

УДК 541.64:547.241:536.7

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА
НА ФАЗОВО-АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ
ФТОРАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Шаров В. Н., Иванова Г. А., Королько В. В.,
Милешкевич В. П., Клебанский А. Л., Саратовкина Т. И.,
Сидорович Е. А., Суркова Н. С., Еурлинд С. К.,
Пчелинцев В. В.*

На основе полидихлорфосфазена и фторалкоголятов лития получены каучукоподобные фторалкоксифосфазеновые полимеры. Использование в тех же условиях фторалкоголятов натрия приводит к образованию кристаллических полимеров. Методами механической спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурным анализом изучено фазово-агрегатное состояние обоих типов полимеров. Показано, что аморфная модификация полимера в определенных условиях необратимо переходит в кристаллическую форму, что обусловлено конформационными превращениями полимерной цепи. Изучено влияние полярности среды, природы щелочного металла во фторалкоголе и температуры реакции на фазово-агрегатное состояние образующегося фторалкоксифосфазенового полимера. Обсужден предлагаемый механизм реакции фторалкоксилирования полидихлорфосфазена.

В 1965–1968 гг. Олжоком [1, 2] реакцией индивидуальных фторалкоголятов (Φ_A) натрия с полидихлорфосфазеном ($\Pi\chi\Phi$) в тетрагидрофурано-бензольном растворе были получены высокоплавкие кристаллические пленкообразующие фторалкоксифосфазеновые полимеры ($\Phi\Pi$) формулы $-NP(OCH_2R_F)_2-$, где $R_F=CF_3, C_2F_5, C_3F_7$, [2]. В работе [3] было показано, что замена во Φ_A натрия литием и проведение реакции в эфиробензольной среде приводят к получению $\Phi\Pi$ ($R_F=-C_2F_5, C_6F_{13}$ и $CF_2CF_2OCF_3$), обладающих эластическими свойствами¹.

Нами синтезирован ряд новых каучукоподобных $\Phi\Pi$ на основе $LiOCH_2R_F$, где $R_F=CF_3, C_4F_9, HCF_2CF_2, H(CF_2CF_2)_2$ и $H(CF_2CF_2)_3$. Строение эластомеров подтверждено ИК- и ЯМР-спектроскопией на ядрах 1H , ^{19}F и ^{31}P , а также данными элементного анализа. Все «литиевые» $\Phi\Pi$ нерастворимы в алифатических и ароматических углеводородах, вулканизаты на их основе обладают высокой бензомаслостойкостью (на уровне резин из фторуглеродных каучуков). Полимеры с трифторметил- и гидрофторированными радикалами R_F частично растворимы в простых и сложных эфирах, кетонах, смеси ацетон – фреон-113, но нерастворимы во фторорганических растворителях. Наоборот, полимеры с C_2F_5 и более объемистыми перфторалкильными

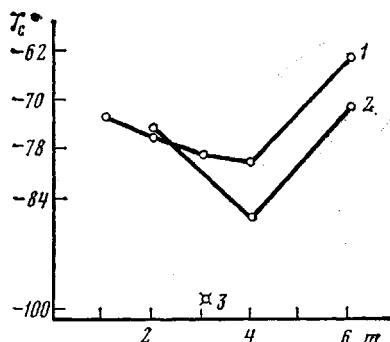


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования полимеров $-NP[OCH_2 \cdot (CF_2)_mX]_2-$ от размера заместителя m : 1 – $X=F$, 2 – $X=H$, 3 – полимер $-NP(OCF_2CF_2OCF_3)_2-$

¹ Другой способ получения фторалкоксифосфазеновых эластомеров, разработанный Роузом [4], заключается в обработке $\Pi\chi\Phi$ смесью двух различных Φ_A натрия.

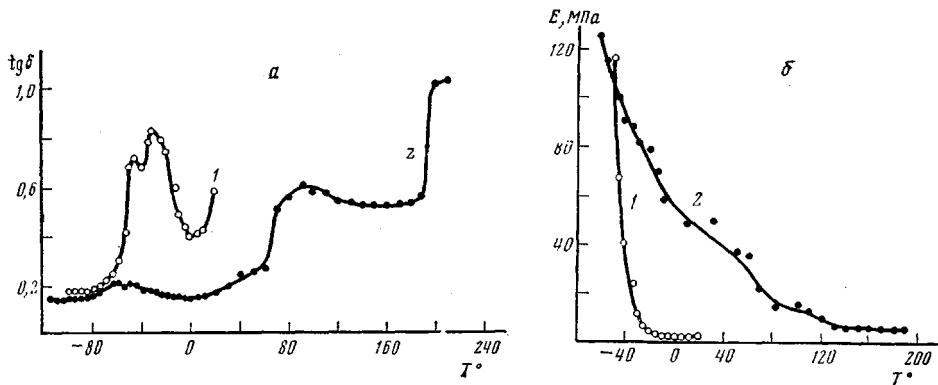


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (а) и динамического модуля упругости E (б) поли-бис-трифторметоксифосфазенов, полученных в диэтиловом эфире при 35° с использованием ФА лития (1) и ФА натрия (2)

или перфторалкооксильными радикалами растворимы только во фторорганических растворителях.

Как видно из рис. 1 каучукоподобные полимеры обладают хорошими низкотемпературными свойствами, при этом наблюдается картина, характерная для других классов фторкаучуков [5, 6]: с увеличением объема заместителя температура стеклования полимера сначала понижается до определенного предела, а затем вновь возрастает.

«Литиевые» полимеры обладают термостойкостью того же порядка, что и «натриевые» кристаллические ФП и имеют сходные термограммы [3, 7]. Начало потери массы у образцов полимеров при нагревании в вакууме со скоростью 3 град/мин наблюдается при $270\text{--}300^\circ$. По данным ТГА, термостойкость этих полимеров незначительно изменяется с уменьшением объема радикала R_F в ряду $C_4F_9 \geq C_3F_7 > C_2F_5 > CF_3$, что согласуется с изменением термической стабильности их тримерных циклических аналогов [8]. При нагревании образцов всех полимеров выше 150° происходит постепенное уменьшение характеристической вязкости. Полученные полимеры являются огнестойкими: их предельный кислородный индекс составляет $70\text{--}80\%$ ².

Для изучения влияния условий синтеза на свойства образующихся полимеров нами синтезирован ряд кристаллических ФП ($R_F = CF_3, C_2F_5, C_3F_7, H(CF_2CF_2)_n$, где $n=1, 2, 3$) на основе индивидуальных ФА натрия в разных средах (ТГФ — толуол при 60° , диэтиловый эфир — толуол при 35°). Фазово-агрегатное состояние этих полимеров исследовали методами механической спектроскопии [9] и дифференциальной сканирующей калориметрии [10]. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами по методу кручения шнурка на аналогичных кристаллических полифосфазенах [7]. На кривой температурной зависимости динамического модуля этих полимеров сохраняются высокие значения E до температур $80\text{--}130^\circ$ (фазовый переход T_g), при которых наблюдается резкое падение динамического модуля, связанное с плавлением кристаллической фазы. В той же области на кривой температурной зависимости тангенса угла механических потерь отмечается значительный рост механических потерь, который наблюдается также при температурах 200° (рис. 2). Напротив, для ФП, полученных с ФА лития, характерна температурная зависимость E и $\text{tg } \delta$, типичная для аморфных полимеров, причем своеобразная область α -перехода с двумя максимумами на кривой $\text{tg } \delta$ свидетельствует об определенном типе упорядоченности объемистых заместителей, проявляющих себя независимым образом, как это имеет место при поведении гребнеобразных полимеров.

² Данные Ф. А. Галил-Оглы (НИИРП).

Таблица 1

Температуры фазовых переходов кристаллических полимеров
[NP(OCH₂R_F)₂]_n, полученных с ФА натрия в ТГФ при 60° (22 ч)

| R _F | T ₁ ° | T ₂ ° | R _F | T ₁ ° | T ₂ ° |
|-------------------------------|------------------|------------------|--|------------------|------------------|
| CF ₃ | 83 | 242 | HCF ₂ CF ₂ | 8 * | 240 |
| C ₃ F ₇ | 131 | 241 | H(CF ₂ CF ₂) ₃ | 1 * | 240 |

* Кристалличность полимеров выражена слабо и обнаруживается лишь при повторном прогревании.

Таблица 2

Влияние полярности растворителя на свойства ФП на основе фторалкоголятов лития

| Растворитель | ϵ_{25}° , [14] | Фторалкоголят (условия реакции) | |
|------------------|--------------------------------|---|--|
| | | CF ₃ CH ₂ OLi (35°, 35 ч) | HCF ₂ CF ₂ CH ₂ OLi (60°, 22 ч) |
| Дибутиловый эфир | 3,06 | Аморфный | Аморфный |
| Дизтиловый эфир | 4,22 | Аморфный | — |
| ТГФ | 7,39 | Кристаллический ($T_{пл}^*$ 80°) | Кристаллический ($T_{пл}^*$ 40°) |

* Здесь и в табл. 3, 4 $T_{пл}$ определены методом механической спектроскопии.

Таблица 3

Влияние температуры реакции на свойства ФП на основе фторалкоголятов лития в системе растворителей дибутиловый эфир – толуол

| Темпера- тура реакции, °C | Фторалкоголят (время реакции) | |
|------------------------------------|--|--|
| | CF ₃ CH ₂ OLi (35 ч) | C ₃ F ₇ CH ₂ OLi (35 ч) |
| 35 | Аморфный | Аморфный |
| 60 | Аморфный | Аморфный |
| 100 | Кристаллический ($T_{пл}$ 80°) | Кристаллический ($T_{пл}$ 100°) |

Таблица 4

Влияние природы щелочного металла во фторалкоголяте MOC₂R_F
на фазовое состояние ФП
(Дизтиловый эфир, 35°, 35 ч, М – металл)

| R _F | Фазовое состояние ФП | | | |
|-------------------------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| | Li | Li (50 мол. %) + + Na (50 мол. %) | Na | K |
| CF ₃ | Аморфный | – | Кристаллич., $T_{пл}$ 80° | Кристаллич., $T_{пл}$ 80° |
| C ₃ F ₇ | Аморфный | Кристаллич., $T_{пл}$ 0° | Кристаллич., $T_{пл}$ 130° | – |

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было также подтверждено, что ФП, полученные с ФА натрия как в ТГФ при 60°, так и в дизтиловом эфире при 35°, являются кристаллическими полимерами [11] (табл. 1). Они имеют фазовые переходы при температурах 80–130° (T_1) и при 240° (T_2), причем первый пик плавления в отличие от второго чувствителен к природе заместителя. Для литиевых ФП, полу-

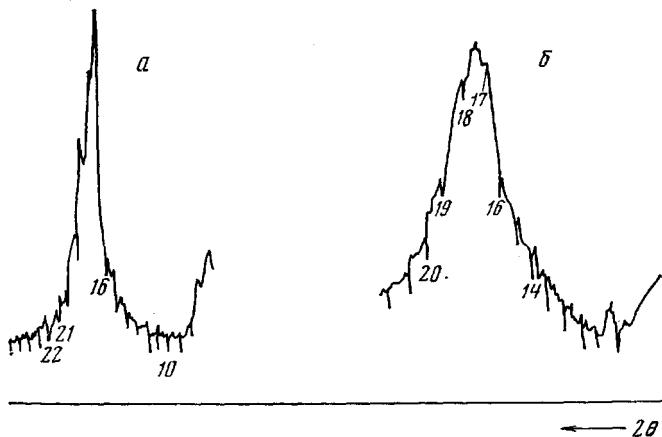


Рис. 3. Дифрактограммы образцов поли-бис-трифторэтокси-фосфазенов, полученных на основе ФА натрия (а) и ФА лития (б). Цифры на дифрактограммах — значения угла 2θ

ченных в диэтиловом эфире при 35° , найдены лишь переходы, связанные со стеклованием полимеров.

Для изучения фазово-агрегатного состояния обоих типов ФП был применен также рентгеноструктурный метод анализа. На дифрактограммах «натриевых» полимеров, полученных в диэтиловом эфире при 35° , наблюдаются два максимума в области углов $2\theta = 6-7^\circ$ и $17-18^\circ$ (рис. 3, а), что может свидетельствовать о двух типах кристаллических решеток. Содержание кристаллической фазы в полимере, рассчитанное по методике [12], достигает 40%. В то же время на дифрактограммах ФП, полученных в аналогичных условиях с ФА лития, наблюдается аморфное гало без дискретных кристаллических рефлексов (рис. 3, б). Наконец, вулканизаты на основе «литиевых» полимеров обладают характерными свойствами резин: их относительное удлинение без наполнителя составляет 350–400% при остаточном 2–3% [13].

Таким образом, в отличие от «натриевых» «литиевые» полимеры являются каучуками. Они образуются лишь при использовании ФА лития в мягких условиях синтеза — при низкой полярности среды (диэтиловый эфир — толуол, дибутиловый эфир — толуол) и при температуре реакции не выше 60° . Повышение полярности (табл. 2) и температуры (табл. 3) приводит к образованию кристаллических ФП. Тот же результат достигается и при замене во ФА лития натрием или калием, даже когда эта замена проведена лишь частично (табл. 4). Кроме того, аморфные полимеры переходят в кристаллическую форму при длительном нагревании образцов каучуков в полярных растворителях (ацетон, ТГФ, диглим).

Перечисленные факторы — замена лития натрием или калием во ФА, увеличение полярности реакционной среды, повышение температуры реакции фтораллоксилирования — действуют однозначно и приводят к необратимому переходу эластомера в кристаллический полимер. Из измерений плотности каучукоподобных и кристаллических ФП по методу [15] следует, что этот переход сопровождается уменьшением объема (контракцией) системы (табл. 5).

По нашему мнению, различие в свойствах «натриевых» и «литиевых» ФП не может быть объяснено дефектностью фосфазеновой цепи (наличием группы $P - Cl$, $P - OH$, NH) и обусловлено различным пространственным расположением фрагментов их полимерных цепей. Известно [16–19], что в органофосфазеновых полимерах наряду с *цис-транс-планаарной* могут существовать и менее энергетически выгодные *транс-транс-и гош-конформации*. По-видимому, достаточно высокое содержание последних приводит к разрыхленности структуры ФП и возникновению его аморфной формы. Об этом свидетельствует необратимый переход в

Таблица 5

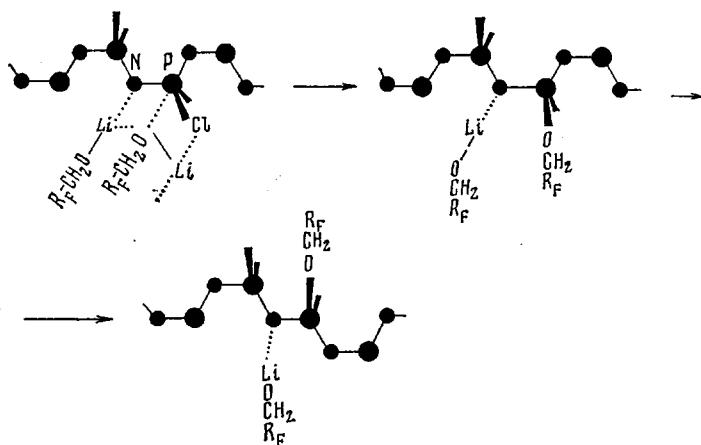
Изменение плотности (Δd) при переходе от аморфной к кристаллической форме полимеров $[NP(OCH_2R_F)_2]_n$

| R_F | d_4^{20} , кг/м ³ | | Δd , кг/м ³ |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| | аморфный | кристаллический | |
| CF_3 | 1650 | 1710 * | 60 |
| C_3F_7 | 1720 | 1750 | 30 |
| $H(CF_2CF_2)_3$ | 1790 | 1840 | 50 |

* Лит. данные [2]: d_4^{20} 1710 кг/м³.

определенных условиях аморфной формы в кристаллическую, сопровождающийся уменьшением пространственной дефектности структуры (табл. 5).

Не вызывает сомнений, что структурные отличия аморфной и кристаллической форм исследованных ФП возникают в процессе фтораллоксилирования ПХФ. Поэтому надо полагать, что замещение атомов хлора ФА натрия и лития протекает по разным механизмам. Известно [20], что алкоголяты существуют в растворах в ассоциированной форме. Измерение при комнатной температуре молекулярных масс трифторэтилатов лития и натрия [21] показало, что в диэтиловом эфире для CF_3CH_2OLi молекулярная масса оказалась близкой к гексамеру (6,1 мономерных звеньев), а для CF_3CH_2ONa был определен коэффициент 4,3. В ТГФ найденные величины составляли соответственно 4,3 и 1,1. Приведенные данные указывают на то, что фтораллоксилирование ФА лития должно протекать при активном участии высокоассоциированных циклических форм алкоголята. Учитывая пространственное строение последних и расположение звеньев ПХФ, можно предположить возникновение в переходном комплексе дополнительной координации соседнего атома лития ассоциата с атомом азота ПХФ.



Вследствие этого в момент замещения два объемных лиганда присоединены к двум соседним атомам полимерной цепи и находятся в *цис*-положении. Взаимное отталкивание этих лигандов при распаде комплекса приводит к повороту фрагмента цепи вокруг связи Р—N и возникновению иной конформации, стабилизирующейся в слабополярных средах за счет межцепного взаимодействия. Такой механизм обусловливает достаточно высокое содержание в «литиевом» ФП менее энергетически выгодных конформаций, создающих разрыхленность упаковки и аморфность полимера.

При замещении ФА натрия в среде ТГФ атака осуществляется молекулой (или даже ионами) алкоголята, поэтому *цис*-*транс*-планарная конформация ПХФ не нарушается и образуется кристаллическая форма ФП. При использовании диэтилового эфира участие в замещении «натриевых» ассоциатов в принципе возможно, однако стабилизация энергетически невыгодных конформаций не достигается, так как замену во ФА лития натрием можно расценивать как повышение полярности среды.

Таким образом, результаты нашей работы свидетельствуют о существовании в аморфных модификациях ФП определенного набора как более, так и менее энергетически выгодных конформаций.

Исходные вещества. Гексановый раствор гексахлорциклотрифосфазена отмывали водой до нейтральной реакции на ион хлора, сушили над Al_2O_3 , затем проводили перекристаллизацию и сушку продукта; $T_{\text{пл}} 112-113^\circ$.

Фтороспирты перегоняли при атмосферном давлении в токе аргона; температуры кипения их соответствовали литературным данным.

ТГФ, диэтиловый и дигидрофторометиловый эфиры освобождали от перекисей выдерживанием над КОН, затем кипятили над КОН и перегоняли над металлическим натрием в токе аргона.

Полидихлорфосфазен (ПХФ) получали полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена в «пирексных» ампулах при 250° (остаточное давление 1–2 тор) в течение 20–40 ч. Высокомолекулярный ПХФ с $[\eta] \geq 2,0$ дL/g (толуол, 25°) осаждали из токсичного раствора гексана. Выход полимера 35–50%.

Фторалкоголиаты (ФА) получали взаимодействием фтороспиртов с 5–10%-ным избытком щелочного металла (Li , Na , K) при комнатной температуре в среде электронодонорного растворителя (диэтиловый или дигидрофторометиловый эфиры, ТГФ). Концентрация ФА составляла 2,5–3,0 моль/л.

Синтез фторалкоксифосфазеновых полимеров $[\text{NP}(\text{OCN}_2\text{R}_F)_2]_n$ осуществляли в трехгорной колбе, снабженной мешалкой, холодильником, капельной воронкой и водом для аргона. К раствору ФА, взявшему с избытком 10–15%, при $5-10^\circ$ и перемешивании прибавляли раствор (~5 вес.%) ПХФ в толуоле (бензоле). Затем реакционную массу перемешивали при нагревании в течение определенного времени (температура и длительность указаны в тексте и таблицах). По окончании реакции замещения выпавший полимер отделяли от солей (LiCl , NaCl или KCl) промывкой водой, растворяли в органическом или фторорганическом растворителе (в зависимости от строения радикала R_F) и промывали водой от следов солей и щелочей до нейтральной реакции и отсутствия иона хлора. После высаживания и сушки в вакууме при $40-50^\circ$ выход полимера составлял 85–92%. Содержание в нем незамещенного хлора составляло менее 0,1%.

Температуры стеклования полимеров определяли по методике [22].

Исследование фазово-агрегатного состояния методом дифференциальной сканирующей калориметрии [10] проводили на приборе ДСМ-2 в температурном интервале $-120 - +300^\circ$.

Для исследования полимеров методом механической спектроскопии образцы прессовали в виде цилиндров высотой и диаметром 0,01 м при температуре $100-120^\circ$ и давлении 15 МПа. Испытания проводили на маятниковом эластометре КС.

Рентгеноструктурные исследования фторалкоксифосфазеновых полимеров производили путем съемок образцов на дифрактометре УРС-50 с использованием излучения Cu K_α с $\lambda = 0,1539$ нм. Монохроматизацию излучения осуществляли с использованием фильтра из Ni-фольги. Дифрактометр был снабжен специально сконструированной термокамерой, что позволило проводить исследования в широком температурном интервале (до 200°).

Определение плотности полимеров (в монолите) проводили дилатометрически по методу [15], используя в качестве смачивающей инертной жидкости *n*-октан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allcock H. R., Kugel L. R., Valan K. I. Phosphonitrilic Compounds. VI High Molecular Weight Poly(alkoxy- and aryloxyphosphazenes).— Inorgan. Chem., 1966, v. 5, № 10, p. 1709.
2. Г. Оллок, Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, с. 417.
3. А. с. 217638 (СССР). Способ получения высокомолекулярных полифторалкоксифосфазенов / Барташев В. А., Соколов Е. И., Клебанский А. Л., Саратовкина Т. И., Черняевская Т. Л., Шаров В. Н.— Опубл. в Б. И., 1968, № 16.
4. Rose S. H. Synthesis of Phosphonitrilic Fluoroelastomers.— J. Polymer Sci. B, 1968, v. 6, p. 837.
5. Анкудинов А. К. Синтез и свойстваmono- и бифункциональных фторорганических, а также фторалкокси(алкил)фенилсилановых соединений и фторсиликсновых эластомеров на их основе: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ВНИИСК, 1977, 83 с.

6. Шаров В. Н., Клебанский А. Л., Барташев В. А. Полимеры на основе циклических (полифтор)алкилен(полифтор)алкилфосфатов.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 653.
7. Connely T. M., Gillham I. K. Polyphosphazenes: thermomechanical transitions.— J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 2, p. 473.
8. Пронс В. Н., Гринблат М. П., Шаров В. Н., Клебанский А. Л. Некоторые свойства и анализ ГЖХ, фторалкокси- и фторалкоксигалогенциклофосфазенов.— Ж. общ. химии, 1977, т. 47, № 9, с. 1247.
9. Сидорович Е. А., Марей А. И. Исследование молекулярной релаксации эластомеров различной структуры.— В кн.: Физические свойства эластомеров. Л.: Химия, 1975, с. 97.
10. Сидорович Е. А., Стадник В. Р., Котельников Г. В., Горячев В. И. Дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2 — прибор для определения калориметрического спектра веществ.— В кн.: Тезисы докл. VII Всес. конф. по калориметрии. М., 1977, т. 2, с. 458.
11. Суркова Н. С., Сидорович Е. А., Марей А. И., Иванова Г. А., Шаров В. Н. Исследование фазово-агрегатного состояния полифторалкоксифосфазенов.— В кн.: Физические свойства новых эластомеров, М.: ЦНИИНефтехим, 1978, с. 141.
12. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 72.
13. Шаров В. Н., Иванова Г. А., Королько В. В., Милешкевич В. П., Клебанский А. Л., Пчелинцев В. В., Сидорович Е. А., Курлянд С. К. Влияние условий синтеза на фазово-агрегатное состояние фторалкоксифосфазеновых полимеров.— Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 1113.
14. Справочник химика. 3-е изд. испр. Л.: Химия, 1971, т. 1, с. 956.
15. Гаузнер С. И., Киселис С. С., Осокина А. П., Павловский А. Н. Измерение массы, объема и плотности. М.: Изд-во стандартов, 1972, с. 559.
16. Giglio E., Rompa F., Ripamonti A. Molecular configuration of linear poly(phosphonitrile chloride).— J. Polymer Sci., 1962, v. 59, № 168, p. 293.
17. Allcock H. R. Structural effects in heteroatom systems. I. The influence of steric effects on oligomer-polymer interconversions in the phosphazene (phosphonitrile) series.— Inorgan. Chem., 1966, v. 5, № 8, p. 1320.
18. Allcock H. R., Allen R. W., Meister I. I. Conformational Analysis of Poly(dihalophosphazenes).— Macromolecules, 1976, v. 9, № 6, p. 950.
19. Allen R. W., Allcock H. R. Conformational Analysis of Poly(alkoxy- and aryloxyphosphazenes).— Makromolecules, 1976, v. 9, № 6, p. 956.
20. Price C. C., Carmelite D. D. Reactions of Epoxides in Dimethyl Sulfoxide Catalyzed by Potassium *t*-Butoxide.— J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 17, p. 4039.
21. Методы исследования полимеров / Под ред. Праведникова А. И. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 155.
22. Рейх В. Н., Файнберг Б. А. Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов.— М.: Госхимиздат, 1951, с. 61.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
23.IV.1980

STUDY OF THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF SYNTHESIS ON THE PHASE-AGGREGATE STATE OF FLUOROALKOXYPHOSPHAZENE POLYMERS

*Sharov V. N., Ivanova G. A., Korol'ko V. V.,
Mileshkevitch V. P., Kleban'skii A. L., Saratovkina T. I.,
Sidorovitch Ye. A., Surkova N. S., Kurlyand S. K.,
Ptchelintsev V. V.*

Summary

The rubber-like fluoroalkoxyphosphazene polymers have been synthesized from polychlorophosphazene and lithium fluoroalcoholates. Using of sodium fluoroalcoholates in same conditions results in the formation of crystalline polymers. The phase-aggregate state of both types of polymers has been studied by mechanical spectroscopy, differential scanning calorimetry and X-ray structural analysis methods. The irreversible transition of amorphous modification into crystalline form as a result of conformational transformations of the polymer chain is shown for definite conditions. The influence of medium polarity, nature of alkaline metal in fluoroalcoholate, temperature of the reaction of substitution of chlorine atoms onto fluoroalkoxy-groups on the phase-aggregate state of the product was studied. The mechanism of fluoroalkylation of polychlorophosphazene is discussed.