

к полимерам должна, на наш взгляд, использоваться максимальная величина возникающего при трении электростатического потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1975, с. 423.
2. Modern Plastics Encyclopedia, 1967, v. 44, № 1а, p. 479.
3. Долгополов В. И. Светотехнические материалы. М.: Энергия, 1972, с. 95.
4. Васильев Ю. И. и др. Пласт. массы, 1974, № 2, с. 61.
5. Shashoua V. E. J. Polymer Sci. A-1, 1963, v. 1, № 1, p. 169.
6. Мухамеджанов А. Б. и др. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 32.
7. Kelemen K., Pal G. Plaste und Kautschuk, 1970, № 12, p. 907.

Высший химико-технологический
институт, НРБ, София

Поступила в редакцию
20.XII.1982

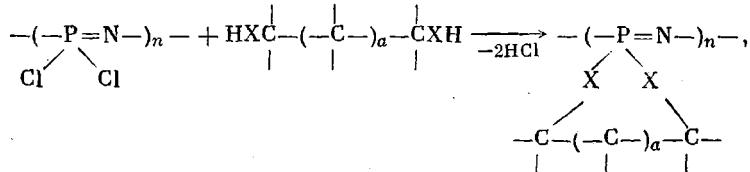
УДК 541.64:547(241+565.2)

КАРДОВЫЕ ПОЛИФОСФАЗЕНЫ НА ОСНОВЕ ПИРОКАТЕХИНА

Фоменко Л. Г., Зинович С. К., Киреев В. В.,
Кисин А. В.

В литературе достаточно полно описаны особенности синтеза и физико-механические свойства кардовых полимеров — полиимидов, полиарилатов, поликарбонатов, полиамидов и т. д. [1], однако практически отсутствуют сведения о кардовых полифосфазенах.

Синтез ряда спироциклических производных гексахлорциклотрифосфазена (**ГХФ**) [2—8], в частности *трис-*o*-фенилендиоксиfosфазена* (**I**), а также наличие в полидихлорфосфазене (**ПХФ**) двух атомов Cl у каждого атома фосфора открывает принципиальную возможность получения кардовых полифосфазенов при взаимодействии **ПХФ** с соединениями, содержащими функциональные группы в положении 1,2 или 1,3

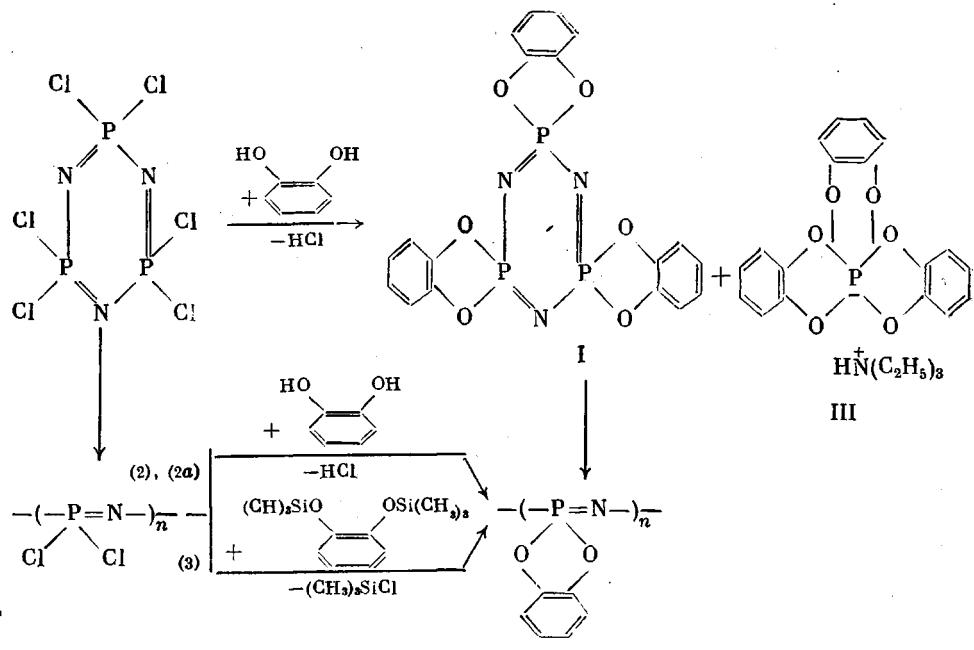


где X=O, S, NH; a=0; 1.

Взаимодействие **ПХФ** и пирокатехина в присутствии в качестве акцептора HCl триэтиламина с целью получения кардового поли-*o*-фенилендиоксиfosфазена (**II**) впервые исследовал Олкок [3]. Однако он установил факт разрушения фосфазеновой цепи с образованием спироциклической соли фосфорана (**III**), которая в заметных количествах образуется и при синтезе соединения **I**.

Однако сравнительно недавно появилось несколько патентных сообщений о получении полифосфазенов кардового типа взаимодействием **ПХФ** с 1,2- или 1,3-дифункциональными соединениями, в том числе и с пирокатехином [9, 10].

Вследствие противоречивости литературных данных относительно синтеза полифосфазенов кардового типа на основе пирокатехина, представляет интерес изучение возможности получения поли-*o*-фенилендиоксиfosфазена различными методами в соответствии с реакциями, представленными на схеме



Ia, II, III

Исходные вещества. Гексахлорциклотрифосфазен очищали возгонкой в вакууме при 266–400 Па и 90°, последующей перекристаллизацией из петролейного эфира (т. кип. 40–70°) с добавлением небольшого количества Al₂O₃; т. пл. 113–114°, что соответствует лит. данным [11].

Пирокатехин – продукт квалификации х.ч.– перегоняли в вакууме (т. кип. 119–121°/1,33 кПа) и перекристаллизовывали из пятикратного количества (по весу) толуола; т. пл. 104–105°.

KOH, Al₂O₃ и другие твердые вещества, применяемые в работе, были квалификации х.ч.

Растворители очищали обычными методами [12]. Трис-*o*-фенилендиоксифосфазен получали по методике [11]. Полимеризацию его (синтез соединения IIa) про-

Условия получения и выход полимера II

Мольное соотношение ПХФ : пирокатехин : ТЭА	Растворитель (объемное соотношение)	Концентра- ция раствора, % от ПХФ	T°	Время реакции, ч	Выход, %
1 : 1 : 2	Бензол : диоксан (2 : 1)	0,8	80	50	70
1 : 1 : 2	Бензол : диоксан (1 : 4)	0,8	80	70	75
1 : 1 : 2	То же	0,8	60	70	80
1 : 1,4 : 2		0,8	80	70	35
1 : 1,2 : 2,4	ТГФ	0,4	60	2	50
1 : 1,4 : 2*	Диглим	0,6	30	50	—
1 : 1,4 : 2,8**	»	0,6	120	50	—
			100	70	—

* Пиридин.

** Na₂CO₃.

водили в предварительно отвакуумированной запаянной стеклянной ампуле при 290° в течение 3 ч. Синтез олигомерного линейного хлорфосфазофосфонила осуществляли при пропускании SO₂ через раствор олигохлорфосфазена (*n*=5), полученного нагреванием смеси PCl₅ и ГХФ (мольное соотношение 2 : 7) в запаянной ампуле при 270–280° в течение 100 ч. Олиго-*o*-фенилендиоксифосфазен Ia получали взаимодействием олигомерного линейного хлорфосфазофосфонила с пирокатехином в присутствии триэтиламина в смеси бензол – хлороформ. Синтез вели 40 ч при комнатной температуре (реакция (2a)).

Полидихлорфосфазен синтезировали термической полимеризацией ГХФ при 250° с конверсией 40–50% и освобождали от непрореагировавшего ГХФ экстракцией петролейным эфиром с т. кип. 40–70°.

Синтез поли-*o*-фенилендиоксифосфазена (реакция (2)) осуществляли в четырехгорной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, трубкой для пропускания инертного газа и капельной воронкой для подачи раствора

пирокатехина и акцептора. Продукт II многократно промывали метанолом или хлороформом для удаления хлористоводородной соли акцептора и высушивали в вакууме. Зависимость выхода поли-*o*-фенилендиоксифосфазена от условий реакции приведена в таблице.

Методы исследования. ЯМР-³¹P-спектры снимали на спектрофотометре «Bruker WP-80» в тетраметиленсульфоне. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20. Образцы готовили в виде таблеток с KBr. Термомеханические исследования проводили на приборе с постоянно приложенной нагрузкой 0,33 МПа при скорости нагревания 1 град/мин. Давление запрессовки 1,0 МПа.

Наиболее удобный для синтеза арилоксифосфазенов фенолятный метод для получения соединения II является практически непригодным в связи

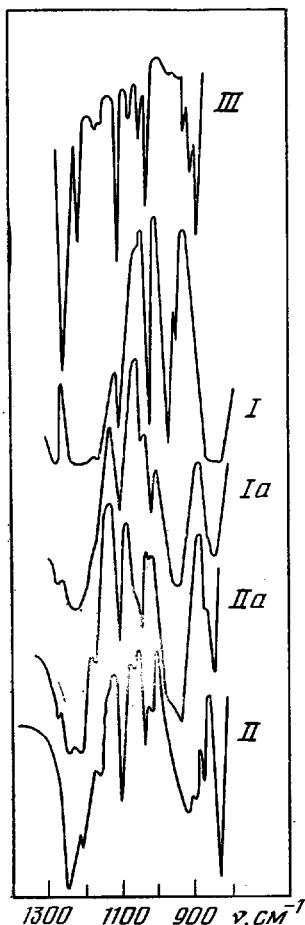


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры соединений I, Ia, II, IIa и III
Рис. 2. ЯМР ³¹P-спектры соединений I, Ia, II, IIa и III

с трудностью синтеза фенолятов пирокатехина [13]. При использовании триметилсилилового эфира пирокатехина, который получали по методике [14], без катализатора реакция (3) не протекала, а в присутствии катализитической системы пиридин — полифосфорная кислота, успешно использованной для синтеза некоторых олигоорганоксифосфазенов [15], она наблюдалась в незначительной степени и происходило сшивание исходного ПХФ.

Исследование возможности получения соединения II в присутствии различных акцепторов HCl показало, что в случае использования триэтиламина реакция (2) начинается уже при комнатной температуре, тогда как применение пиридина или Na₂CO₃ требует более жестких условий, что приводит к разрушению фосфазеновой цепи.

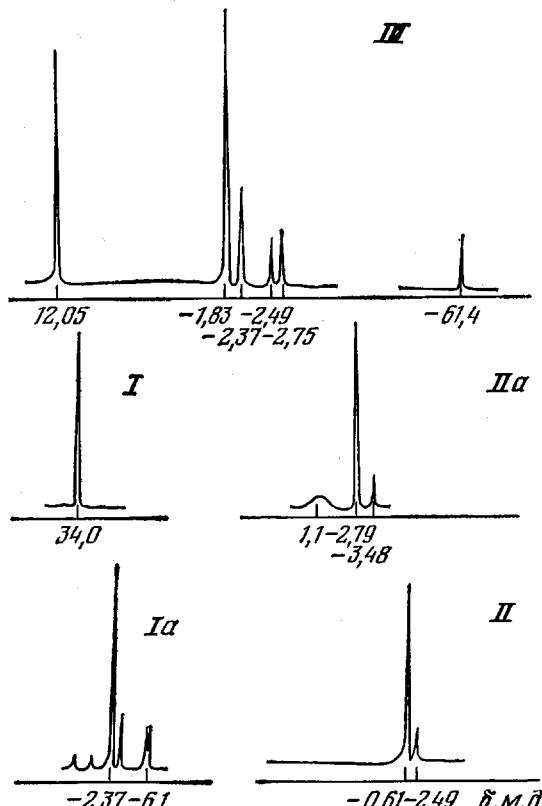


Рис. 2

Для уменьшения возможности образования поперечных связей между цепями и увеличения вероятности циклизации на атоме фосфора реакцию (2) осуществляли в разбавленных растворах. Для достижения полноты замещения хлора в ПХФ синтез вели при повышенных температурах в течение 50–70 ч. Как видно из таблицы, проведение синтеза при использовании исходных реагентов в строго стехиометрических соотношениях при 60–80° позволяет получать поли-*o*-фенилендиоксифосфазен с выходом 70–80%.

Поскольку идентификация соединения II затруднена вследствие его нерастворимости в органических растворителях, ее проводили сопоставлением с модельными соединениями Ia, IIa, III, которые, как и полимер II,

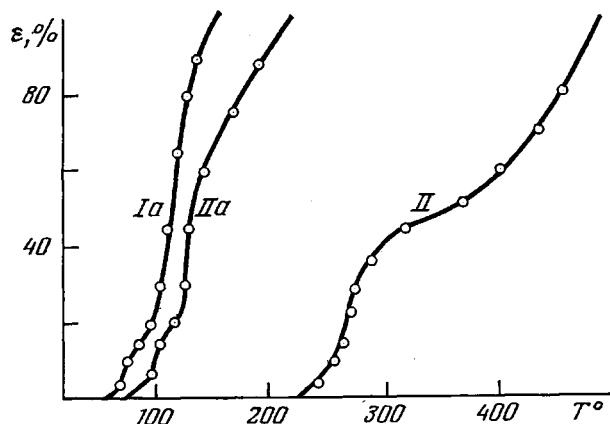


Рис. 3. Термомеханические кривые соединений Ia, IIa и II

представляют собой порошки белого цвета и являются труднорастворимыми веществами.

На рис. 1 приведены ИК-спектры фосфазеновых соединений Ia, II, IIa и фосфорана III. На этих спектрах четко видны различия в области 1200–1400 см⁻¹, где для фосфазенов наблюдается широкая полоса валентных колебаний связи P=N, в то время как у фосфорана в этой области имеется резкий пик при 1250 см⁻¹. Существенно различны ИК-спектры этих соединений в области 900–1000 см⁻¹, характерной для валентных колебаний связи P–O.

ЯМР ³¹P-спектр фосфорана III (рис. 2) в отличие от синглетного сигнала с δ=34,0 м.д. для фосфазена I представляет собой сложную систему, наиболее отличительными признаками которой являются сигналы при 12,05 и -61,4 м.д., отсутствующие на ЯМР ³¹P-спектрах фосфазеновых соединений Ia, II, IIa. Сопоставление спектров трех последних соединений позволяет предположить, что сигнал -0,61 м.д. для полимера II, видимо, отвечает атомам фосфора в спиранных структурах, в то время как сигналы в области -2,90–2,80 м.д. можно отнести к сигналам тех же атомов в концевых группах. Это заключение подтверждается тем фактом, что для линейного олигомера IIa, синтезированного из хлорфосфазофосфонила, где доля концевых групп высока, сигнал в области -2,30 – -2,80 м.д. является основным. Сопоставление ЯМР ³¹P-спектров соединений Ia, II, IIa позволяет сделать предположение, что полимеризация соединения I (образование IIa) происходит с раскрытием фосфазенового цикла (а не пятивалентного фосфазо-*o*-диоксифениленового) с образованием невысокомолекулярного продукта. В случае раскрытия фосфазо-*o*-диоксифениленовых циклов сигналы атомов P, образующих полимеры, не должны были бы сильно отличаться от сигнала исходного соединения I.

Сравнение термомеханических кривых продукта реакции ПХФ с пирокатехином и олигомерных фосфазенов Ia и IIa (рис. 3) показывает, что полимер II размягчается при более высокой температуре, чем его низкомолекулярные аналоги и в широком температурном интервале.

Таким образом, изучение взаимодействия олигомерных и полимерных хлорфосфазенов с пирокатехином в присутствии триэтиламина показало принципиальную возможность получения карбового поли-*o*-фенилендиоксифосфазена, хотя его образование и сопровождается побочными реакциями расщепления фосфазеновой цепи [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1225.
2. Allkok H. R. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 24, p. 4050.
3. Allkok H. R., J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 13, p. 2591.
4. Allkok H. R., Kugel R. L. Inorgan. Chem., 1966, v. 5, № 6, p. 1016.
5. Chang M. S., Matuszko A. J. Chem. Ind., 1962, № 9, p. 410.
6. Rätz R. F., Schroeder H., Ulrich H., Kober E., Grundmann C. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 4, p. 551.
7. Pornin R. Bull. Soc. Chim. France, 1966, № 9, p. 2861.
8. Wende A., Joel D. Z. Chem., 1963, B. 3, № 12, S. 467.
9. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. 4 219 637 (США).—Опубл. в РЖХим, 1981, 8C327П.
10. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. 4 221 898 (США).—Опубл. в РЖХим, 1981, 9C304П.
11. Олкок Г. Фосфоразистые соединения. М.: Мир, 1976. 563 с.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 444 с.
13. Meyer H. Z. analyt. Chem., 1924, B. 64, № 1, S. 72.
14. Licht K., Kriegsmann H. Z. Chem., 1965, B. 5, № 12, S. 462.
15. Гольдин Г. С., Федоров С. Г., Никитина Г. С., Запускалова С. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 344.

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

Поступила в редакцию
29.XII.1982

УДК 541.64:547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ КАОЛИНИТОМ

*Полушкин В. А., Динер В. А., Локуциевский В. А.,
Хан И. Г.*

В литературе описаны реакции полимеризации стирола, инициируемые природными алюмосиликатами,— монтмориллонитом и каолинитом [1–4]. Закономерности, характеризующие «суммарный» процесс полимеризации стирола, адсорбированного на каолине из газовой фазы, приведены в работе [3]. Подразумевалось, что в результате полимеризации образуется полимерный продукт, не отличающийся по своему составу от обычного ПС. Однако дальнейшие исследования показали, что полимеризация стирола на каолине протекает по более сложному (чем ранее предполагалось) механизму и может приводить к одновременному образованию различных продуктов, в том числе продукта, существенно отличающегося по своей природе от ПС. Настоящая работа посвящена исследованию состава и структуры полимерных продуктов полимеризации стирола, адсорбированного на каолините.

В качестве объектов исследования выбраны образцы Al- и Na-формы (обменная емкость 33,5 мкг-экв/г) и смешанной H-Al-формы (Н-емкость 17,3 мкг-экв/г) каолинита Пряжиновского месторождения.

Полимеризацию стирола на каолине вели из газовой фазы при 25° в насыщенных парах мономера после предварительного вакуумирования.

ИК-спектры образцов в виде пленок на окнах из NaCl измеряли в вакуумной кювете на спектрофотометре UR-20, спектры комбинационного рассеяния — на приборе MOLE-77 ($\lambda=514,5$ нм)¹.

¹ Авторы благодарны Н. В. Козловой за помощь при обсуждении данных спектроскопии комбинационного рассеяния.