

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 2

УДК 541.64 : 547.241

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИФОСФАЗЕНОВ

Коршак В. В., Виноградова С. В., Андреева М. А.,

Булычева Е. Г., Андраник К. А., Жданов А. А.,

Родионова Е. Ф., Василенко Н. Г.

Синтезированы полиорганофосфазены, содержащие в обрамлении основной цепи 2,2,3,3-тетрафторпропокси- и α -аллилфеноксигруппы, и исследованы различные способы их структурирования. Установлено, что введение в обрамление полиорганофосфазенов реакционноспособной аллилфеноксидной группы придает им способность отверждаться термически в присутствии инициаторов, а также радиационным и химическим путем. В последнем случае при использовании кремнийорганических гидридов образуются структурированные системы с повышенными прочностными показателями.

Полиорганофосфазены, обладающие такими ценными свойствами, как эластичность при низких температурах, негорючость, стойкость к агрессивным средам, в том числе и биоагрессивным, привлекают к себе в последние годы большое внимание [1].

Настоящая работа посвящена поиску и изучению реакций структурирования полимеров данного типа, поскольку в литературе имеются довольно ограниченные сведения о механизме образования спицых полиорганофосфазенов [2, 3]. Между тем знание закономерностей их получения открывает возможности нахождения путей целенаправленного создания спицых полиорганофосфазенов с необходимым комплексом свойств.

Наличие в обрамлении главной цепи полиорганофосфазенов фтораллоксигрупп позволяло надеяться на возможность использования для структурирования методов вулканизации фторкаучуков [4].

Однако исследование растворимости пленок политетрафторпропоксифосфазена после их нагревания на воздухе при 100° в течение 12 час как в присутствии 5 вес. % перекиси бензоила, так и без нее и радиационного воздействия дозой 20 $Mrad$ показало отсутствие в них нерастворимой части при растворении в ацетоне и тетрагидрофуране. Следует отметить, что в результате указанных воздействий наблюдалось также существенное уменьшение вязкости растворов полимера (табл. 1).

Использование же для отверждения более высокой температуры или большей дозы γ -излучения является нецелесообразным вследствие существенных деструктивных изменений.

В отличие от фторкаучуков образование трехмерных структур из полиорганофосфазенов, содержащих фторированные алкильные группы в обрамлении, не происходит и при воздействии на полимеры нуклеофильных агентов в присутствии оснований. Так, через 24 час после добавления к 10%-ному раствору политетрафторпропоксифосфазена в ТГФ при 20° гексаметилдиамина или этиленгликоля в присутствии триэтиламина, или тетраметилдигидросилоксана в присутствии триэтиламина и платинохлористоводородной кислоты системы остаются жидкими и не содержат геля даже при значительном количестве вулканизующих агентов.

Способность к структурированию появляется у полиорганофосфазенов лишь после введения в обрамление их цепи реакционноспособных групп. Для этой цели в качестве исходных могут быть использованы бифункциональные соединения, одна из групп которых способна замещать атомы хлора в полидихлорфосфазене, другая — оставаться стабильной в условиях замещения, но быть способной в дальнейшем вступать в реакции полимеризации или конденсации. В частности, в качестве такого соединения нами был использован *o*-аллилфенол, который в форме фенолята довольно легко замещает хлор в полидихлорфосфазене, в то время как его аллильная группа при этом остается без изменений.

Таблица 1

Влияние термического и радиационного воздействия на приведенную вязкость политетрафторпропоксифосфазена

Условия взаимодействия	$\eta_{\text{ппр.}} \text{ д.л./г (ТГФ, 25°)}$	
	исходного образца	после обработки
Нагревание пленки при 100° 12 час	1,86	1,08
То же в присутствии 5 вес.% перекиси бензоила	1,86	0,58
γ -Излучение (20 Mrad, 20°)	1,42	0,39

Таблица 2

Влияние условий структурирования на образование трехмерных структур из ПФАФ ($x=0,4$) *

Условия структурирования	Содержание нерастворимой части, %
Нагревание при 100° в течение 12 час	0
То же в течение 20 час	0
Нагревание при 150° в течение 8 час	0
Вальцевание при 20° в течение 0,5 час **	0
Нагревание при 100° в течение 12 час с 5 вес.% перекиси бензоила	72
γ -Излучение при 20°, доза 10 Mrad	88
То же, доза 20 Mrad	90

* $\eta_{\text{ппр.}} = 1,2 \text{ д.л./г (ТГФ, 25°)}$.

** Вальцевание проводили на вальцах диаметром 90 мм при расстояниями между ними 0,3 мм.

По методике, описанной ранее [5], при использовании в качестве фенольной компоненты *o*-аллилфенола нами были синтезированы полифторалкооксиаллилфеноксифосфазены (ПФАФ) состава $\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_{2-x} \cdot (\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}=\text{CH}_2)_x$, где $x=0,02-1,00$.

Полученные полимеры представляют собой светло-серые каучукоподобные прозрачные пленкообразующие вещества. Они растворяются в ацетоне, ТГФ, диметиловом эфире диэтиленгликоля, причем растворимость их сохраняется и после хранения полимеров на воздухе и на свету в течение нескольких лет. Такие полимеры имеют температуру стеклования $-50-60^\circ$ в зависимости от количества аллилфеноксидных групп. По данным рентгеноструктурного анализа они аморфны.

Исследование структурирования полимеров такого типа при термическом и радиационном воздействии проводили на пленках, полученных поливом 10%-ного раствора в ТГФ полимера на целлофан.

Пленку после соответствующего воздействия погружали в 9-кратное (по весу) количество ТГФ. Об образовании трехмерных структур судили по наличию в такой системе нерастворимой части при 20° через 24 час

после ее приготовления. Контрольными опытами было установлено, что пленка исходного ПФАФ, не подвергнутая вулканизации термическим или радиационным воздействием, растворима полностью.

Как видно из табл. 2, ни термообработка, ни вальцевание не приводят к образованию из ПФАФ спицовых систем. Однако это может иметь и полу-

Таблица 3

Количество нерастворимой части в продуктах взаимодействия ПФАФ с кремнийорганическими гидридами и содержание в ней кремния
(Исходный ПФАФ с $x=0,4$; $\eta_{sp}=1,38 \text{ дL/g}$ (ТГФ, 25°))

Обозна- чение гидрида	Исходный гидрид	Количество нераствори- мой части, %	Содержание кремния в нерастворимой части, %	
			найдено	вычислено *
I	Тетраметил-1,3-дигидродисилоксан (H-R-H)	70	3,55	3,34
II	Пентаметилдигидродисилоксан (H-R')	70	2,94	3,31
III	3,3,5,5-Тетрафенил-1-метил-1-гидро- циклотрисилоксан (H-R'')	72	4,22	4,21

* Для структур NP $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})_{1,6}$ $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_{0,2}$ $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X})_{0,2}$, где X = RH (I), R' (II), R'' (III).

жительное значение, поскольку дает возможность перерабатывать данные полимеры обычными для каучуков способами.

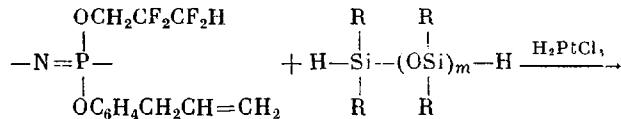
Структурирование ПФАФ происходит лишь в результате термического воздействия в присутствии перекисных инициаторов и радиационного воздействия (табл. 2). В ИК-спектрах полимеров после структурирования уменьшается интенсивность полосы поглощения 1645 cm^{-1} , характерной для аллильной группы, что свидетельствует об образовании межмолекулярных связей за счет этих групп.

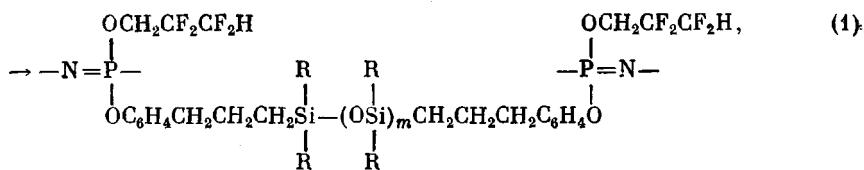
Наличие реакционноспособной аллилфеноксидной группы в обрамлении полиорганофосфазенов позволяет проводить их вулканизацию и путем взаимодействия этой группы с различными химическими агентами.

Было обнаружено, что в качестве вулканизующих агентов могут быть использованы кремнийорганические гидриды различного строения, отверждение которыми осуществляется в присутствии каталитических количеств платинохлористоводородной кислоты как в растворе, так и в пленках [6]. Путем добавления к 10%-ному раствору ПФАФ в ТГФ 50%-ного тетрагидрофуранового раствора кремнийорганического гидрида в количестве 1 моля на моль аллильных групп в полимере и каталитических количеств платинохлористоводородной кислоты готовили реакционный раствор, поливом которого на целлофан получали пленку. Ее прогревали при 65° 4 час, затем экстрагировали ТГФ в приборе Сокслетта, после чего высушивали в вакууме до постоянного веса и определяли содержание кремния. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из этих данных, образование кремнийсодержащих трехмерных структур из ПФАФ происходит как при их взаимодействии с кремнийорганическими дигидридами, так и с моногидридами.

На основании известного механизма присоединения кремнийорганических гидридов к непредельным соединениям [7] можно было ожидать образования трехмерных систем из ПФАФ только при использовании дигидридов в соответствии со следующей схемой:



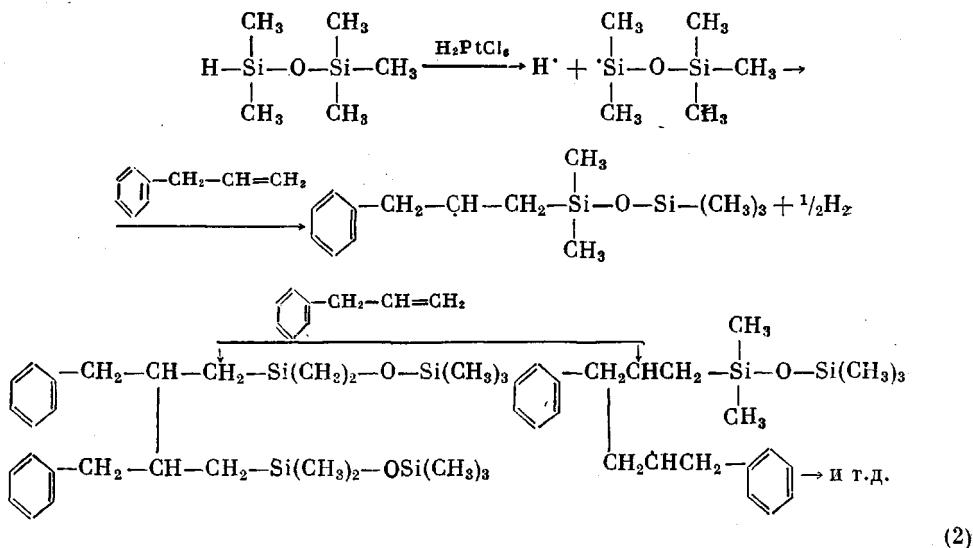


где R – алкил, арил.

Однако наблюдаемое структурирование ПФАФ кремнийорганическими моногидридами (табл. 3) позволяет предполагать и иную схему взаимодействия.

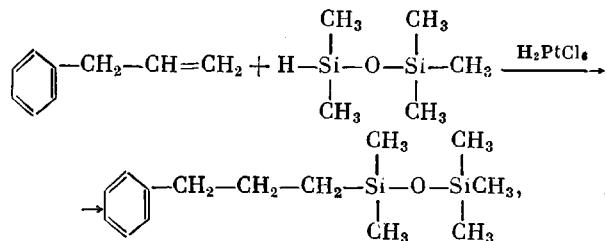
Для выяснения механизма структурирования ПФАФ кремнийорганическими гидридами и характера образующихся межмолекулярных связей нами была исследована модельная реакция пентаметилгидродисилоксана(II) с аллилбензолом. Для этого их равномольные количества (по 0,03 моля) и 2 капли 0,1 моль/л раствора платинохлористоводородной кислоты в ТГФ загружали поочередно в охлажденную жидким азотом ампулу. После вакуумирования ампулу запаивали и нагревали сначала до 20°, а затем 4 час при 65°, после чего присоединяли к хроматографу, вскрывали и анализировали газообразные продукты реакции. Было обнаружено, что в результате описанного взаимодействия выделилось 0,05 молей водорода и 0,03 молей метана в расчете на 1 моль гидрида.

Из литературы известны случаи образования водорода и углеводородов из кремнийорганических гидридов в присутствии платинохлористоводородной кислоты, что обусловлено возможностью гомолитического расщепления гидридов с образованием радикалов [8]. Такие радикалы в нашем случае способны, по-видимому, атаковать двойные связи аллильных групп в аллилбензоле и в обрамлении ПФАФ, а также вступать в различные реакции с выделением водорода и углеводородов. Учитывая это, схему реакции аллилбензола с пентаметилгидродисилоксаном для случая выделения водорода, по-видимому, возможно представить следующим образом:



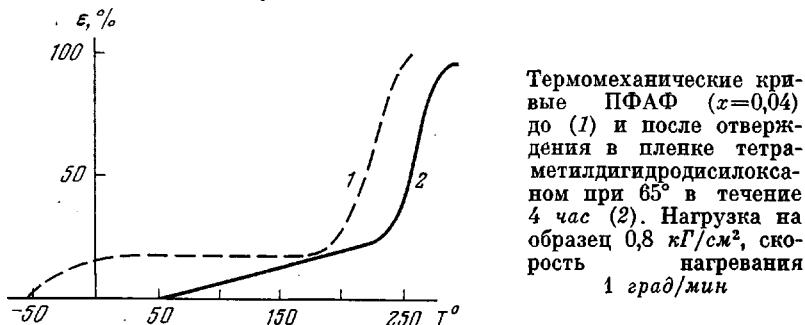
Масс-спектр выделенного маслообразного продукта взаимодействия аллилбензола с пентаметилгидродисилоксаном содержит ионы с m/e 355, 325, 295, 252, 251, 221, 207, 177, 149, 147, 133, 119, 117, 105, 91 и 73. Присутствие ионов с m/e 355, 325, 295 свидетельствует о том, что указанное

взаимодействие не ограничивается гидридным присоединением



где самый тяжелый молекулярный ион имеет m/e 265. Полученный масс-спектр не противоречит предложенной схеме (2).

Учитывая вышеизложенное, можно полагать, что и взаимодействие кремнийорганических гидридов с ПФАФ в присутствии платинохлористо-



водородной кислоты сопровождается инициированием радикалов в соответствии с этой схемой. Рекомбинация этих радикалов или полимеризация с их участием, по-видимому, и являются ответственными за образование сплошных систем из ПФАФ и моногидридов. При структурировании дигидридами, вероятно, происходит образование сплошных полимеров различных структур в связи с реализацией схем (1) и (2) реакции.

Таблица 4
Механические свойства пленок на основе ПФАФ *
до и после отверждения

Условия отверждения	Прочность, kГ/см^2	Относительное удлинение при разрыве, %
Неотверженный	15	900
Нагревание при 100° в течение 12 час с 5 вес.% перекиси бензоила	8	Разрыв
Нагревание при 65° в течение 4 час с пентаметилдигидродисилоксаном	20	350

* $x=0,04$; $\eta_{\text{pp}}=1,94 \text{ дЛ/г}$.

На рисунке и в табл. 4 приведены термомеханические и механические свойства ПФАФ и полученных из него сплошных систем.

Как видно из табл. 4, механическая прочность пленок ПФАФ, вулканизованных кремнийорганическими гидридами, превышает прочность пленки исходного полимера и в значительной степени прочность пленки, вулканизованной нагреванием в присутствии перекисей, при этом пленка остается весьма эластичной.

Исходные вещества. Очистку гексахлорциклотрифосфазена, 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1, ТГФ и петролейного эфира осуществляли как в работе [5]. *o*-Аллилфенол перегоняли в вакууме в токе аргона, т. кип. 102–104°/3 тор; гексаметилендиамины – над KOH, т. кип. 198–199°; этиленгликоль – в вакууме, т. кип. 82°/10 тор. Триэтиламин обрабатывали хлористым бензоилом, перегоняли над натрием, т. кип. 88°. Перекись бензоила перекристаллизовывали из хлороформа. Диметиловый эфир диэтиленгликоля перегоняли над натрием, т. кип. 160°. Тетраметилдигидродисилоксан, пентаметилдигидродисилоксан и метилтетрафенилдигидроксилоксан синтезировали и очищали по методикам [9, 10]. Аллилбензол синтезировали по прописи Хершберга [11]. Константы исходных веществ соответствовали литературным данным.

Синтез полидихлор- и политетрафторпропоксифосфазена осуществляли аналогично описанному ранее [5].

Облучение γ-лучами проводили на рентгеновской установке РУМ-250.

Масс-спектр получен на масс-спектрометре MS-30 с системой обработки данных DS-50 при температуре источника 200°, температуре системы напуска 30° и ионизирующим напряжении 70 в.

Хроматографический анализ газообразных продуктов проводили П. Н. Грибкова и Т. Н. Балыкова, которым авторы приносят свою благодарность.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Allcock, *Angew. Chemie, Intern. Ed.*, **16**, 147, 1977.
2. H. R. Allcock, G. J. Moore, *Macromolecules*, **5**, 231, 1972.
3. S. H. Rose, K. A. Reynard, Пат. США 3702833, 1972.
4. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, «Химия», 1966.
5. М. А. Андреева, Е. Г. Булычева, Е. А. Любавская, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., **A21**, 48, 1979.
6. В. В. Коршак, К. А. Андрианов, С. В. Виноградова, М. А. Андреева, Е. Г. Лагуткина, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Авт. свид. 566853, 1975; Бюлл. изобретений, 1977, № 28.
7. Э. Я. Лукевич, М. Г. Воронков, Гидросилилирование, гидрогермилирование и гидростанилирование, «Зинанте», 1964.
8. М. Д. Стадничук, Ж. органич. химии, **34**, 2931, 1964.
9. R. Okawara, M. Sakijama, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 236, 1956.
10. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. Ф. Родионова, Н. Г. Василенко, Ж. общ. химии, **45**, 2444, 1975.
11. E. B. Herschberg, *Helv. chim. acta*, **17**, 352, 1934; Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 746.

STUDY OF THE STRUCTURIZATION OF POLYPHOSPHAZENES

Korshak V. V., Vinogradova S. V., Andreeva M. A.,
Bulycheva Ye. G., Andrianov K. A., Zhdanov A. A.,
Rodionova Ye. F., Vasilenko N. G.

Summary

Polyorganophosphazenes with the main chain bordered by 2,2,3,3-tetrafluoropropoxy- and *o*-allylphenoxy-groups have been synthesized and various methods of their structurization have been studied. It is found that introducing of reactive allylphenoxide group into bordering of polyorganophosphazenes results in their capacity to be cured thermally with initiators as well as chemically and by irradiation. Using chemical curing with organosilicon hydrides the structurated systems with enhanced strength properties are formed.