

УДК 541.64:547.241

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИАЛКОКСИФОСФАЗЕНОВ**

*Киреев В. В., Биттирова Ф. А., Митропольская Г. И.,
Микитаев А. Е., Папков В. С., Ильина М. Н.*

Синтезированы и охарактеризованы полидиалкоксифосфазены с длинноцепочечными боковыми радикалами и установлено наличие у них определенного порядка в расположении боковых радикалов. Полученные полидиалкоксифосфазены являются химически инертными и практически не изменяют массы и приведенной вязкости в процессах длительной выдержки в растворах минеральных кислот и щелочей; в условиях изотермического нагревания наблюдается уменьшение указанных показателей. Исследованы механические и термомеханические характеристики полидиалкоксифосфазенов.

Среди многочисленных полифосфазенов особый интерес представляют полиорганоксифосфазены, легко образующиеся при обработке полидихлорфосфазена алкоколятами или фенолятами щелочных металлов [1]. Однако до недавнего времени практически не были известны полифосфазены с длинными алифатическими радикалами в боковой цепи. В работе [2] было сообщено о синтезе поли-ди-(*n*-октилокси)фосфазена (ПОФ); в настоящей работе приведены сведения о получении поли-ди-(*n*-гексилокси)фосфазена (ПГФ) и поли-ди-(*n*-додецилокси)фосфазена (ПДФ), а также проведено сравнительное изучение некоторых свойств этих трех полимеров.

Исходные вещества. *n*-Гексанол и *n*-додеканол сушили свежепрокаленной окисью кальция и перегоняли (т. кип. 157 и 255–259° соответственно). Очистку исходного гексахлорциклогексофосфазена и его полимеризацию проводили по методикам, приведенным в работе [1].

ПГФ и ПДФ синтезировали, как и ПОФ [2], обработкой полидихлорфосфазена избытком соответствующих алкоголятов в среде сухого диглима. Выделение и очистку полимеров осуществляли так же, как и в работе [2].

Методы исследования. Приведенную вязкость, а также газопроницаемость полимеров измеряли, как в работе [2]. Рентгенографические исследования осуществляли на приборе УРС-50И с использованием Си K_{α} -излучения.

Ползучесть на воздухе и в различных средах, а также термомеханические исследования проводили на приборе Журкова с постоянным напряжением. Механические измерения выполняли на приборе типа «Поляни».

ИК-спектры записывали на приборе ИКС-22 для пленок, полученных из растворов полимеров в хлороформе. ЯМР-спектры снимали на приборе ВС-497 при рабочей частоте 60 МГц для растворов исследуемых веществ в дейтерохлороформе. ЯМР ^{31}P -спектры записывали на приборе «Bruker HX-90» (рабочая частота 36,43 МГц) для растворов полимеров в дейтерохлороформе с использованием 85%-ной H_3PO_4 в качестве внешнего стандарта. Потенциометрическое титрование спиртовых растворов проб реакционной смеси при синтезе полимеров проводили спиртовым раствором HCl на потенциометре ЛПМ-60М с блоком автоматического титрования.

Полноту замещения атомов хлора в полидихлорфосфазене при получении ПГФ и ПДФ, как и в случае синтеза ПОФ [2], контролировали потенциометрическим титрованием не вступившего в реакцию алкоколята, ИК-спектрами и элементным анализом. Как видно из табл. 1, при температуре 130–140° синтез ПГФ и ПДФ достаточно вести 40 и 80 ч соответственно; при этих условиях достигается практически полное замещение атомов хлора на алкокси-радикалы. В ИК-спектрах полученных полимеров отсутствуют полосы поглощения в области 550–600, 2700–2800 и

Таблица 1

Изменение содержания хлора в процессе синтеза * ПГФ и ПДФ

Время реакции, ч	Содержание хлора (%) при синтезе		Время реакции, ч	Содержание хлора (%) при синтезе	
	ПГФ	ПДФ		ПГФ	ПДФ
1,5	13,8	25,1	40,0	Следы	8,2
8,5	10,0	20,8	60,0	>	3,1
20,0	1,2	15,3	80,0	>	Следы

* В диглиме при 130–140°.

Таблица 2

Изменение веса и приведенной вязкости ПГФ и ПДФ в процессе выдержки на воздухе и в 5%-ных водных растворах HCl и KOH

Полимер	Изменение $\eta_{\text{пр}}$, дL/g (числитель), и потеря в весе, % (знаменатель), в процессе выдержки полимеров в течение 100 ч		
	при 140° на воздухе	в 5%-ном KOH	в 5%-ном HCl
ПГФ	0,30 55,0	0,05 3,5	0,08 5,1
ПДФ	0,13 15,0	0 1,5	0,01 2,4

3200–3400 см⁻¹, характерные для валентных колебаний групп Р – Cl, Р – OH и N – H соответственно, что также свидетельствует о полноте замещения.

ЯМР ³¹P-спектры ПГФ и ПДФ характеризуются наличием синглетного сигнала в области –8,0 – +8,3 м.д. Химические сдвиги 4,5, 1,5 и 0,8 м.д. на спектрах ПМР поликаксифосфазенов соответствуют группам O – CH₂, (CH₂)_n и CH₃. Ниже приведены найденные из спектров ПМР и вычисленные соотношения интенсивностей сигналов протонов аллоксигрупп синтезированных полимеров.

Полимер	ПГФ	ПОФ	ПДФ
Соотношение интенсивностей сигналов протонов групп OCH ₂ : CH ₂ : CH ₃ :			
найдено из спектров ПМР	1,9 : 8,0 : 3,0	2,1 : 12,0 : 3,0	2,4 : 19,5 : 3,1
вычислено	2 : 8 : 3	2 : 12 : 3	2 : 20 : 3

Сигналы протонов групп Р – OH и N – H на спектрах ПМР полимеров отсутствуют, что также свидетельствует о полноте реакции замещения и об отсутствии побочных гидролитических реакций.

ПГФ и ПДФ растворимы в хлороформе, серном эфире, бензоле, а при нагревании – в CCl₄ и хлорбензоле; они нерастворимы в воде, минеральных кислотах и таких органических растворителях, как ацетон, этанол, ДМФ.

ПГФ и ПДФ фракционировали методом дробного осаждения из 1%-ного раствора в бензоле ацетоном. Исходные полимеры и их фракции имеют одинаковый элементный состав, совпадающий с вычисленным значением, а также одинаковые значения химических сдвигов на спектрах ЯМР ³¹P (8,1–8,2 м.д.) и идентичные ИК-спектры. Однако и исходные полимеры и их фракции обнаруживают аномалии в концентрационной зависимости приведенной вязкости, которые не позволили определить характеристическую вязкость. Возможно, причина этих аномалий, так же как и в случае ПОФ [2], связана с образованием ассоциатов макромолекул в растворе, которые при разбавлении постепенно распадаются, увеличивая вязкость.

При изотермическом нагревании на воздухе ПГФ и ПДФ при 140°

происходит постепенное уменьшение веса и приведенной вязкости, в большей степени характерное для ПГФ, чем для ПДФ. Так, при нагревании в течение 10 ч при 140° потеря в весе для ПГФ уже составляет 15%, а приведенная вязкость 0,5%-ного раствора уменьшается от 0,38 до 0,13 дL/g. Для ПДФ в данных условиях потеря в весе достигает только 5%, а вязкость уменьшается от 0,20 до 0,15–0,19 дL/g. В то же время в среде 5%-ных водных растворов KOH и HCl деструктивные процессы выражены слабее (табл. 2). Так же как и для ПОФ [2], причиной низкой термической стабильности исследованных полиаллоксифосфазенов может быть дестабилизирующее основную цепь пространственное взаимодействие объемистых боковых заместителей, а также дефекты основной цепи макромолекул [3].

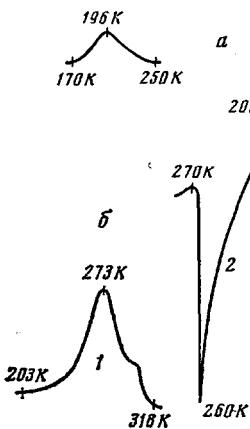


Рис. 1

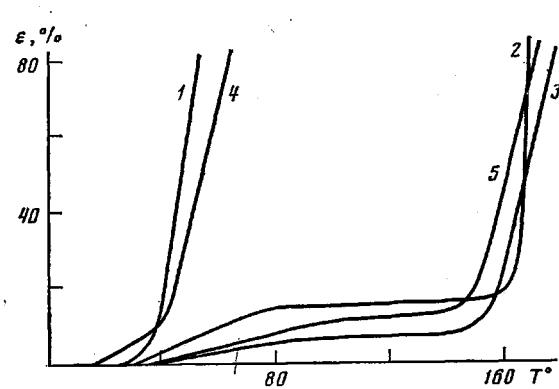


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы ПОФ (а) и ПДФ (б). 1 – нагревание (скорость 20 град/мин), 2 – охлаждение

Рис. 2. Термомеханические кривые ПДФ (1, 5) и ПОФ (2–4), снятые при постоянно приложенной нагрузке. 1, 2, 4 – сжимающая нагрузка 0,4 (1); 0,1 (2) и 0,2 МПа (4); 3, 5 – растягивающая нагрузка 0,05 МПа

Несмотря на невысокое значение приведенной вязкости, которая составляет для ПДФ 0,20 дL/g, этот полимер образуется из раствора в хлороформе гибкие эластичные пленки в отличие от ПГФ, который не образует их, хотя приведенная вязкость этого полимера равна 0,38 дL/g.

Ранее методом импульсной ЯМР-спектроскопии и диэлектрическим методом были исследованы релаксационные свойства ПОФ, ПГФ и ПДФ, обнаружены две основные области релаксации и установлена взаимосвязь температур переходов с размерами боковых радикалов [4]. Результаты релаксационных методов исследования согласуются с данными дифференциальной сканирующей калориметрии¹ (рис. 1).

На термограмме ПОФ, полученной при нагревании, присутствует эндотермический пик плавления при 0° (273 K); на кривой охлаждения проявляется более резкий экзотермический пик при -13° (260 K), характерный для кристаллизации. Темпера тура кристаллизации и плавления, найденная по площади этих пиков, составляет 14,5 кал/g. Разница в температурах плавления и кристаллизации (0 и -13°) соответствует обычно наблюдаемым для высокомолекулярных соединений различиям в этих параметрах. Различие в температурах фазового перехода, найденных из калориметрических и релаксационных измерений [4], также находится в разумных пределах. ПГФ в отличие от ПДФ, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, не обнаруживает фазовых переходов первого рода. Несколько необычной является термограмма ПОФ, характеризующаяся наличием асимметрического эндотермического пика

¹ Калориметрические измерения выполнены Ю. К. Годовским, которому авторы выражают искреннюю благодарность.

при -77° (196 К). По форме этот пик соответствует фазовому переходу (в случае стеклования он должен был бы иметь S-образную форму), однако он характеризуется низкой теплотой ($-2,45$ кал/г). Тем не менее с большой долей вероятности он, видимо, отвечает стеклованию, что согласуется с данными релаксационных измерений [4], в соответствии с которыми ПОФ имеет $T_c = -78^{\circ}$. Несмотря на отсутствие на термограммах ПГФ и ПОФ пиков, соответствующих фазовому переходу, эти полимеры все же обладают определенной упорядоченностью, о чем свидетельствуют их дифрактограммы, характеризующиеся наличием аморфного гало в области значений угла $2\theta \approx 20^{\circ}$ и наличием узких дифракционных пиков в области малых углов.

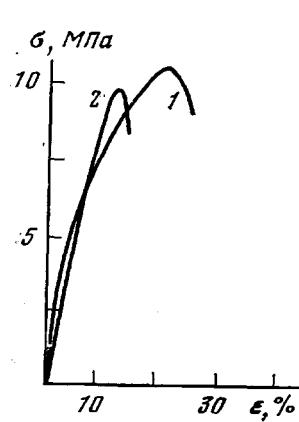


Рис. 3. Кривые растяжения:
1 – ПОФ, 2 – ПДФ

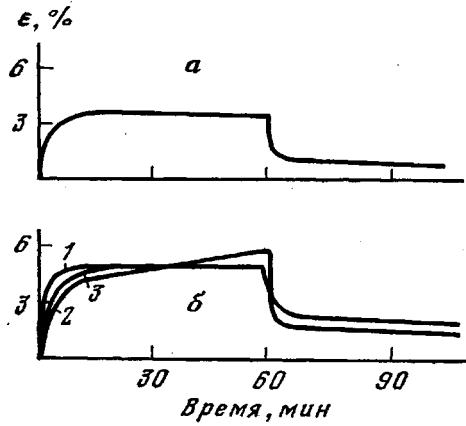


Рис. 4. Кривые ползучести ПДФ (а), ПОФ (б) при $\sigma = 3,4$ МПа. б: 1 – воздух, 2 – плазма крови, 3 – вода

Положение дифракционного максимума в области малых углов зависит от длины бокового алкильного радикала; межплоскостное расстояние d_1 растет с увеличением длины боковой цепи в ряду ПГФ – ПОФ – ПДФ.

Данные структурных методов позволяют предположить, что в ПДФ наблюдается согласованное расположение боковых цепей при неупорядоченном положении основной цепи. В ПГФ и ПОФ, видимо, только еще начинают появляться элементы упорядочения боковых цепей, что проявляется при рентгеноструктурном анализе и не проявляется термодинамически.

Выявленные структурные особенности полиаллоксифосфазенов сказываются на их термомеханических и механических характеристиках. В связи с тем что прочные эластичные пленки образуют только ПДФ и ПОФ, исследованию были подвергнуты эти полимеры.

При действии сжимающей нагрузки $\geq 0,1$ МПа ПДФ сразу после плавления при $20-30^{\circ}$ полностью протекает (рис. 2). Аналогичная кривая получена и для ПОФ, хотя в указанном температурном интервале фазовый переход для него не обнаружен. Видимо, в этом температурном интервале происходит нарушение порядка в расположении боковых октилокси-радикалов и снимаются накладываемые этим порядком ограничения на подвижность основной цепи. Эти предположения подтверждают кривые, снятые при нагрузке, которая оказалась недостаточной для развития течения. В этом случае термомеханические кривые имеют вид, типичный для линейного аморфного полимера. После разрушения порядка в расположении боковых цепей и появления в интервале $20-30^{\circ}$ сегментальной подвижности развивается высокоэластическая деформация и тем большая, чем больше нагрузка (рис. 2, кривые 2 и 3). Течение обоих полимеров осуществляется в интервале $150-170^{\circ}$, что согласуется с результатами релаксационных измерений [4].

Следовательно, наблюдаемая на термомеханических кривых температурная область, где начинает развиваться высокоэластическая деформа-

ция, является интервалом плавления имеющихся в полимерах жидкокристаллических структур. В результате нарушения порядка в расположении боковых групп становится возможным проявление сегментальной подвижности и высокоэластических свойств (если действующая нагрузка оказывается недостаточной для осуществления вязкого течения).

Сделанные заключения согласуются с кривыми растяжения, полученными при комнатной температуре (рис. 3), т. е. в условиях, близких к началу разрушения порядка в расположении боковых цепей. Пленки ПДФ и ПОФ имеют первоначально относительно высокую разрывную прочность: ПОФ — 10,0, ПДФ — 9,5 МПа. Возрастающая нагрузка приводит к разрушению порядка в боковых цепях при более низкой температуре, т. е. к вынужденному плавлению, как это имеет место в случае явления рекристаллизации в кристаллических полимерах. Став изотропным, полимер быстро «протекает» (рис. 2, кривые 1, 4).

С термомеханическими кривыми и кривыми растяжения хорошо согласуются кривые ползучести исследованных полиалкохифосфазенов (рис. 4). При действии постоянной нагрузки 3,4 МПа довольно быстро развивается деформация порядка 4–5%, которая состоит из обратимой высокоэластической и «необратимой»; последняя складывается в свою очередь из двух составляющих — вынужденной высокоэластической и пластической необратимой деформации течения; доля последней возрастает при увеличении длительности нагружения, а доля первой тем больше, чем ближе температура опыта к температуре разрушения порядка в боковых цепях.

Гидрофобный характер исследованных полимеров, обусловленный наличием длинных алкильных радикалов, приводит к тому, что кривые ползучести совпадают при снятии их в различных жидких средах (вода, плазма крови) (рис. 4).

Для полученных пленок ПОФ и ПДФ были определены коэффициенты проницаемости по O_2 , N_2 и Ar ; их величины находятся между значениями коэффициентов проницаемости натурального каучука и полидиметилсиликсанов. Пленки на основе указанных полиалкохифосфазенов обладают пониженной горючностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олжок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, с. 416.
2. Биттирова Ф. А., Киреев В. В., Микитаев А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 30.
3. Alexander M. N., Desper C. R., Sagalyn P. L., Schneider N. S. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 721.
4. Сокольская И. Б., Кочервинский В. В., Киреев В. В., Коршак В. В., Зеленев Ю. В., Биттирова Ф. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 4, с. 911.

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

Поступила в редакцию
25.V.1982

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME POLYALKOXYPHOSPHAZENES

Kireev V. V., Bittirova F. A., Mitropol'skaya G. I.,
Mikitaev A. E., Papkov V. S., Il'ina M. N.

Summary

Polydialkoxyphosphazenes with long-chain side radicals were synthesized and characterized; the existence of certain order in the positioning of side radicals was established. The obtained polydialkoxyphosphazenes were found to be chemically inert leaving the mass and the reduced viscosity actually unchanged, when exposed to solutions of mineral acids and bases; the said parameters were shown to decrease under isothermal heating. Mechanical and thermomechanical properties of polydialkoxyphosphazenes were studied.