

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1976

УДК 541.64:547.241

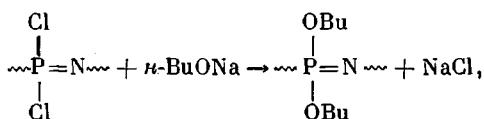
## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИБУТОКСИФОСФАЗЕНОВ

*В. В. Киреев, Т. С. Кленова, В. В. Коршак,  
Л. В. Дубровина, В. Г. Сартания, Н. В. Тростенюк,  
О. Г. Фортунатов*

Обработкой полидихлорфосфазена бутилатом натрия в различных условиях синтезированы полидибутоксифосфазены (ПБФ), характеризующиеся широким ММР и значениями коэффициентов  $K$  и  $a$  в уравнении Марка – Куна – Хаувинка соответственно  $1,2 \cdot 10^{-5}$  и  $0,62$  (бензол) и  $1,5 \cdot 10^{-6}$  и  $0,96$  (фенол : тетрахлорэтан = 1 : 3). Гравиметрическим методом исследованы сорбционные свойства ПБФ по отношению к парам воды; в интервале температур 20–35° коэффициент диффузии имеет значения  $(8,8–28,2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ , растворимость  $(0,35–1,05) \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^2 \cdot \text{тор}$ , постоянная проницаемости  $(0,31–2,96) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{мм}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см}$  рт. ст. и энергия активации диффузии – 13 ккал/моль.

В связи с необходимостью создания новых типов эластомеров в последние годы значительно повысился интерес к полидиорганофосфазенам, основным методом получения которых является замещение атомов хлора в полидихлорфосфазене на различные органические радикалы [1–3]. Однако закономерности этой реакции к настоящему времени исследованы мало.

Цель данной работы — синтез полидибутоксифосфазенов (ПБФ) по схеме



нахождение оптимальных условий достижения максимальной степени замещения атомов хлора на алcoxигруппы, исследование ММР и других свойств образующихся полимеров.

Как видно из табл. 1, наиболее полное и быстрое замещение достигается в среде ТГФ; в этом же растворителе наблюдаются и максимальные значения характеристической вязкости. Данные результаты можно объяснить высокой сольватирующей способностью ТГФ по отношению к металлу в алкоголе и отсутствием побочных превращений с участием этого растворителя.

Синтезированные ПБФ представляют собой светло-коричневые вязкие вещества, растворимые практически во всех растворителях органического типа; ПБФ очищали переосаждением из абсолютного этанола водой. Несмотря на то, что при комнатной температуре ПБФ находятся в вязкотекучем состоянии, они имеют сравнительно высокие для гибкоцепных полимеров значения характеристической вязкости.

Состав ПБФ довольно хорошо совпадает с вычисленным для элементарного звена предполагаемого строения; ИК-спектры содержат полосы валентных колебаний связей C–H ( $2800–3000 \text{ см}^{-1}$ ), P–O–C (950–1100 и  $1200 \text{ см}^{-1}$ ) и P=N линейная ( $1300 \text{ см}^{-1}$ ), причем «размытый» характер

Таблица 1

Условия получения, выход и  $[\eta]$  ПБФ

Мольное соотношение $C_4H_9ONa : PNCl_2$	Растворитель *	T, °C	Время, сутки	Выход полимера, %	$[\eta], dl/g$ (бензол, 25°)
2,2	ТГФ	20	1	95	0,43
		64	3		
2,2	Диоксан	20	1	95	0,20
2,5	н-Бутанол	20	1	93	0,15
2,3	Диоксан — бутанол	20 100	1 8	95	0,18
2,2	ТГФ — бутанол	20 64	1 3	90	0,32

\* В случае использования двух растворителей первый применяли для растворения полидихлорфосфазена, второй — бутилата натрия, концентрация исходных реагентов — по 5 вес.%.

последней полосы свидетельствует о широком наборе полимергомологов. ИК-спектры ПБФ практически не содержат поглощения в области валентных колебаний связи Р—Cl ( $600$ — $650 cm^{-1}$ ), что подтверждает полноту реакции замещения.

С целью определения параметров  $K$  и  $a$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка и установления характера ММР было проведено фракционирование ПБФ из раствора в абсолютном этаноле водой (табл. 2). ИК-спектры

Таблица 2

Фракционирование полидибутоксифосфазена  
( $[\eta]$  исходного полимера  $0,43 dl/g$  (бензол, 25°))

Весовая доля фракции, %	$[\eta], dl/g$ (при 25°)		$M \cdot 10^{-3}$ (свето-рассеянием)
	в бензole	в смеси фенол : тетрахлорэтан (3:1)	
6	—	1,75	2660 *
6	0,53	1,00	1268
20	0,32	0,20	750
50	0,20	0,09	311
9	0,12	0,08	142
8	0,05	—	30 **

\* Вычислен по формуле  $[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-6} M^{0,96}$ .

\*\* Осмотически в бензole.

и состав фракций были идентичны, что подтверждает фракционирование по молекулярной массе. Первые, наиболее высокомолекулярные фракции, после высыждения уже не растворялись в бензole и этаноле, хотя и сильно в них набухали. Однако эти фракции были растворимы в смеси тетрахлорэтан — фенол (3:1), что свидетельствовало об отсутствии в них гель-фракций и высокой молекулярной массы.

Из логарифмической зависимости  $[\eta]$  от  $M$  были найдены значения констант  $K$  и  $a$  в уравнении  $[\eta] = K/M^a$ : в бензole при  $25^\circ$   $[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-5} M^{0,62}$ ; в смеси тетрахлорэтан — фенол (3:1)  $[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-6} M^{0,96}$ . Судя по значениям величин  $K$  и  $a$ , смесь тетрахлорэтан — фенол является термодинамически более хорошим растворителем для ПБФ.

Широкое ММР синтезированных нами ПБФ (табл. 2) согласуется с литературными данными для других типов полидиорганоксифосфазенов

[4, 5] и обусловлено, по нашему мнению, широким ММР исходного полидихлорфосфазена. Наличие в ПБФ фракций с молекулярной массой до нескольких миллионов свидетельствует об отсутствии или очень незначительной доле деструкционных процессов при замещении атомов хлора на бутоксигруппы. Необходимо отметить, что основную долю ПБФ составляют фракции с  $M = (3-8) \cdot 10^6$ .

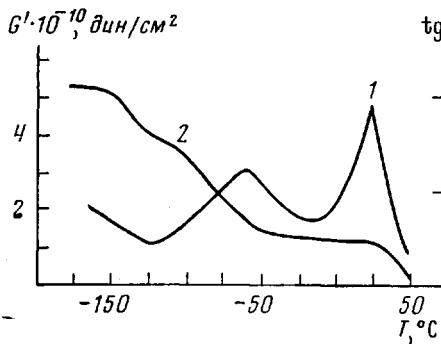


Рис. 1

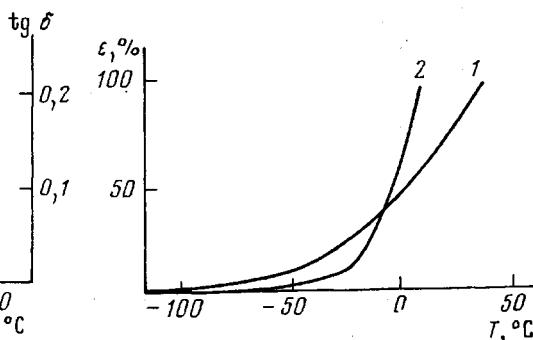


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (1) и динамического модуля (2)

Рис. 2. Термомеханические кривые ПБФ:

1 — исходный полимер с  $[\eta] = 0,23 \text{ дL/g}$ ; 2 — фракция с  $[\eta] = 0,20 \text{ дL/g}$  (бензол, 25°)

Высокую полидисперсность ПБФ подтверждают результаты динамических механических (рис. 1) и термомеханических (рис. 2) испытаний. Первый релаксационный максимум на кривой температурной зависимости  $\text{tg } \delta$  соответствует интервалу стеклования, что было подтверждено результатами микрокалориметрических измерений. Значительный по величине интервал стеклования вызван наличием в исходном нефракционированном образце ПБФ низкомолекулярных линейных и циклических бутоксифосфазенов, образующихся при алкоголизе соответствующих хлоридов, присутствовавших в полидихлорфосфазене.

Именно появлению кинетической подвижности молекул низкомолекулярных гомологов при температуре более низкой, чем температура стеклования  $T_c$  высокомолекулярных фракций, и обязан «размытый» характер интервала стеклования. Это предположение согласуется с термомеханическими кривыми (рис. 2): нефракционированный полидибутоксифосфазен обнаруживает начало деформации  $\sim -100^\circ$  вследствие появления подвижности молекул олигомеров, выполняющих в данном случае роль пластификатора, который понижает температуру стеклования. Фракция полимера, освобожденная от олигомеров, имеет  $T_c = -60^\circ$ , что близко к найденному из динамических механических испытаний значению. Как видно, по своим физико-механическим свойствам ПБФ близок к полидиорганосилоксанам, что подтверждает и изучение сорбционных характеристик первого по отношению к парам воды. Результаты исследования равновесной сорбции паров воды ПБФ в интервале 20—35° показали, что изотермы сорбции (рис. 3) имеют аномальный характер с протеканием процесса по закону случая при 20° и появлением S-образного характера изотерм при повышении температуры. При этом величина равновесной сорбции воды полимером возрастает с увеличением температуры в интервале активности паров воды  $p/p_0 = 0,1—0,5$ . С дальнейшим увеличением активности паров воды значения равновесной концентрации сорбата в полимерной матрице укладываются на одну кривую для всех исследованных температур. Темплота смешения, рассчитанная согласно [6], равна нулю, что является характерным для атермических систем.

Возникновение S-образного участка на изотермах сорбции обусловлено, очевидно, тем, что при низких концентрациях сорбата его молекулы закрепляются преимущественно на активных центрах, в качестве которых могут выступать бутоксигруппы и связи Р=Н, становящиеся более доступными для сорбата с повышением температуры и увеличением подвижности полимерных цепей. Как указано в работе [6], сорбция молекул воды,

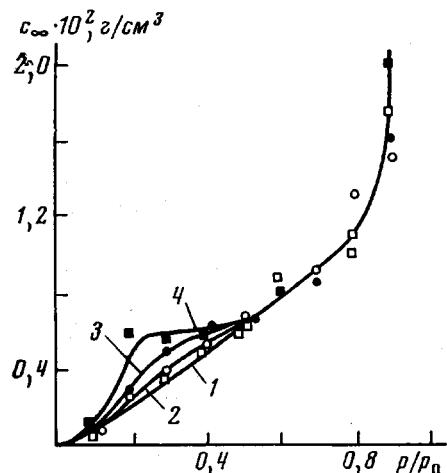


Рис. 3

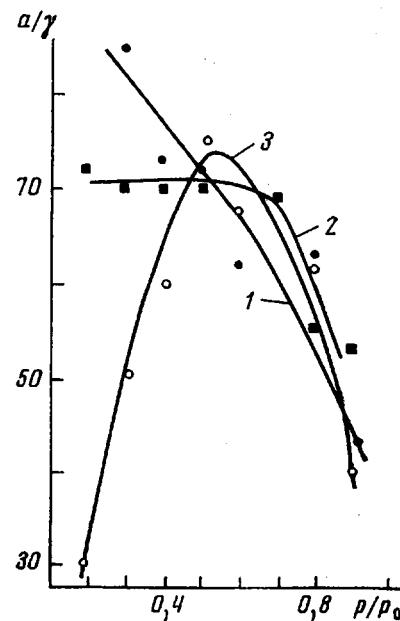


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды ПБФ: 1—20, 2—25, 3—30, 4—35°  
Рис. 4. Зависимость коэффициента активности паров воды от их активности: 1—20, 2—25, 3—35°

сопряженная с их агрегированием, может происходить с нулевым тепловым эффектом. Вероятность агрегирования молекул воды в ПБФ мы оценивали с помощью соотношения Цимма — Ландберга [7] по зависимости коэффициента активности паров воды от их активности (рис. 4).

Таблица 3

Сорбционные свойства ПБФ по отношению к парам воды

$T, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$	$S \cdot 10^3, \text{г/см}^3 \cdot \text{тор}$	$P \cdot 10^7, \text{см}^3 \cdot \text{мм}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см}$ рт. ст.
20	8,8	0,35	0,308
25	11,0	0,55	0,65
30	23,0	0,70	1,61
35	28,2	1,05	2,96

\*  $P$  — постоянная проницаемости.

Согласно полученным данным, сорбция паров воды ПБФ сопровождается их агрегированием для всех значений активности паров воды при 20° и, начиная с  $p/p_0=0,3$  и 0,5, для 25 и 35° соответственно. При этом растворимость влаги  $S$  в полимерной матрице также возрастает (рис. 5).

Изучение зависимости коэффициента диффузии воды  $D$  в ПБФ от равновесной концентрации влаги показало (рис. 6, а), что коэффициент диф-

Фузии экспоненциально понижается с ее увеличением для всех исследованных температур, что также может быть обусловлено процессом агрегирования влаги в ПБФ. Энергия активации диффузии, рассчитанная из температурной зависимости коэффициента диффузии, экстраполированного к нулевой концентрации влаги (рис. 6, б), равна 13 ккал/моль. Результаты исследования сорбционных свойств ПБФ по отношению к парам воды сведены в табл. 3.

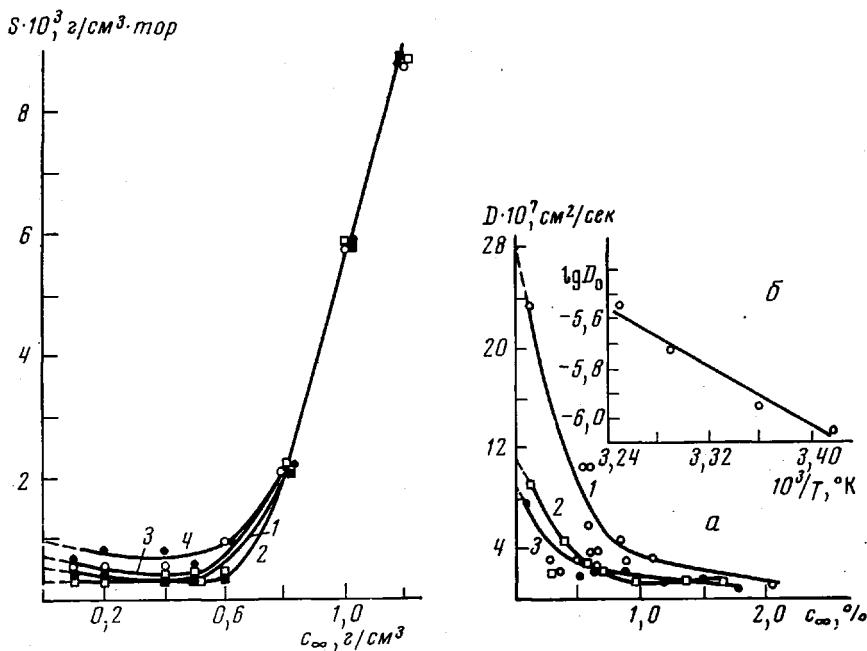


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость коэффициента растворимости воды в ПБФ от ее равновесной концентрации: 1-20, 2-25, 3-30, 4-35°

Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии паров воды от равновесной концентрации их в ПБФ: 1 - 35, 2 - 25, 3 - 20° (а) и от температуры (б)

Полидихлорfosфазен получали полимеризацией гексахлорциклогексофосфотриена в запаянных стеклянных ампулах при 270° в течение 8 час. и использовали для дальнейших превращений без дополнительной очистки.

Алкоголиз полидихлорfosфазена проводили бутилатом натрия в условиях, приведенных в табл. 1. После завершения реакции отгоняли растворитель, остаток экстрагировали гептаном, раствор промывали водой, сушили сульфатом натрия и отгоняли гептан.

Фракционирование осуществляли постепенным добавлением воды к раствору ПБФ в абсолютном этаноле.

Молекулярные массы измеряли методом светорассеяния на приборе «Sofica», инкремент показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре.

Динамические механические свойства исследовали на обратном крутильном маятнике [8] при частоте 1 гц и скорости нагревания 1 град/мин. Термомеханические испытания проведены на приборе с постоянной приложенной нагрузкой 0,5 кГ/см<sup>2</sup> при скорости нагревания 100 град/час.

Исследование сорбционных свойств ПБФ проводили на вакуумной установке, выполненной по методу гравиметрических весов Мак-Бена; кварцевая спираль имела чувствительность 1,11 мг/мм. Удлинение спирали измеряли с помощью катетометра КМ-6. В качестве образца использовали пленку ПБФ, полученную поливом из раствора в бензole; размер пленки 10×50 мм, толщина 0,319 мм. Пленку предварительно высушивали в вакууме до постоянного веса и отжигали при 35° 8 час. Изучение кинетики сорбции водяных паров проводили интегрально-интервальным методом при постоянных ( $\pm 0,05$ ) температурах генератора и образца, соотношение

которых обеспечивало заданную активность водяных паров от 0,1 до 0,9. По величине равновесной сорбции находили коэффициент растворимости воды в ПБФ, а по кинетике сорбции — коэффициент диффузии.

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

Поступила в редакцию  
11 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Успехи химии, 38, 1504, 1969.
2. Navy Res., 25, 22, 1972; РЖХим. 1972, 24C456.
3. S. H. Rose, K. A. Reynard, Polymer Preprints, 13, 778, 1972.
4. R. E. Singler, G. L. Hagnauer, Army Res. Develop. News Magazine, 1973, № 1–2, 20.
5. R. E. Singler, G. L. Hagnauer, N. S. Schneider, B. L. Laliberte, R. E. Sacher, R. W. Matton, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 433, 1974.
6. R. Wellons, V. Stannett, J. Polymer Sci. 4, A-1, 593, 1966; J. Appl. Polymer Sci., 12, 527, 1968.
7. R. N. Zimm, L. L. Lundberg, J. Phys. Chem., 60, 425, 1956.
8. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.