

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 6

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИБУТИЛАМИНОФОСФАЗЕНА

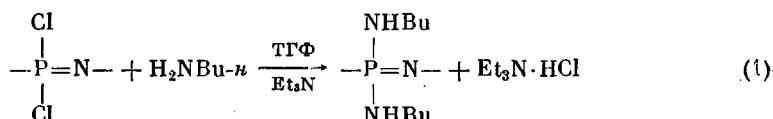
Киреев В. В., Митропольская Г. И., Чернышев Е. А.

Взаимодействием полидихлорфосфазена с *n*-бутиламином синтезирован и охарактеризован полидибутиламинофосфазен (ПБФ). Установлено протекание деструктивных реакций в растворах ПБФ в муравьиной и пропионовой кислотах. Исследованы некоторые закономерности вулканизации ПБФ гексаметилендизоцианатом.

В последние годы замещением атомов хлора в полидихлорфосфазене на различные радикалы синтезированы многочисленные полифосфазены, среди которых наибольший интерес представляют полиорганокси- и полиграноаминофосфазены [1–3]. С позиций биомедицинского использования наиболее перспективны полиграноаминофосфазены; например, показана возможность применения водорастворимого поли-бис-метиламинофосфазена и его сополимеров в качестве носителей биологически активных веществ [3, 4].

Несмотря на достигнутые успехи, все еще, однако, отсутствуют четкие представления о взаимосвязи между природой замещающих боковых групп, полнотой реакции замещения при синтезе полифосфазенов, долей побочных превращений и молекулярно-массовыми характеристиками образующихся полимеров. В литературе имеются лишь ограниченные сведения о химических и физико-механических свойствах полиграноаминофосфазенов и их зависимости от условий получения, строения и ММР.

Цель настоящей работы – синтез и изучение некоторых свойств полиди-*n*-бутиламинофосфазена (ПБФ), который был получен обработкой полидихлорфосфазена избытком *n*-бутиламина в среде ТГФ в присутствии триэтиламина.



Полученный с выходом 80–85% ПБФ очищали от следов солей аминов многократным переосаждением водой из раствора в ТГФ (полимер растворим в ТГФ, хлороформе, трифторэтаноле и органических кислотах и нерастворим в минеральных кислотах и таких растворителях, как ароматические углеводороды, ацетон, дихлорэтан, ДМФ и др.)

Способность ПБФ к растворению является доказательством того, что избыток бутиламина при его синтезе не способствует спшиванию цепей. Это согласуется с лит. данными [5–7]. Строение ПБФ подтверждает его элементный состав и данные спектроскопии (рис. 1, 2 и таблица).

ИК-спектры ПБФ (рис. 1) содержат полосы поглощения при 1350 ($\text{P}=\text{N}$), 910 ($\text{P}-\text{N}$) и 1190 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$); отсутствие максимума поглощения в области 500 – 600 cm^{-1} ($\text{P}-\text{Cl}$) вместе с наличием только одного пика при 3400 cm^{-1} (группы NH) свидетельствует о полном замещении атомов хлора в исходном полидихлорфосфазене. Спектр ЯМР- ^{31}P содержит только

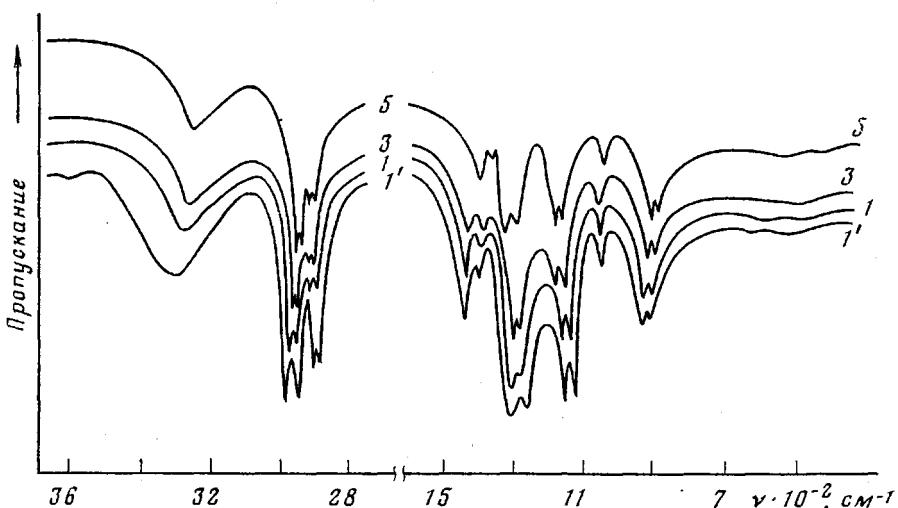


Рис. 1. ИК-спектры ПБФ и некоторых его фракций. Номера спектров соответствуют номерам фракций в таблице; 1' — исходный ПБФ

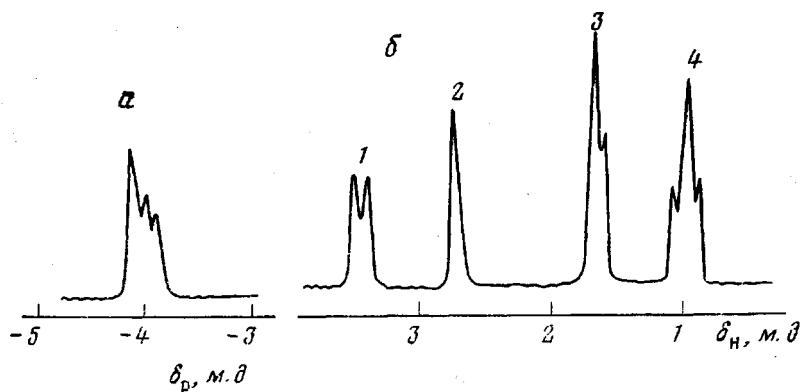


Рис. 2. ЯМР ³¹P- (a) и ¹H-спектры (б) ПБФ: 1 — CH_2N , 2 — NH , 3 — CH_2 , 4 — CH_3

один мультиплетный сигнал в области $-4,3$ м.д.; спектр ЯМР-¹H также согласуется со строением ПБФ (рис. 2).

При изучении свойств растворов ПБФ в муравьиной и пропионовой кислотах выяснилось, что последние не являются полностью инертными к растворенному полимеру, о чем свидетельствует постепенное уменьшение до определенного предела приведенной вязкости ПБФ при выдержке его в растворах в этих кислотах (рис. 3). Наиболее резко понижается вязкость в муравьиной кислоте, хотя низкое исходное значение η_{sp} в пропионовой кислоте свидетельствует о том, что деструкция цепей ПБФ в этом растворителе может начинаться уже при растворении. Это предположение подтверждают данные рис. 3, б: исходный ПБФ имеет η_{sp} в хлороформе при 25° $0,50$ дл/г; после растворения в указанных кислотах и осаждения (проведенного сразу же) водой η_{sp} в хлороформе переосажденного из муравьиной кислоты ПБФ практически не изменилась, а для образца ПБФ, выделенного из раствора в пропионовой кислоте, уменьшилась до $0,12$ дл/г. Характерным является и тот факт, что при последующем выдерживании ПБФ в растворах указанных кислот значение η_{sp} меняется незначительно, а выделенные на любом этапе выдержки полимеры по составу и ИК-спектрам идентичны. Лишь для ПБФ, осажденного из про-

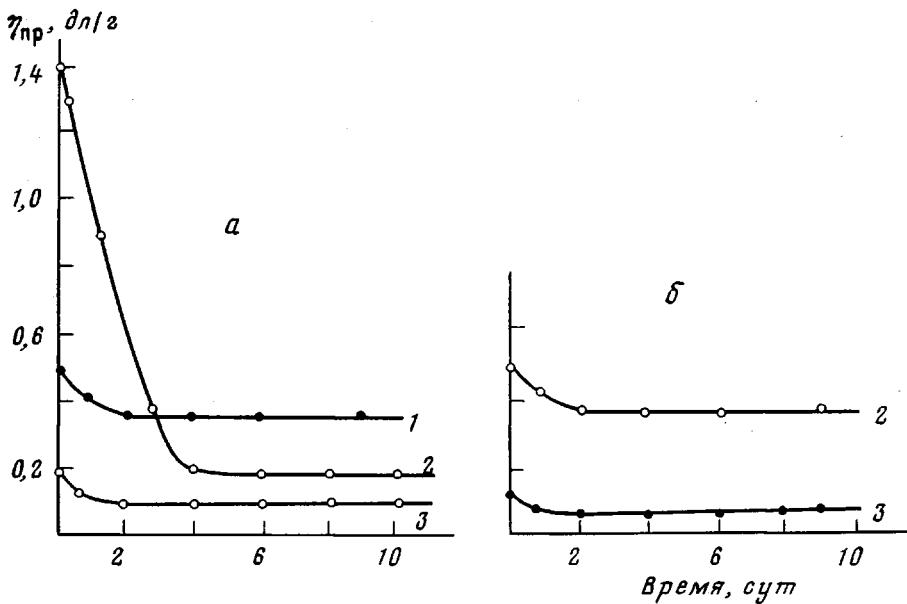
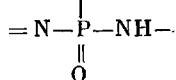


Рис. 3. Изменение $\eta_{\text{пр}}$ ПБФ в процессе выдержки его в растворе в хлороформе (1), в муравьиной (2) и в пропионовой кислотах (3): а – вязкость измерена в тех же растворителях, в которых проводили выдержку; б – вязкость измерена в хлороформе после выделения ПБФ из растворов в кислотах высаждением водой

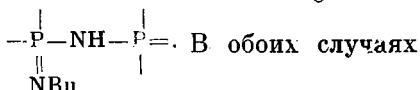
пионовой кислоты, в некоторых случаях наблюдалось появление на ИК-спектрах полосы поглощения в области $1600-1700 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), которая, однако, исчезала после промывки раствора полимера в хлороформе водным содовым раствором. Это указывает на то, что часть молекул кислоты может быть связана с атомами азота аминогруппы или, что предпочтительнее [8], со скелетными атомами N цепи.

Постоянное значение $\eta_{\text{пр}}$ полимеров при выдержке их в растворах в муравьиной и пропионовой кислотах свидетельствует о протекании деструктивных процессов по каким-то слабым связям. Таковыми могут являться содержащиеся в ПБФ в незначительном для идентификации элементным анализом и спектральными методами остаточные связи $\text{P}-\text{Cl}$,

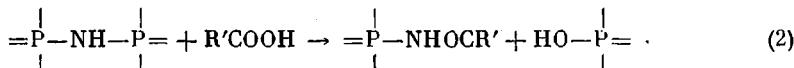
при растворении превращающиеся в фосфазановые



а также в изомерные группировки



В обоих случаях разрушение цепей, видимо, происходит в соответствии со схемой

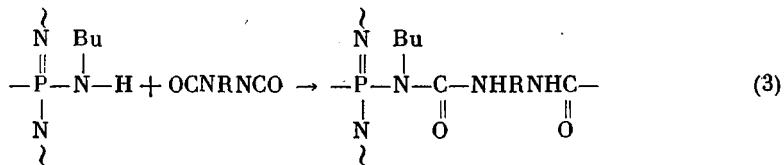


В связи с частичной деструкцией ПБФ в растворах органических кислот его фракционирование проводили дробным осаждением из раствора в хлороформе ацетоном. ИК-спектры (рис. 1) и элементный анализ (таблица) свидетельствуют об идентичности фракций. Однако на концентрационной зависимости $\eta_{\text{пр}}$ в хлороформе при концентрации $<0,8 \text{ г/дл}$ наблюдается аномальное повышение $\eta_{\text{пр}}$. Эта аномалия, скорее всего, обусловлена тем, что хлороформ является термодинамически «плохим» растворителем для ПБФ, способствующим образованию в растворе ассоциатов макромолекул; распад этих ассоциатов при разбавлении, видимо, и приводит

к повышению η_{pr} . Это предположение подтверждается тем фактом, что в более полярном трифторэтаноле аномалия в концентрационной зависимости η_{pr} не наблюдается. Но использование растворов ПБФ в трифторэтаноле для определения молекулярных масс методом светорассеяния оказалось невозможным из-за опалесцирующего характера этих растворов, даже при очень низкой концентрации.

Опалесценция, свидетельствующая об оптической анизотропии, может быть обусловлена образованием в растворе ПБФ в трифторэтаноле мезоморфных структур. Возможность образования мезофазы некоторыми полифосфазенами показана в последние годы в ряде работ [9–11].

Синтезированный нами ПБФ образует из раствора в хлороформе или в трифторэтаноле пленки со сравнительно невысокими физико-механическими показателями. Для улучшения последних мы осуществили вулканизацию ПБФ гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ)



Вулканизующий агент для лучшей гомогенизации вводили в раствор ПБФ в хлороформе и после испарения растворителя выдерживали образовавшиеся пленки при необходимой температуре. ИК-спектры вулканизованных образцов ПБФ аналогичны спектрам исходного полимера, но характеризуются появлением дополнительных полос поглощения в области 1510–1550 cm^{-1} (деформационные колебания связи N–H в мочевинной группе) и 1630–1690 cm^{-1} (C=O в мочевинной группе), интенсивность которых возрастает по мере повышения количества ГМДИ.

Результаты фракционирования ПБФ (Растворитель – хлороформ, осадитель – ацетон)

Фракция, №	Содержание фракции, вес. доли	[η] в трифторэтаноле при 25°, дл/г	Найдено, % *			
			C	H	N	P
Исходный ПБФ	—		50,10	10,31	22,12	15,70
1	0,11	1,30	49,75	10,19	22,51	15,50
2	0,15	1,05	—	—	—	—
3	0,52	0,88	49,53	10,12	21,85	16,10
4	0,10	0,57	—	—	—	—
5	0,12	0,19	49,60	9,95	22,30	15,90

* Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{P}$, %: C 50,08, H 10,59, N 22,92, P 16,40.

Образование значительного количества трехмерного полимера наблюдается уже при использовании 2 вес. % ГМДИ (рис. 4); при дальнейшем увеличении его содержания в исходной смеси скорость образования гель-фракции уменьшается.

При повышении температуры вулканизации от 25 до 50° происходит возрастание предельного выхода гель-фракции, который, однако, дости-

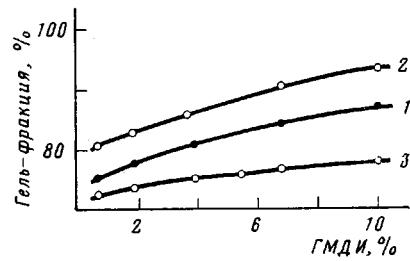


Рис. 4. Изменение содержания гель-фракции в зависимости от количества используемого для вулканизации: ГМДИ: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 90°

тает лишь 90% (рис. 4). При 90° наблюдается более плавное увеличение выхода трехмерного полимера с повышением количества ГМДИ и меньшее значение его предельного выхода (75–80%). Эти два необычных для процессов вулканизации факта — невозможность достижения 100%-ного выхода гель-фракции и уменьшение ее количества при повышенной температуре — в изучаемом нами случае можно объяснить следующими причинами.

Распределение ГМДИ в растворе ПБФ в хлороформе, содержащем, как отмечено выше, ассоциаты макромолекул, происходит неравномерно по массе ассоциатов, что при вулканизации приводит к уменьшению выхода трехмерного полимера; этот эффект усиливается, видимо, и отсутствием термодинамической совместимости ПБФ и ГМДИ.

Понижение скорости образования и количества гель-фракции при более высокой температуре вулканизации обусловлено, как представляется, обратимостью реакции (3), а также начинающимся распадом слабых связей и процессом деполимеризации. По данным динамического ТГА, в инертной атмосфере ПБФ начинает терять в весе при 120°; эти потери обусловлены как реакцией деаминолиза, так и деполимеризацией.

На основе вулканизатов ПБФ были получены прочные эластичные пленки с регулируемой набухаемостью в органических растворителях, а также в воде и в водных растворах солей.

Исходные вещества. Гексахлорциклотрифосфазен очищали вакуумной возгонкой и последующей перекристаллизацией из гексана с добавкой Al₂O₃ (т. пл. 112–113°). *n*-Бутиламин и триэтиламин сушили свежепрокаленной CaO и перегоняли: их константы соответствовали литературным данным. Растворители использовали в сухом свежеперегнанном виде.

Полимеризацию гексахлорциклотрифосфазена проводили в тщательно промытых стеклянных ампулах, которые запаивали после 1-часового вакуумирования при 0,13 Па. Полимеризацию при 250° вели до сильного загустевания реакционной смеси (25–50 ч) и освобождали полимер от непрореагировавшего циклического trimera исчерпывающей экстракцией кипящим гексаном.

Получение ПБФ. Раствор полидихлорфосфазена в ТГФ добавляли при перемешивании и комнатной температуре к равновесной смеси *n*-бутиламина и триэтиламина в ТГФ. Амины были взяты в 20%-ном мольном избытке по сравнению с рассчитанным по реакции (1) количеством. Общая концентрация полидихлорфосфазена в образовавшемся растворе не превышала 5 вес.%. Процесс вели при перемешивании и 25° в течение суток, затем выделяли образовавшийся ПБФ высаждением в воду, сушили и очищали многократным переосаждением из раствора в хлороформе ацетоном.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 из пленок. Спектры ЯМР записаны на приборе R-20A; рабочая частота для протонных спектров – 60, для спектров ЯМР-³¹P – 24,3 МГц; растворители – хлороформ и дейтерохлороформ.

Вязкость растворов ПБФ определяли в вискозиметре типа Уббелоде с диаметром капилляра 0,4 мм при 25° и концентрации полимера 0,5 г/дл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Singler R. E., Hagnauer G. L., Schneider N. S. Phosphazenes – Important Inorganic Polymers. – Polymer News, 1978, v. 5, № 1, p. 9.
2. Singler R. E., Schneider N. S., Hagnauer G. L. Phosphazenes: Synthesis – Properties – Applications. – Polymer Engng. Sci., 1975, v. 15, № 2, p. 321.
3. Allcock H. R. Small-Molecule Phosphazene Rings as Models for High Polymeric Chains, Accounts Chem. Res., 1979, v. 12, № 2, p. 351.
4. Allcock H. R., Allen R. N., O'Brien J. P. Synthesis of Platinum Derivatives of Polymeric and Cyclic Phosphazenes. – J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 12, p. 3984.
5. Allcock H. R., Mack D. P. High Molecular Weight Poly (dyaminophosphazenes) with Mixed Substituents. – Chem. Commun., 1970, p. 685.
6. Allcock H. R., Cook N. J., Mack D. P. Phosphonitrilic Compounds. XV. High Molecular Weight Poly-bis(amino)phosphazenes and Mixed – Substituent Poly(amino-phosphazenes). – Inorg. Chem., 1972, v. 11, № 9, p. 2584.
7. Allcock H. R., Kugel R. G. Phosphonitrilic Compounds. V. Cyclized Products from the Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazene (Phosphonitrilic Chloride Trimer) with Aromatic Dihydroxy, Dithiol, and Diamino Compounds. – Inorg. Chem., 1966, v. 5, № 5, p. 1016.

8. Allen R. N., O'Brien J. P., Allcock H. R. Crystal and Molecular Structure of Platinum - Cyclophosphazene Complex: *cis*-Dichloro octa(methylamino)cyclotetraphosphazene - N,N'-platinum II. - J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 12, p. 3987.
9. Alexander M. N., Desper C. R., Sagalyn P. L., Schneider N. S. Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Study of the Mesomorphic Transition in Poly-bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene. - Macromolecules, 1977, v. 10, № 4, p. 721.
10. Desper C. R., Schneider N. S., Higginbotham E. Mesomorphic Structure in Poly(organophosphazenes). - Polymer Letters, 1977, v. 15, p. 457.
11. Schneider N. S., Desper C. R., Singler R. E. The Thermal Transition Behavior of Polyorganophosphazenes. - J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 11, c. 3087.

МОСКОВСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Поступила в редакцию
1.IV.1980

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYBUTYLAMINOPHOSPHAZENE

Kireev V. V., Mitropol'skaya G. I., Tchernyshov Ye. A.

Summary

Polybutylaminophosphazene has been synthesized by the interaction of polydichlorophosphazene and *n*-butylamine and characterized. The degradation of a product in solutions of formic and propionic acids was found, and some regularities of its curing by hexamethylene diisocyanate were studied.