

УДК 541.64 : 547.241

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫХ
СВОЙСТВ ПОЛИОКСИАРИЛЕНОКСИФОСФАЗЕНОВ

*Киреев В. В., Алексеенко Л. А., Кутепов Д. Ф.,
Коршак В. В.*

Исследована поликонденсация гексахлорциклотрифосфазотриена и феноксихлорциклотрифосфазенов с гидрохиноном, резорцином и дифенилолпропаном в среде пиридина и найдены пути получения растворимых полиоксиа哩леноксифосфазенов различного строения. Проведено сопоставление термомеханических и термических характеристик полиоксиа哩леноксифосфазенов со способами их синтеза и строением.

Полифосфазены представляют все возрастающий интерес в связи с присущим им рядом ценных свойств; среди этих полимеров наиболее интересными и доступными являются полиоксиа哩леноксифосфазены (ПАФ), получаемые поликонденсацией в различных условиях гексахлорциклотрифосфазотриена (ГХФ) и его производных с двухатомными фенолами [1]. Макромолекулы этих полимеров построены из чередующихся оксиарomaticих и трифосфазеновых циклов различной степени замещения.

Существует несколько способов получения ПАФ: высокотемпературная поликонденсация хлорциклофосфазенов с дифенолами [2], акцепторно-

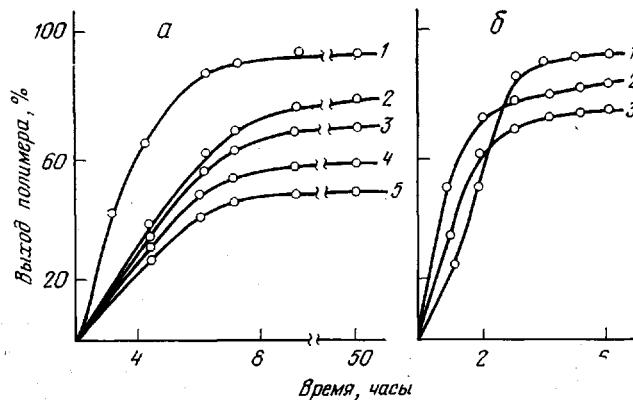


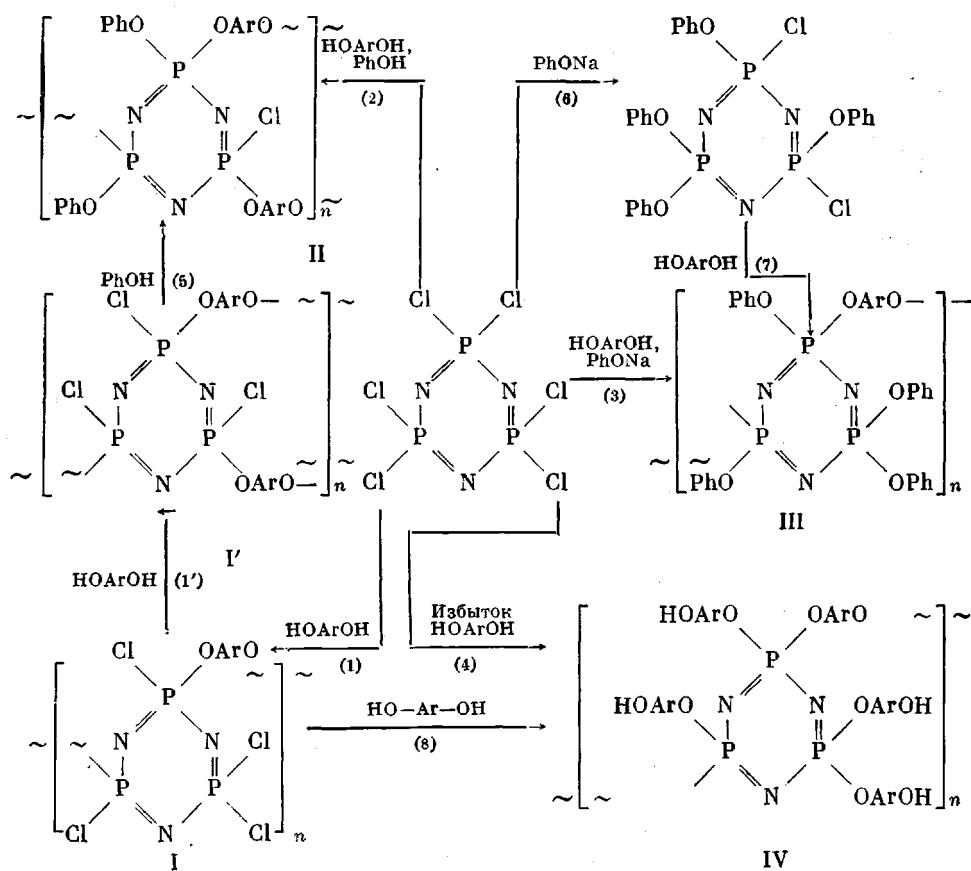
Рис. 1. Изменение выхода ПАФ в процессе поликонденсации ГХФ и дифенолов, взятых в мольном отношении 1:1 (а) и 1:5 (б). Здесь и на рис. 2 и 3 концентрация ГХФ 0,125 моль/л.

а: ПАФ получены на основе гидрохинона: 1 — в пиридине, 115°, 2 — в хинолине, 160°, 3 — в нитробензоле с пиридином, 115°, 4 — в диоксане с пиридином, 100°, 5 — в нитробензоле с хинолином, 160°, 3—5 — количество третичных аминов — эквивалентное к образующемуся HCl; б: в пиридине, 115°, 1 — дифенилолпропан, 2 — гидрохинон, 3 — резорцин

каталитическая поликонденсация этих же мономеров в среде инертных растворителей в присутствии третичных аминов [3], взаимодействие хлорциклофосфазенов с фенолятами двухатомных фенолов [4], полипереэтерификация алкооксициклофосфазенов ароматическими диоксиоединениями [5]. Основным недостатком всех перечисленных методов синтеза ПАФ является образование, часто уже на начальных стадиях процесса, трехмерных неплавких нерастворимых полимеров вследствие высокой функци-

циональности исходных хлорциклофосфазенов. Для исключения этого обычно подвергают поликонденсации с дифенолами хлорциклофосфазены, в которых часть атомов хлора замещена на инертные радикалы — чаще фенил- или феноксигруппы [6, 7]. Однако в этом случае наблюдается значительное понижение активности связей P—Cl, что наряду с увеличением продолжительности процесса часто приводит к образованию сравнительно невысокомолекулярных продуктов [8]. Другим методом понижения функциональности хлорфосфазенов является использование при синтезе ПАФ смесей ди- иmonoфенолов [9], однако закономерности этого процесса практически не изучены.

Целью настоящей работы явилось сравнительное исследование поликонденсации ГХФ с некоторыми дифенолами, а также их смесей с фенолом и изучение свойств образующихся полиоксиариленоксифосфазенов. Исследованные реакции синтеза ПАФ представлены на схеме



Указанные превращения мы проводили в среде различных растворителей с использованием в качестве акцептора HCl третичных аминов (рис. 1). С наибольшими скоростью и выходом ПАФ образуются в среде кипящего пиридина, который ранее успешно применен для синтеза хлорфосфазенов [10], а также для получения ПАФ поликонденсацией трифенокситрихлорциклотрифосфазена или тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена с дифенолами [11]. Видимо, максимальная скорость реакции ГХФ при поликонденсации его с двухатомными фенолами в среде пиридина обусловлена образованием активных фосфазенпиридиниевых солей [12]. Поэтому дальнейшее изучение реакций, представленных на схеме, проводили в пиридине при температуре его кипения.

При поликонденсации равномольных количеств ГХФ и дифенолов максимальный выход полимера предполагаемого строения I (схема) достигается за 3–4 часа (рис. 1, б). Реакционная смесь остается гомогенной в течение всего процесса независимо от его длительности, однако при охлаждении до комнатной температуры наблюдается частичное выпадение ПАФ в осадок, при этом элементный состав и ИК-спектры выпавшего и оставшегося в растворе полимера близки.

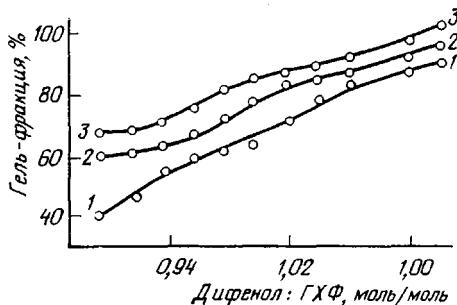
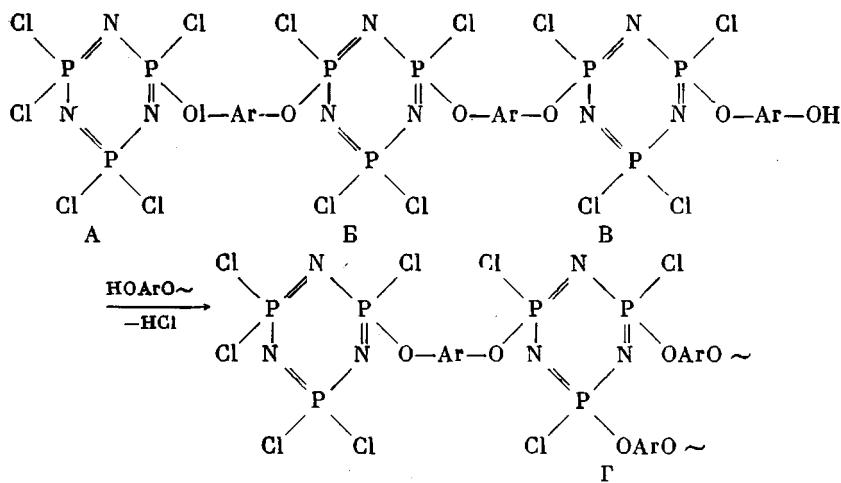


Рис. 2. Влияние соотношения исходных мономеров на выход гель-фракции при поликонденсации в пиридине (115°) ГХФ с гидрохиноном (1), резорцином (2) и дифенилолпропаном (3). Продолжительность реакции 3 часа

достижении мольного соотношения ГХФ : дифенол = 1 : 0,99 и в этом случае наблюдалось появление нерастворимой фракции.

Основной причиной образования гель-фракции является, видимо, преимущественное взаимодействие OH-групп образующихся олигомеров не с монозамещенными концевыми хлорфосфазеновыми циклами, а с P-Cl связями дизамещенных структур типа Б или В, что приводит к разветвлению и последующему гелеобразованию



Однако даже при наличии пространственной сетки состав ПАФ, получаемых при равномольном соотношении ГХФ и дифенолов, должен был бы быть близким к вычисленному для структуры I. Но, как видно из таблицы, образующиеся полимеры содержат большее количество оксиарomaticих радикалов и значительно меньше хлора.

Следовательно, осуществление реакции (1) в среде пиридина происходит с нарушением стехиометрического соотношения реагентов и приводит к образованию ПАФ разветвленной и трехмерной структуры со значительным содержанием в составе цепей фрагментов типа Г. Этот факт

Некоторые свойства полиоксиариленоксифосфазенов
 (Растворитель — пиридин, 115°, концентрация ГХФ — 0,225 моль/л)

Исходный дифенол	Мольное соотношение ГХФ:дифенол:фенол	Время реакции, часы*	Выход ПАФ, %	Элементный состав, % **			Содержание нерастворимой в ДМФ фракции, %	$\eta_{\text{прив}}^{0,5\%}$ при растворе в ДМФ при 25°, дл/г	Температура начала размягчения (из термомеханических кривых), °C
				P	Cl	OH			
Гидрохинон	1:1:0	2	74	22,2 24,2	20,8 36,9	—	56	0,08	200
	1:1:0	3	80	23,7 22,4	19,0 12,6	—	62 40	0,14 0,12	240 200
	1:1:4	3	49	17,0	8,4	—	62	0,17	240
	1:1:4	8	78	18,1	5,0	—	64	0,14	250
	1:1:6	3	80	17,4	2,1	—	60	0,12	240
	1:1:4	3(1)	91	18,1	4,2	—	72	0,10	260
	1:0,9:0	3	88	24,6	40,1	—	40	0,12	180
	1:0,98:0	3	90	24,9	38,1	—	45	0,12	210
	1:1,04:0	3	92	25,1	18,3	—	75	0,11	240
	1:1,2:0	3	92	25,3	5,4	—	91	0,09	350
	1:0,9:0	3(1)	73	16,8 16,6	5,0 6,0	—	45	0,14	—
	1:0,92:4	3(1)	75	16,8	4,8	—	50	0,13	—
	1:0,96:4	3(1)	82	17,1	3,6	—	54	0,12	—
	1:0,99:4	3(1)	90	17,4	3,0	—	58	0,10	—
	1:5:0	4	63	22,8 20,3	19,8 23,1	4,2 3,9	4	0,11	—
	1:5:0	6	80	17,8 17,5	9,32 13,3	6,3 6,15	4	0,14	—
	1:5:0	8	90	17,6 15,3	5,30 5,84	8,0 8,2	3	0,18	—
	1:5:0	10	91	16,1 15,3	2,5 5,84	10,2 11,1	2	0,21	—
Резорцин	1:1:0	3	70	26,1 24,2	28,2 36,9	—	80	0,10	—
	1:1:4	3(1)	76	17,2 16,6	4,2 7,4	—	82	0,12	—
	1:5:0	8	82	18,2 17,5	3,1 5,8	6,9 8,2	3	0,25	—
Дифенилолпропан	1:1:0	3	88	21,0 18,5	18,1 28,2	—	85	0,18	220
	1:1:4	3(1)	94	14,2 13,8	8,1 5,2	—	86	0,20	150
	1:5:0	8	86	9,0 8,6	3,0 3,3	4,2	4	0,18	100

* Первая цифра — общее время реакции, цифра в скобках — время реакции ГХФ с дифенолом до ввода монофенола.

** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено, исходя из соотношения исходных веществ и представленных на схеме предполагаемых реакций.

может быть объяснен только большей скоростью замещения второго и третьего атомов хлора в фосфазеновых фрагментах типа А, Б и В по сравнению со скоростью замещения на оксиароматический радикал первого атома Cl в ГХФ.

Интересно заметить, что образование ощутимых количеств нерастворимых ПАФ наблюдается даже при использовании дифенолов в количествах меньше эквимольного по отношению к ГХФ (таблица). В то же время уже при небольших избытках дифенолов (мольное отношение дифенол:

: ГХФ до 1,2 : 1) выход нерастворимого ПАФ на основе гидрохинона достигает 90%, а температура их размягчения повышается.

ИК-спектры полученных по реакции (1) полимеров содержат (рис. 3)* полосы поглощения замещенных трифосфазеновых циклов ($1250-1350 \text{ см}^{-1}$), максимумы валентных колебаний связей Р—O—C—арил (950—990 и $1150-1200 \text{ см}^{-1}$), CH-ароматических (600—800 см^{-1}) и остаточных связей Р—Cl ($550-580 \text{ см}^{-1}$). На спектрах этих ПАФ практически отсутствует полоса поглощения, характерная для валентных колебаний OH-группы ($3200-3600 \text{ см}^{-1}$). Следовательно, при взаимодействии равномольных или близких к ним количеств ГХФ и дифенолов в среде пиридина протекают реакции (1) и (1'), а строение образующихся полимеров на

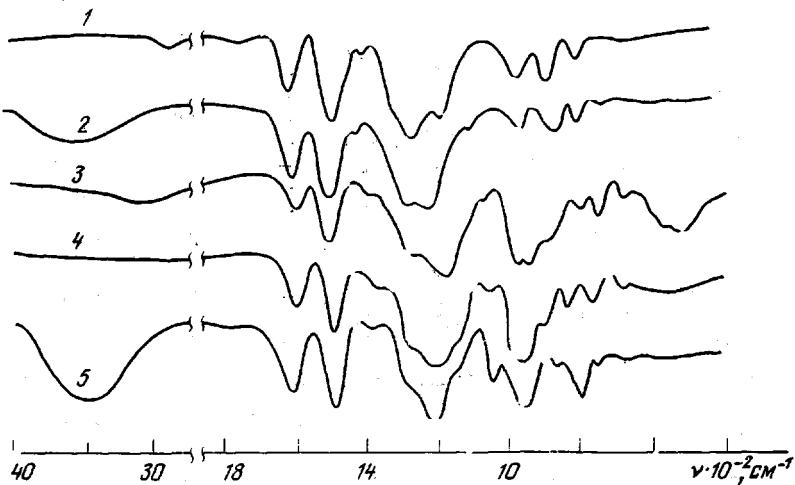


Рис. 3. ИК-спектры при 115° :

1 — гексафеноксициклотрифосфазен, 2 — трист-(*n*-оксифениленокси)-трифеноксициклотрифосфазен, 3—5 — полимеры на основе ГХФ, гидрохинона и фенола, полученные в пиридине при мольном соотношении соответственно 1 : 1 : 0 (3), 1 : 1 : 4 (4) и 1 : 5 : 0 (5)

основании данных элементного анализа, ИК-спектров и отсутствия растворимости можно условно представить структурой I' (схема).

Большую часть оставшихся атомов хлора в полимерах типа I' можно заместить последующей обработкой фенолом без выделения ПАФ из раствора в пиридине, реакция (5); однако, учитывая повышенную скорость реакций с фенолами второго и третьего атомов хлора в уже замещенных фосфазеновых циклах олигомеров, представлялось более целесообразным осуществить синтез полимеров типа II (схема) при совместной обработке ГХФ смесью фенола и дифенола (реакция (2)).

Как видно из таблицы, содержание нерастворимой фракции и вязкость растворимых ПАФ, а также температуры размягчения этих полимеров практически не зависят от времени введения монофенола в реакционную смесь — вместе с дифенолом или через различные промежутки времени после него. В обоих случаях содержание остаточного хлора невелико (2—8%), а общий состав образующихся ПАФ близок к вычисленному для полимеров, содержащих в макромолекуле структуры I' и II в различном соотношении.

Поликонденсация тетрафеноксидихлорциклотрифосфазена, получаемого по реакции (6), с дифенолами (реакция (7)) в среде кипящего пиридина в течение 20 час. приводит к образованию лишь невысокомолекулярных (ММ до 1000—1500, $[\eta]=0,05-0,09 \text{ дL/g}$) смолообразных ПАФ с содержанием остаточного хлора 0,1—0,5%, причем повысить молекулярную массу ПАФ не удается даже значительным увеличением продолжительности процесса.

Иначе протекает поликонденсация ГХФ с дифенолами в условиях избытка последних или в количестве, точно соответствующем образованию полимера структуры IV по реакции (4). В отличие от реакций (1)–(3), в которых гелеобразование начинается уже через 3 часа, даже 50-часовое кипячение в пиридине ГХФ и дифенолов (в мольном соотношении 1:5) не приводит к образованию геля. Поликонденсационные процессы в реакции (4) заканчиваются за 8–10 час. и дальнейшее увеличение длительности процесса не приводит к увеличению выхода ПАФ типа IV и степени замещения остаточных атомов хлора в фосфазенных циклах (рис. 1).

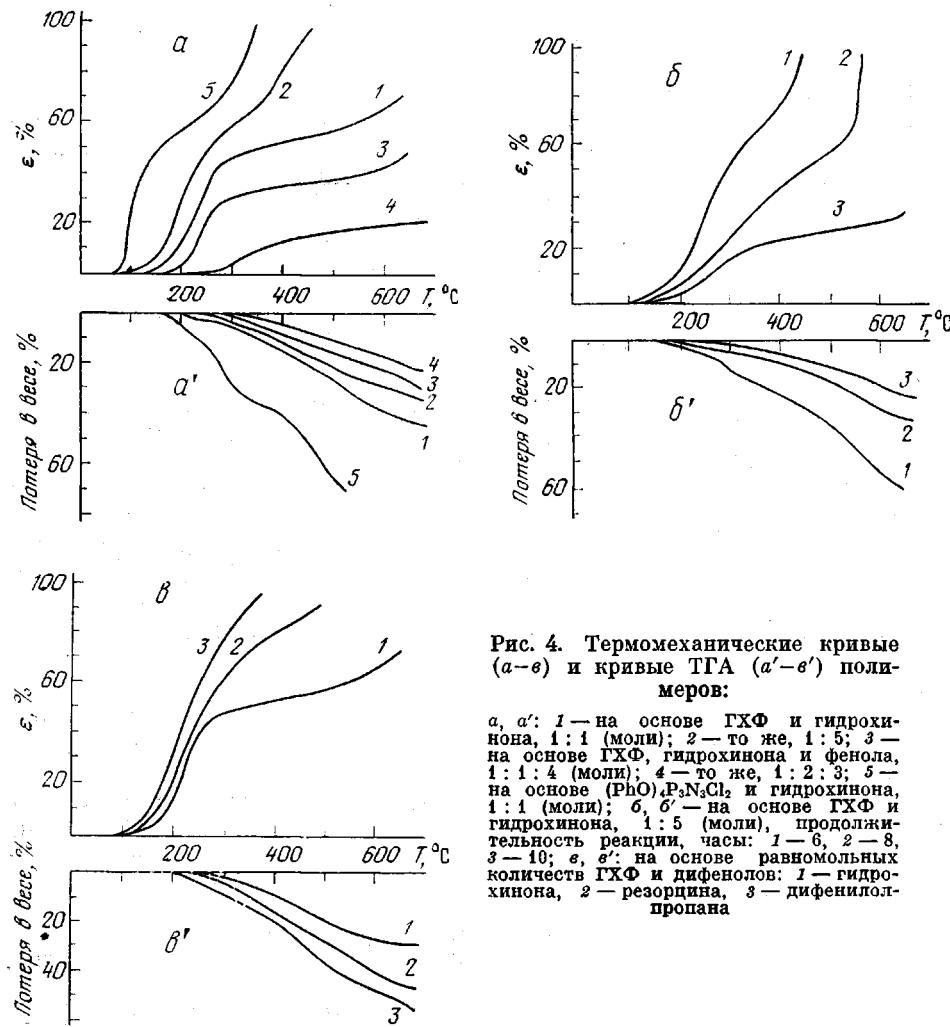


Рис. 4. Термомеханические кривые (a–e) и кривые ТГА (a'–e') полимеров:

a, a': 1 — на основе ГХФ и гидрохинона, 1:1 (моли); 2 — то же, 1:5; 3 — на основе ГХФ, гидрохинона и фенола, 1:1:4 (моли); 4 — то же, 1:2:3; 5 — на основе $(\text{PhO})_2\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2$ и гидрохинона, 1:1 (моли); *b, b':* на основе ГХФ и гидрохинона, 1:5 (моли), продолжительность реакции, часы: 1 — 6, 2 — 8, 3 — 10; *e, e':* на основе равномольных количеств ГХФ и дифенолов: 1 — гидрохинона, 2 — реозорцина, 3 — дифенилпропана

Рост полимерной цепи ПАФ и замещение в ней атомов Cl на боковые оксиарomaticеские радикалы происходит одновременно, при этом на различных этапах реакции могут быть выделены полимеры с различным соотношением остаточных атомов Cl и OH-групп. Полимер IV можно получить и из ПАФ типа I (реакция (8)), если, не выделяя последний из раствора, обработать его дополнительным количеством дифенола. Однако в этом случае содержание незамещенного Cl несколько выше, чем в полимере, образующемся по реакции (4).

В отличие от ПАФ типа I и II полимеры IV почти полностью растворимы в ДМФ, низших спиртах и водных щелочах, они размягчаются при более низких температурах, чем ПАФ других типов, а их приведенная

вязкость в ДМФ при 25° достигает 0,2 дл/г (таблица), причем с увеличением продолжительности поликонденсации и степени замещения наблюдается некоторое повышение этих показателей.

Основные отличия ИК-спектров полимеров типа IV проявляются в отсутствие поглощения, характерного для связей Р—Cl, в области 500—600 см⁻¹ и появлении интенсивной полосы поглощения OH-групп в области 3200—3600 см⁻¹. В остальном ИК-спектры ПАФ типа IV аналогичны ИК-спектрам модельных соединений и полимеров I—II (рис. 3).

Строение полимеров типа IV подтверждают спектры ЯМР-³¹P, которые содержат в области —12—0 м.д. группу сигналов, соответствующих частично и полностью замещенным трифосфазеновым циклам с преобладающим содержанием последних.

Сопоставление термомеханических кривых синтезированных полимеров показывает (рис. 4), что способность к течению под нагрузкой сохраняют все основные типы ПАФ (I, I', III и IV), однако большинство из них в процессе начавшегося течения претерпевают структурирование за счет реакций остаточных функциональных групп. Тем не менее на начальных стадиях синтеза все типы полученных полимеров сохраняют способность к течению.

По данным динамического ТГА при нагревании на воздухе со скоростью 3 град/мин ПАФ начинают разлагаться в интервале 150—300°, причем наименьшей термостойкостью обладают полимеры типа III, полученные по реакции (7).

Термические свойства полимеров находятся в зависимости от типа применяемого дифенола и от продолжительности синтеза (рис. 4). Наибольшую термостойкость обнаруживают полимеры на основе гидрохинона. Видимо, в этом случае структура образующихся полимеров наиболее полно соответствует предполагаемой (схема), в то время как при использовании резорцина или диана наблюдаются некоторые отклонения, обусловленные неполной степенью замещения. Для всех ПАФ на начальных стадиях процесса увеличение времени синтеза улучшает термические свойства. Однако при достижении максимальной завершенности реакции продолжительность поликонденсации перестает оказывать влияние на термостойкость и температуру размягчения ПАФ. Так, характер термомеханических кривых и кривых ТГА полиоксиариленоксифазенов, полученных на основе гидрохинона за 10 и 40 час., практически не отличаются.

Синтезированные ПАФ всех структур обладают хорошей гидролитической устойчивостью и самозатухающими свойствами; полимеры I и IV не горят, а только обугливаются в пламени. Эти свойства ПАФ сохраняются после их отверждения и некоторых полимераналогичных превращений.

ГХФ очищали вакуумной возгонкой при 90°, т. пл. 114°.

Гидрохинон очищали возгонкой при 3—5 тор и температуре 140°, т. пл. 170,3°. Резорцин очищали перекристаллизацией из бензола; т. пл. 109°.

Дифенилпропан перекристаллизовывали из уксусной кислоты; т. пл. 154,5°.

Пиридин кипятили над KOH и перегоняли над гидридом кальция; т. кип. 114,5°.

Константы всех исходных веществ соответствовали литературным данным.

Синтез полимеров структур I—III. 3,48 г (0,01 моля) ГХФ и 1,10 г (0,01 моля) гидрохинона растворяли в 30 мл свежеперегнанного пиридина, затем повышали температуру до 115° и кипятили в течение 3 час. Раствор полимера охлаждали и осаждали в разбавленную соляную кислоту. Полимер отфильтровывали, многократно промывали содовым раствором и водой и сушили в вакууме при 50°. Для получения полимеров структуры II—III, спустя 1 час после начала реакции, в кипящий реакционный раствор вводили расчетное количество ди- или монофенола и продолжали кипячение в течение 2 час. Осаждение полимера проводили аналогичным образом. Полимер структуры III можно получить и при одновременном введении реагентов. Общая продолжительность реакции 3 часа. Полимерные продукты представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФ.

Синтез полимеров структуры IV. 3,48 г (0,01 моля) ГХФ и 5,50 г (0,05 моля) гидрохинона растворяли в 40 мл свежеперегнанного пиридина. Раствор нагревали до кипения и перемешивали 2—10 час. В зависимости от продолжительности реакции

выделяли полимер с различным содержанием гидроксильных групп, осаждали разбавленной соляной кислотой, промывали до нейтральной реакции и высушивали в вакууме. Выделенные таким образом полимеры представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в спиртах, ДМФ и щелочной воде.

ИК-спектры снимали на приборе UR-10 из пленок на призмах КBr или из раствора в изопропиловом спирте.

Кривые ТГА снимали на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 3 град/мин.

Термомеханические кривые снимали на приборе с постоянно приложенной нагрузкой 3,3 кГ/см², при скорости нагревания 100 град/час.

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

Поступила в редакцию
20 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Олкок, Фосфоразотистые соединения, «Мир», 1976.
2. С. М. Жиухин, В. Б. Толстогузов, В. В. Киреев, Пласт. массы, 1963, № 7, 24.
3. С. М. Жиухин, В. В. Киреев, А. Н. Зеленецкий, Ж. прикл. химии, 34, 234, 1966.
4. С. М. Жиухин, В. В. Киреев, Г. С. Тихонова, Пласт. массы, 1966, № 8, 15.
5. С. М. Жиухин, В. Б. Толстогузов, Ф. И. Якобсон, Высокомолек. соед., 8, 727, 1966.
6. A. J. Bilbo, C. M. Douglas, N. R. Fetter, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1671, 1968.
7. Пат. Англии 1013462, 1965; Chem. Abstrs, 64, 9841, 1966.
8. Франц. пат. 1270800, 1961.
9. Франц. пат. 1580343, 1969; РЖХим, 1970, 180846П.
10. С. М. Жиухин, В. В. Киреев, В. П. Попилин, Г. С. Колесников, Ж. неорган. химии, 15, 1239, 1970.
11. K. Nakamura, Repts. Res. Lab., 21, 75, 1971; РЖХим, 1972, 2C341.
12. С. М. Жиухин, В. В. Киреев, Ж. неорган. химии, 9, 2671, 1964.

STUDY OF THE FORMATION PROCESSES AND CERTAIN PROPERTIES OF POLYOXYARYLENOXYPHOSPHAZENES

Kireev V. V., Alekseenko L. A., Kutepor D. F., Korshak V. V.

Summary

The polycondensation of hexachlorocyclotriphosphazotriene and phenoxychlorocyclotriphosphazenes with hydroquinone, resorcinol and diphenylolpropane has been studied in the pyridine medium and the methods have been found to obtain soluble polyoxyarylenoxyphosphazenes of various structure. The comparison of the thermomechanical and thermal characteristics of polyoxyaryleneoxyphosphazenes with the methods of their synthesis and structure is carried out.
