

растворителях и эфирах, но нерастворимые в воде, спиртах, углеводородах и их хлорпроизводных. Полифосфазенамиды на основе диаминов с объемистыми заместителями у центрального углеродного атома или орто-замещенных диаминов обладают повышенной растворимостью в хлороформе, бромоформе и смеси тетрахлорэтана с фенолом. Строение полифосфазенамидов подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами. Последние содержат следующие характерные полосы поглощения: 1190–1200 cm^{-1} (валентные колебания замещенного трифосфазенового цикла), 840, 880 и 1280 cm^{-1} (колебания связей P–N и N–C), 1500 и 1600 cm^{-1} (колебания ароматических колец), 575–590 cm^{-1} (колебания остаточных связей P–Cl).

Синтезированные полифосфазенамиды содержат в макромолекулах незамещенные атомы хлора, которые могут быть заменены на различные радикалы. Одним из таких превращений является частичный гидролиз при выдерживании полимеров в водном этаноле, особенно при нагревании. Так, при кипячении полимера на основе ФФ и 4',4"-диаминодифенилового эфира гидрохинона в водном этаноле в течение 8 час. его вес уменьшается на 20%, а приведенная вязкость остатка повышается в 1,3 раза. Причиной этого может быть как более быстрый гидролиз низкомолекулярных фракций (они содержат больше остаточного хлора), так и появление в высоко-

молекулярных фракциях более полярных (ионогенных) групп Р—ОН, способствующих повышению жесткости макромолекул.

Температуры размягчения полифосфазенамидов, определенные из термомеханических кривых (рис. 2), зависят от строения исходных диаминов. Полимеры на основе ДФ и дианизидина начинают размягчаться при 100–110° и полностью протекают при 130°; аналогично ведут себя при нагревании полимеры на основе ТФХ и ФДА. Продукты поликонденсации

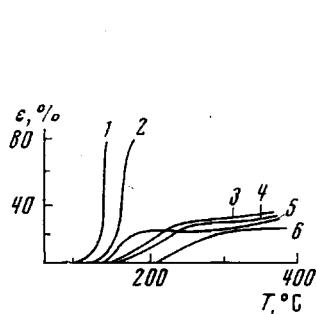


Рис. 2

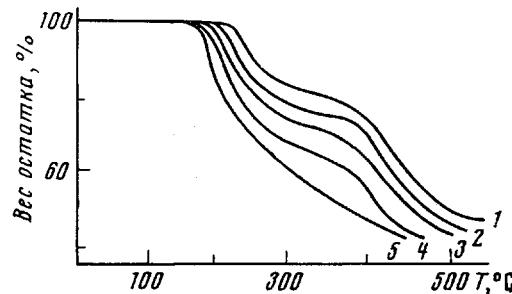


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров на основе: ДФ + *n*-фенилендиамина (1); ТФХ + *n*-фенилендиамина (2); ФФ + диаминодифенилметана (3); ФФ + диаминодифенилоксида (4); ФФ + диаминодифенилового эфира гидрохинона (5) и ФФ + диаминодифенилфлуорена (6)

Рис. 3. Кривые ТГА полимеров на основе ФФ и диаминодифенилового эфира гидрохинона (1), *n*-фенилендиамина (2), бензидина (3); диаминодифенилфлуорена (4) и дианизидина (5)

первичных незамещенных диаминов и хлорциклофосфазенов после размягчения при 150–200° структурируются за счет реакции групп NH и остаточных связей Р—Cl.

По данным динамического ТГА в атмосфере азота (рис. 3) полифосфазенамиды начинают терять в весе при 150–170° (реакция структурирования за счет взаимодействия групп Р—Cl и NH); разложение связей в основных цепях макромолекул происходит при 360–370°, при этом вес остатка при 600° составляет 40–50%. Характерным свойством этих полимеров является их самозатухаемость после вынесения из пламени. При длительном хранении на воздухе полифосфазенамиды, по данным ИК-спектров, не обнаруживают никаких изменений.

Исходные вещества. ГХФ получен по известному способу [6], очищен перекристаллизацией из гептана и возгонкой в вакууме; т. пл. 113°. ТФХ получали по методу [7] и очищали хроматографически на силикагеле; т. пл. 68°. Тетрафеноксидихлорциклотрифосфазотриен получали по [7], очищали хроматографически и перекристаллизовывали из гексана; т. пл. 75,5°. Тетрабутоксидихлорциклотрифосфазотриен синтезирован по методике [7], очищен хроматографически; $n_D^{25} 1,4685$, чистому его контролировали при помощи спектров ЯМР-Р³¹. ФФ получен по методике [7], очищен многократной перекристаллизацией из пентана; т. пл. 50°. ДФ синтезирован по методу [8], очищен возгонкой в вакууме от исходного ГХФ и многократно перекристаллизован из гептана; т. пл. 95,5°. Ароматические диамины очищали перекристаллизацией и некоторые возгонкой в высоком вакууме; их константы соответствовали литературным.

Синтез полимеров. Поликонденсация диаминов с ФФ (типовой опыт). К перемешиваемому раствору 4,055 г ФФ (0,01 моля) в 40 мл безводного диоксана прибавляли раствор 0,01 моля диамина и 3,5 мл триэтиламина (или эквивалентное количество трибутиламина) в 40 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивали 1 час. при комнатной температуре, а затем при 85–90° – 6–10 час. в зависимости от природы исходного диамина. После охлаждения реакционной массы осадок отфильтровывали, промывали диоксаном и фильтрат медленно при перемешивании выливали в 300 мл петролейного эфира или бензола. Выпавший полимер кипятили с бензolem, высушивали и получали белые или слегка окрашенные порошки;

выход 70–90%. Поликонденсацию с другими хлорциклофосфазенами проводили аналогично.

Кинетику поликонденсации исследовали потенциометрическим титрованием несвязанного третичного амина в пробах реакционной смеси 0,05 н. спиртовым раствором HCl.

Термомеханические кривые сняты на приборе с постоянно приложенной нагрузкой 1 кг/см² при повышении температуры со скоростью 100 град/час. Термогравиметрический анализ проведен на дериватографе в атмосфере азота при скорости нагревания 4,5 град/мин.

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

Поступила в редакцию
20 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Bilbo, C. M. Douglas, H. R. Fetter, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1671, 1968.
 2. Англ. пат. 948186, 1965.
 3. M. Yokoyama, S. Konja, J. Chem. Soc. Japan, 68, 2444, 1965.
 4. J. M. E. Goldsmidt, E. Licht, J. Chem. Soc., A, 1971, 2429.
 5. J. M. E. Goldsmidt, E. Licht, J. Chem. Soc., 1972, 726.
 6. С. М. Жибухин, В. В. Киреев, В. П. Попылин, Г. С. Колесников, Ж. неорган. химии, 15, 1220, 1970.
 7. R. Keat, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1965, 4070.
 8. H. Bode, H. Bach, Ber., B75, 215, 1942.
-