

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1978

УДК 541.64:547.241

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ХЛОРА В ПОЛИХЛОРФОСФАЗЕНЕ ТРИФТОРЭТАНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРИЭТИЛАМИНА

*Виноградова С. В., Турд. Р., Коршак В. В.,
Гильман Л. М., Казарова Н. Н.*

Исследована реакция полимераналогичных превращений полихлорфосфазена с 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии триэтиламина в среде ТГФ. Показано, что при этом наряду с замещением атомов хлора в полихлорфосфазене на трифторметоксигруппы может иметь место побочное взаимодействие полихлорфосфазена с триэтиламином, приводящее к образованию разнозвездного полимера. Введение хлористого лития в реакционную среду способствует более глубокому протеканию процесса замещения и образованию гидролитически устойчивого полиорганофосфазена.

Ряд специфических свойств, присущих полифтораллоксифосфазенам, — гибкость и эластичность при низких температурах, устойчивость к топливам и маслам, гидрофобность и другие в сочетании с негорючестью определяют несомненный интерес к этим полимерам [1].

Синтез полифтораллоксифосфазенов осуществляют замещением атомов хлора в полихлорфосфазене на фтораллоксигруппы, используя для этой цели алкоголяты Na, K, Li [2, 3].

Вместе с тем, судя по некоторым патентам [4, 5], замещение атомов хлора на феноксигруппы происходит так же и в мягких условиях — при конденсации полихлорфосфазена с фенолом в присутствии третичных аминов. Учитывая это, представлялось целесообразным выяснить возможности проведения реакции полимераналогичных превращений полихлорфосфазена с фторированными спиртами в присутствии третичных аминов с целью ее использования для синтеза полифтораллоксифосфазенов.

Исследование проводили на примере замещения атомов хлора полихлорфосфазена 2,2,2-трифторэтанолом в присутствии триэтиламина в среде ТГФ. Хорошая растворимость исходных и конечных продуктов полимераналогичных превращений в ТГФ обеспечивала проведение процесса замещения в гомогенных условиях.

Исходные вещества. Полихлорфосфазен получали полимеризацией гексахлорциклофосфазена (перекристаллизованного из гептана с Al_2O_3 и дважды перегнанного при пониженном давлении в атмосфере аргона; т. кип. $130^\circ/14 \text{ tor}$; т. пл. $112,5-113^\circ$, что соответствует литературным данным [6]) в ампулах из стекла «Пирекс» с остаточным давлением 10^{-2} tor при 300° в течение 40—45 мин. Полученный полимеризат переосаждали из 25%-ного раствора в бензole петролейным эфиром, после чего выпавший в осадок каучукоподобный полимер отделяли от раствора, растворяли в ТГФ и до проведения процесса замещения хранили в атмосфере аргона при -15° . При этом изменения приведенной вязкости 0,5%-ного раствора полихлорфосфазена в ТГФ не наблюдалось в течение 1 месяца. Выход полимера ~50% от теоретич.; нерастворимая часть отсутствует.

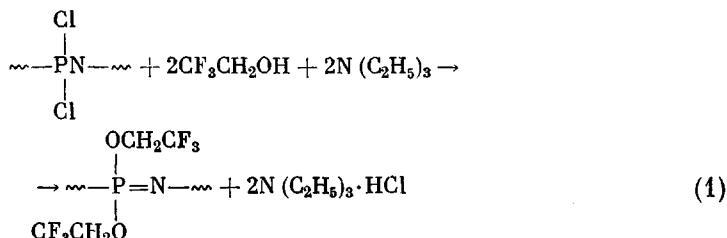
2,2,2-Трифторэтанол перегоняли над алкоголятом натрия в токе аргона при атмосферном давлении; т. кип. 74° ($73,75^\circ/760 \text{ tor}$ [7]); содержание воды по Фишеру 0,045%.

Триэтиламин очищали обработкой хлористым бензоилом с последующей перегонкой над натрием [8]; т. кип. 89,5°; содержание воды по Фишеру 0,01%.

ТГФ очищали обработкой KOH с последующей перегонкой над натрием; т. кип. 65,7° (66°/751 torr [9]); содержание воды по Фишеру 0,013%.

Замещение атомов хлора в полихлорфосфазене на трифторэтоксигруппы проводили в 3%-ном растворе полихлорфосфазена в ТГФ, к которому при заданной температуре добавляли 2 моля 2,2,2-трифторэтанола и 2 моля триэтиламина из расчета на атом хлора в повторяющемся звене полимера. Процесс проводили в атмосфере аргона при перемешивании. По окончании замещения раствор полимера отфильтровывали от солянокислого триэтиламина, после чего полимер осаждали ледяной водой, промывали до нейтральной реакции и сушили над P_2O_5 в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

При проведении процесса замещения атомов хлора в полихлорфосфазене на трифторэтоксигруппы в присутствии триэтиламина



наблюдалось образование солянокислого триэтиламина и выпадение его из раствора. Это обстоятельство наглядно свидетельствует о взаимодействии полихлорфосфазена с трифторэтанолом в присутствии триэтиламина.

Контрольным опытом нами было установлено, что солянокислый триэтиламин при комнатной температуре практически нерастворим в ТГФ (растворимость всего 0,07 г/л), что открывает возможность сравнительно быстрого и удобного контроля за протеканием процесса замещения по его количеству.

Взаимодействие полихлорфосфазена с триэтиламином имеет место уже ниже 0°, однако с ростом температуры скорость реакции значительно увеличивается, что видно из приведенных ниже данных (η_{sp} исходного полихлорфосфазена 2,3 дл/г, время реакции 5 час.).

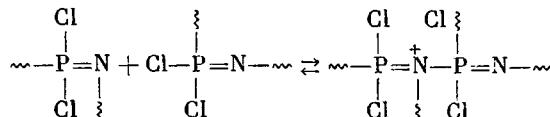
Температура, °С	-5	22	60
Степень замещения (по $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$), %	13	21	65

Приведенная на рис. 1 зависимость выхода солянокислого триэтиламина от времени реакции при 60° указывает на предельный характер процесса при степени замещения атомов хлора на трифторэтоксигруппы ~85%.

Полимер, полученный при 60° и продолжительности процесса 100 час., непосредственно после синтеза растворим в ацетоне, трифторэтаноле и ТГФ ($\eta_{sp}=0,55$ дл/г), но при хранении на воздухе быстро теряет растворимость. Наблюдаемое при этом образование HCl свидетельствует о его гидролитической неустойчивости.

Предельный характер процесса при степени замещения, значительно превышающей 50%, нельзя объяснить ни понижением реакционной способности второго атома хлора после замещения первого, ни возрастанием пространственных затруднений за счет объемистой трифторэтоксигруппы. Можно предположить, что этот эффект обусловлен свойствами макромолекул полифосфазена в растворе. В частности, в литературе выдвигалось предположение о возможности существования в растворе ассоциатов между макромолекулами полифосфазенов. Однако причины агрегации макромолекул при этом либо не обсуждаются [10], либо связываются с наличием в цепи небольшого количества дефектных звеньев, образующих водородные связи [11].

Нам представляется возможным существование в растворах полифосфазенов ассоциатов другого типа. Действительно, если полихлорфосфазен рассматривать не только как нуклеофил, но и по аналогии с гексахлорциклотрифосфазеном как основание [12], то его макромолекулы одновременно являются полимерными кислотами и полимерными основаниями. Мы полагаем, что такой подход к полихлорфосфазену и позволяет предположить возможность образования между его макромолекулами ассоциатов-комплексов аммониевого типа



Устойчивость комплекса при этом будет зависеть не только от силы кислоты и основания, но в значительной степени также и от количества функциональных групп. Так, благодаря большому количеству функциональных групп в полихлорфосфазене условия ассоциации его макромолекул могут быть значительно менее жесткими по сравнению с низкомолекулярным аналогом — гексахлорциклотрифосфазеном.

При изучении зависимости $\eta_{\text{пр}}$ раствора полихлорфосфазена различной молекулярной массы в ТГФ и бензole от концентрации (рис. 2) оказалось, что она проходит через минимум. Нам представляется, что этот эффект можно объяснить наличием в макромолекулах полихлорфосфазена настолько большого числа полиионов и соответственно противоионов, что только при достаточно большом разбавлении проявляется влияние электролитного характера ассоциатов на зависимость $\eta_{\text{пр}}=f(c)$. Следует отметить, что в процессе установления данной зависимости полихлорфосфазен не претерпевает каких-либо побочных превращений, о чем свидетельствует хорошее совпадение значений приведенной вязкости непосредственно приготовленного раствора и полученного при разбавлении в вискозиметре (в течение 1 дня) во всем исследованном интервале концентраций.

Полагая, что агрегация макромолекул полихлорфосфазена в реакционном растворе может оказать неблагоприятное влияние на протекание процесса замещения, мы поставили перед собой задачу разрушить ассоциаты. С этой целью к раствору полихлорфосфазена в ТГФ был добавлен безводный LiCl. Действительно, если высказанное выше предположение верно, и при ассоциации макромолекул полихлорфосфазена образуются полиионы, то можно ожидать, что увеличение концентрации противоионов в реакционной среде за счет LiCl приведет не только к сокращению полиионов, но и к разрушению ассоциатов.

Однако введение даже небольших количеств (0,1 вес. %) LiCl в раствор полихлорфосфазена в ТГФ в интервале температур 0–60° приводит к «высыпанию» полимера из раствора. Осаджения полимера удалось избежать только путем введения LiCl уже непосредственно в сферу реакции, после добавления трифторметана и триэтиламина к раствору полихлорфосфазена. Это обстоятельство позволило проводить процесс замещения атомов хлора в полихлорфосфазене в присутствии LiCl в гомогенных условиях.

В результате обработки 3%-ного раствора полихлорфосфазена 2 молями трифторметана и соответственно триэтиламина в расчете на 1 атом

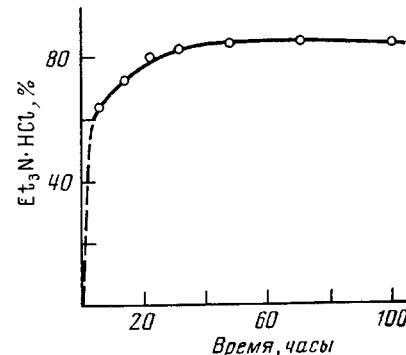


Рис. 1. Зависимость выхода солянокислого триэтиламина от продолжительности процесса при 60°

хлора в повторяющемся звене полимера в присутствии 1% LiCl от веса растворителя в течение 15 час. при 60° и 70 час. при комнатной температуре нами был получен гидролитически значительно более устойчивый поли-*bis*-трифторэтилоксифосфазен по сравнению с полимером, синтез которого проводили в аналогичных условиях, но без LiCl. Так, полиорганофосфазен, полученный в присутствии LiCl, при хранении в течение 1 года на воздухе сохраняет хорошую растворимость в ацетоне, ТГФ и трифторэта-

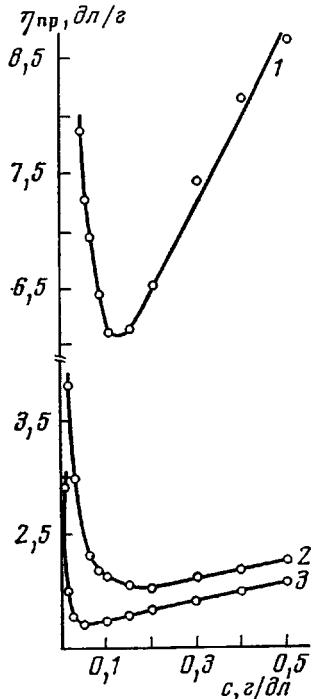


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости раствора полихлорфосфазена различной молекулярной массы от концентрации:

1 — образец I в ТГФ; 2 — образец II в ТГФ;
3 — образец II в бензоле

Рис. 3. Термомеханические кривые полихлорфосфазена:

1 — синтезирован в присутствии триэтиламина и LiCl ($\eta_{\text{пр}}=0,96 \text{ дл/г}$); 2 — получен замещением атомов хлора в полихлорфосфазене алкоголятом натрия ($\eta_{\text{пр}}=1,02 \text{ дл/г}$)

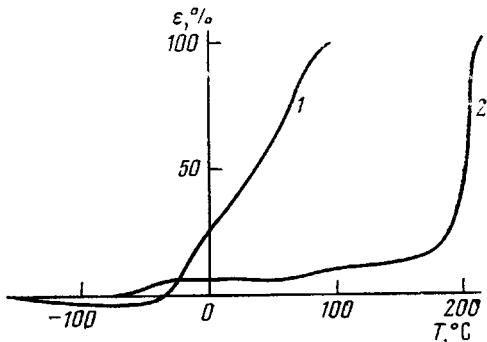


Рис. 3

поле, при этом не наблюдается образования низкомолекулярного продукта гидролиза — HCl.

По данным элементного анализа гидролитически устойчивый полиорганофосфазен, синтезированный в присутствии LiCl (таблица), содержит ~3 вес.% незамещенных атомов хлора, что в пересчете на степень замещения трифторэтилоксигруппами составляет ~90%. Что же касается содержания остальных элементов, то оно не соответствует значениям, рассчитанным для такой степени замещения.

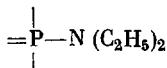
Элементный состав полихлорфосфазена с 90%-ной степенью замещения

Элемент	Содержание, %		Элемент	Содержание, %	
	вычислено	найдено		вычислено	найдено
Cl	3,08	2,93; 3,06	N	6,08	6,98; 7,02
C	18,80	22,97; 22,82	P	13,50	13,10; 13,09
H	1,57	3,09; 2,97	F	44,60	38,00; 38,16

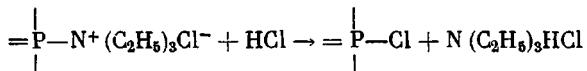
При сравнении термомеханической кривой этого полиорганофосфазена с кривой полихлорфосфазена, полученного практическим количественным замещением атомов хлора алкоголятом Na (рис. 3), видно существенное различие между этими полимерами. Отсутствие высокоэла-

стической области на кривой полиорганифосфазена, синтезированного в присутствии триэтиламина и LiCl (рис. 3, кривая 1), не может быть следствием содержания в полимере ~3 вес.% незамещенных атомов хлора, так как полихлорфосфазен в интервале $-30 - +300^\circ$ обладает эластомерными свойствами [1].

Наблюдаемое несоответствие элементного состава и заметное различие в термомеханических свойствах позволили нам предположить, что взаимодействие полихлорфосфазена с трифторметанолом в присутствии триэтиламина не ограничивается схемой (1), а оказывается более сложным. Поскольку подобное не имеет места при взаимодействии полихлорфосфазена с алкоголятом трифторметанола, естественно допустить, что триэтиламин является не только акцептором HCl. Можно полагать, что триэтиламин с полихлорфосфазеном может образовывать полимерную соль или комплекс аммониевого типа, а также выступать в качестве аминирующего агента, приводя к образованию разнозвездного полимера с фрагментами в цепи.

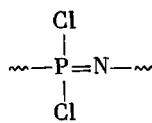


Комплекс аммониевого типа, в котором фрагменты полихлорфосфазена играют роль нуклеофилла, несомненно, можно разрушить более сильной кислотой, чем полихлорфосфазен. Так, при обработке газообразным HCl раствора полимера, содержащего в цепи такой комплекс, можно ожидать вытеснения полимера и образования солянокислого триэтиламина согласно схеме

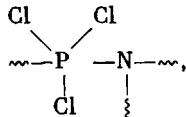


И действительно, при обработке хлористым водородом 5%-ного раствора в ТГФ 1 г полиорганифосфазена, полученного в присутствии триэтиламина и LiCl, наблюдалось выпадение 0,03 г солянокислого триэтиламина. Осажденный из раствора после такой обработки полимер теряет свою первоначальную гидролитическую устойчивость, о чем свидетельствует образование HCl при его хранении на воздухе.

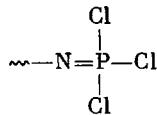
Согласно предложенной Олкоком [1] схеме полимеризации гексахлорциклотрифосфазена, протекающей по ионному механизму, макромолекулы полихлорфосфазена содержат два типа атомов фосфора: «нормальные»



и «дефектные» в точках разветвления



а также концевые группы



По литературным данным [13] продукты взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена, содержащего только «нормальные» атомы фосфора, с третичными аминами, в том числе с триэтиламином, весьма неустойчивы. Это обстоятельство позволяет предположить возможность образова-

ния устойчивых ассоциатов в синтезированном нами в присутствии триэтиламина и LiCl полиорганиофосфазене за счет «дефектных» атомов фосфора.

Следовательно, при достаточно высокой молекулярной массе полиорганиофосфазена (соответственно, небольшом количестве концевых групп), образование ассоциатов с триэтиламином может представить интерес как характеристика степени разветвления данных макромолекул.

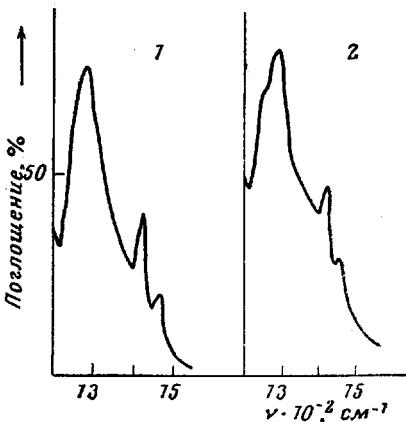


Рис. 4. ИК-спектры поли-бис-трифторэтоксифосфазена:

1 — получен замещением атомов хлора в полихлорфосфазене алкоголятом натрия; 2 — синтезирован в присутствии триэтиламина и LiCl

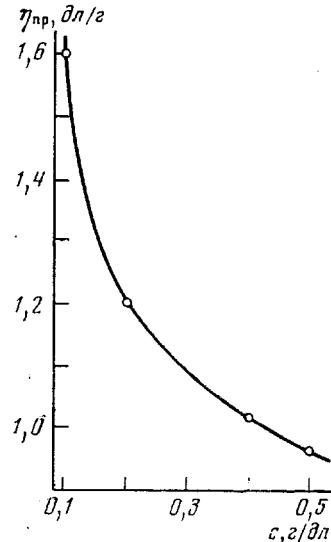
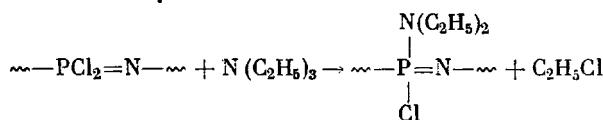


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости раствора поли-бис-трифторэтоксифосфазена в ТГФ от концентрации

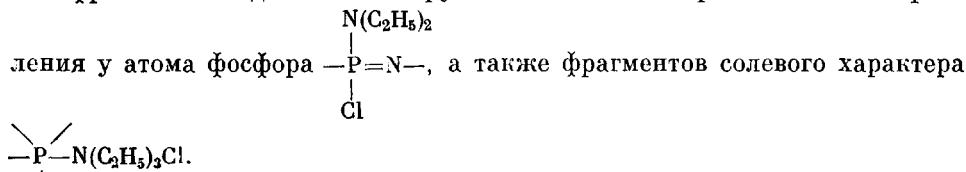
Другим вариантом взаимодействия полихлорфосфазена с триэтиламином по аналогии с реакцией гексахлорциклотрифосфазена и диметиламина [14] представляется расщепление связи C—N амина и образование диэтиламинофосфазеновых фрагментов в полимере и хлористого этила



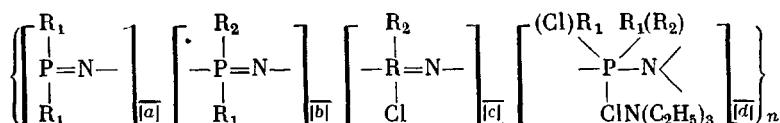
Протекание данного процесса наряду с замещением атомов хлора на трифторэтоксигруппы подтверждают данные ИК-спектроскопии. В ИК-спектре полимера, полученного замещением атомов хлора на трифторэтоксигруппы в присутствии триэтиламина и LiCl, наряду с полосой поглощения в области $1270-1280 \text{ см}^{-1}$, характерной для связи $\text{P}=\text{N}$ с трифторэтоксигруппами у атомов фосфора [2], появляется полоса в области $1250-1260 \text{ см}^{-1}$, характерная для связи $\text{P}=\text{N}$ в диэтиламинофосфазенах [15]; этой полосы нет в спектре полимера, полученного замещением атомов хлора алкоголятом натрия (рис. 4). После обработки полимера газообразным HCl полоса $1250-1260 \text{ см}^{-1}$ в спектре сохраняется.

По данным Олкока с сотр. [1] диэтиламин замещает приблизительно половину атомов хлора в полихлорфосфазене. По мнению авторов при этом образуется полимер негеминального строения, который, несмотря на присутствие большого количества связей P—Cl, оказался необычайно устойчив к влаге воздуха.

Следовательно, повышенная гидролитическая устойчивость синтезированного нами полиорганофосфазена, содержащего в своем составе ~3 вес.% хлора, по-видимому, обусловлена наличием в полимере наряду со звеньями трифторметоксифосфазена $\text{—P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2=\text{N}$ гидролитически устойчивых фрагментов с диэтиламиногруппой и атомом хлора в качестве обрамления



С учетом этого элементарное звено полученного нами полимера в упрощенном виде можно, по-видимому, представить следующим образом:



где $\text{R}_1=\text{OCH}_2\text{CF}_3$; $\text{R}_2=\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Вычисленные из данных элементного анализа значения коэффициентов разнозвенности равны: $a=15$, $b=2$, $c=3$, $d=1$. Рассчитанное на их основе количество триэтиламина в полимере в виде ассоциатов составляет 0,0211 г/г, что хорошо согласуется с экспериментально найденной величиной (0,0218 г/г). Степень разветвления макромолекул исследованного полиорганофосфазена, вычисленная по формуле

$$P_{\text{разв}} = \frac{d}{a+b+c+d} \cdot 100\%,$$

составляет 6,4%.

Поведение синтезированного нами полиорганофосфазена, содержащего ~3 вес.% хлора, в растворе в ТГФ подобно полиэлектролитам во всем исследованном интервале концентраций от 0,1 до 0,5 г/дл (рис. 5).

Таким образом, нами показана возможность проведения процесса замещения атомов хлора в полихлорфосфазене на трифторметоксигруппы в присутствии триэтиламина. Введение LiCl в реакционную среду при этом способствует более глубокому протеканию процесса замещения и образованию гидролитически устойчивого полимера. Установлено, что наряду с протеканием основного процесса в присутствии триэтиламина могут иметь место также побочные реакции между полихлорфосфазеном и триэтиламином, приводящие к образованию разнозвенного полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Олкок, Фосфоразотистые соединения, «Мир», 1976.
2. H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, Inorgan. Chem., 5, 1709, 1966.
3. K. A. Reynard, A. H. Gerber, S. H. Rose, Пат. США 3896058, 1973; РЖХим., 1976, 8С349П.
4. Х. Кавамура, К. Цунэкума, М. Ота, Японск. пат. 48-30160, 1970; РЖХим., 1974, 15С487П.
5. К. Дои, Х. Кавамура, К. Готокума, Японск. пат. 49-37820, 1970; РЖХим., 1975, 17С376П.
6. J. E. White, R. E. Singler, S. A. Leone, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2531, 1975.
7. L. M. Mukherjee, E. Grunwald, J. Phys. Chem., 62, 1311, 1958.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнеев, Высокомолек. соед., A10, 1329, 1968.
9. H. Böhme, W. Schürhoff, Chem. Ber., 84, 28, 1951.

10. D. W. Carlson, E. O'Rourke, J. K. Valaitis, A. G. Altenau, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **14**, 1379, 1976.
 11. G. L. Hagnauer, N. S. Schneider, R. E. Singler, *Polymer Preprints*, **12**, 525, 1971.
 12. D. Feakins, W. A. Last, N. Neemuchwala, R. A. Shaw, *Chem. Ind. (London)*, 1963, 164.
 13. T. П. Зеленева, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ, им. Д. И. Менделеева, 1973.
 14. A. B. Burg, A. P. Caron, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 836, 1959.
 15. S. K. Ray, R. A. Shaw, *Chem. Ind. (London)*, 1959, 53.
-

ON CERTAIN PECULIARITIES OF SUBSTITUTION
OF CHLORINE ATOMS IN POLYCHLOROPHOSPHAZENE
BY TRIFLUOROETHANOL IN THE PRESENCE OF TRIETHYL AMINE

*Vinogradova S. V., Tur D. R., Korshak V. V.,
Giltman L. M., Kazarova N. N.*

Summary

The reaction of polymer-analogous transformations of polychlorophosphazene with 2, 2, 2-trifluoroethanol in the presence of triethyl amine in tetrahydrofuran medium has been investigated. It has been shown, that together with the substitution of chlorine atoms in polychlorophosphazene for trifluoroethoxy groups the side reaction of polychlorophosphazene with triethyl amine can take place that leads to the formation of polymer with different monomeric units. The introduction of lithium chloride into reaction medium promotes the deeper carrying out of substitution process and formation of hydrolytically stable polyorganophosphazene.