

было установлено, что из декстрана в этих условиях удается полностью удалить сульфат-ионы и изопропилсерную кислоту. Для характеристики состава синтезированных сульфатов определяли содержание серы по методу [8].

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
14 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Скокова, М. И. Родионова, Г. И. Лапшина, К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, П. В. Козлов, З. А. Роговин, *Высокомолек. соед.*, **A17**, 387, 1975.
2. В. П. Киселев, И. Ю. Царевская, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, *Высокомолек. соед.*, **A18**, 234, 1976.
3. А. Д. Вирник, К. П. Хомяков, И. Ф. Скокова, *Успехи химии*, **44**, 1279, 1975.
4. Э. Л. Аким, Л. П. Перепечкин, Л. А. Миценгендлер, *Ж. прикл. химии*, **42**, 2113, 1967.
5. В. Я. Черняк, Т. В. Полушина, *Медицинская пром-сть СССР*, 1961, № 8, 39.
6. Контроль производства химических волокон, *«Химия»*, 1967, стр. 226.
7. Е. Берль-Лунге, *Химико-технические методы исследования*, ОНТИ т. 1, 1937, вып. 2, стр. 133.
8. К. Ф. Новикова, Н. Н. Басаргин, *Ж. аналит. химии*, **16**, 348, 1961.

УДК 541.64 : 547.419.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЕГО С ОРГАНОКСИСИЛАНАМИ

С. Г. Федоров, Г. С. Гольдин, Г. С. Никитина

Известно, что полимеризация гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) без катализаторов осуществляется при температурах 250—300° [1]. Нами было найдено, что при взаимодействии ГХФ с органохлорсиланами при мольном соотношении реагентов 1 : 6 и в присутствии каталитических количеств полифосфорной кислоты (ПФК) и пиридина раскрытие фосфазенового цикла и образование олигомеров происходит при 140—180° [2].

В настоящей работе изучали влияние соотношения органохлорсилана и ГХФ на процесс полимеризации в присутствии вышеуказанного катализатора. Специально поставленными опытами было установлено, что полимеризация ГХФ в присутствии только полифосфорной кислоты и пиридина не происходит.

Реакцию проводили путем нагревания смеси ГХФ, фенокситриметилсилана (ФС) и каталитических количеств пиридина и полифосфорной кислоты в атмосфере азота. За ходом реакции следили по количеству выделившегося триметилхлорсилана, а также путем отбора проб во время реакции и анализа их методом ГЖХ. Результаты опытов приведены в таблице.

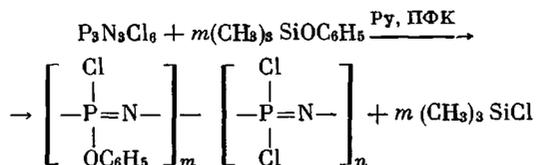
Судя по количеству выделившегося триметилхлорсилана, в реакцию вступает 70—80% фенокситриметилсилана, однако ГХФ реагирует почти полностью, за исключением реакции, где мольное соотношение ГХФ : ФС = 1 : 0,1. В этом случае ~ 40% ГХФ в реакцию не вступает.

При мольном соотношении ГХФ : ФС = 1 : 3 образуется вязкая жидкость, а при соотношении 1 : 2 — смолообразный продукт; молекулярная масса полученных соединений 800 и 1100 соответственно. Интересно, что при меньшем количестве ФС получают каучукоподобные продукты, нерастворимые в обычных органических растворителях, набухающие в бензоле и ТГФ. Хроматограмма проб реакционной смеси, взятых по ходу реакции, показывает, что частично-замещенные циклотрифосфазены образуются в незначительном количестве, а в случае октафторпентокситриметил-

Взаимодействие ГХФ с органохлорсиланами

Органохлорсилан	Мольное соотношение ГХФ: органохлорсилан, моли	Время реакции, часы	Степень превращения ГХФ, %	Найдено в продуктах реакции, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
C ₆ H ₅ OSi(CH ₃) ₃	1 : 3	1	100	40,18	3,21	8,02	41,40	2,85	8,00
»	1 : 2	1	100	30,55	2,60	8,38	31,10	2,16	9,07
»	1 : 1	1	99,7	19,63	1,87	10,19	17,75	1,23	10,30
»	1 : 0,5	1	98,6	—	—	11,61	—	—	11,14
»	1 : 0,1	6	63,0	—	—	11,95	—	—	11,87
HCF ₂ (CF ₂) ₄ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	1 : 1	4	95,0	—	—	7,28	—	—	7,72
C ₈ H ₁₇ OSi(CH ₃) ₃	1 : 1	4	91,0	—	—	9,03	—	—	9,50

силана они отсутствуют. Таким образом, уже небольшое количество органохлорсилана вызывает раскрытие фосфазенового цикла и, если в реакцию вводится не более 1 моля ФС на моль ГХФ, образуются полимерные соединения.



Увеличение доли ФС в реакционной смеси, вероятно, вызывает обрыв цепи в результате образования групп РОС₆H₅; при этом получают только олигомерные соединения [2].

В ИК-спектрах полученных соединений имеется очень широкая полоса поглощения 1320—1200 см⁻¹, что подтверждает образование полимера. Полосы 1600 и 1500 см⁻¹ относятся к феноксигруппе.

Температуры стеклования полученных полимеров, найденные из термомеханических кривых, составляют —40 — —20°. Полимеры не плавятся, разлагаясь выше 300°, и по-видимому, представляют собой шитые структуры.

Аналогичные каучукоподобные полимеры были получены в случае октафторпентокситриметилсилана и октокситриметилсилана при мольном соотношении ГХФ : органохлорсилан = 1 : 1.

Исходные органохлорсиланы получали нагреванием смеси гексаметилдисилазана и спирта или фенола. Свойства полученных соединений совпадают с литературными [2, 3]. Гексахлорциклотрифосфазен дважды перекристаллизовывали из петролейного эфира, т. пл. 112°.

Синтез полифосфазенов. Смесь 6,96 г (0,02 моля) ГХФ, 3,32 г (0,02 моля) триметилфеноксисилана, 0,1 г ПФК и 0,1 г пиридина нагревали на масляной бане в токе азота при 170° в течение 1 часа. Выделяющийся триметилхлорсилан улавливали в ловушке, охлаждаемой до 0°. К концу реакции ГХФ в реакционной смеси исчерпывался. Образовавшийся каучукоподобный продукт промывали последовательно петролейным эфиром и бензолом, затем выдерживали в вакууме (1 тор) при 100° в течение 4 час.

Аналогично проводили реакцию с другими органохлорсиланами и при других соотношениях реагентов.

Поступила в редакцию
14 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Allcock, Phosphorus nitrogen compounds, New York — London, 1972, p. 303.
2. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, Г. С. Никитина, С. Ф. Запужалова, Высокомолек. соед., Б17, 344, 1975.
3. S. H. Langer, S. Connell, J. Wender, J. Organ. Chem., 23, 50, 1958.