

УДК 541.64:547.241

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИГЕКСИЛАМИНОФОСФАЗЕНА¹

© 1995 г. Д. Р. Тур, Н. И. Мухаметова, М. В. Герасимов, М. Н. Ильина,
И. И. Дубовик, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 02.11.94 г.

Получен линейный высокомолекулярный полидигексиламинофосфазен высокой химической однородности. Методами оптической микроскопии, рентгенографии, ДСК, термомеханического и динамического механического анализов исследованы его структура и свойства. Показано, что синтезированный полимер способен к образованию упорядоченной фазы.

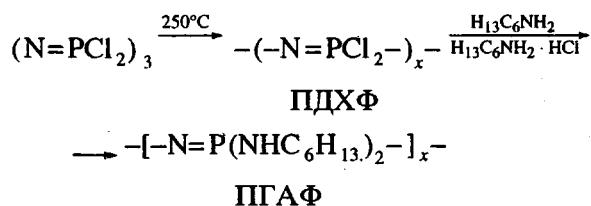
Ранее на примере полидиалкоксифосфазенов (**ПАОФ**) было показано, что способность этого класса полимеров к образованию мезофазы существенно зависит от содержания в макромолекулах дефектных групп [1]. Так ПАОФ с боковыми пропокси-, бутокси- и пентоксигруппами способны образовывать мезофазу только при очень низкой концентрации дефектных групп Р-OH (ниже 1 мол.%). Сильное влияние химической дефектности прослеживается и при кристаллизации ПАОФ, которая становится возможной при длинных боковых заместителях, начиная с гептоксигруппы [2, 3].

Естественно ожидать, что аналогичное влияние дефектных звеньев может проявляться и в других типах полифосфазенов, в частности в полидиалкиламинофосфазенах (**ПААФ**). Именно с этим может быть связано отсутствие в литературе однозначных данных о структуре и свойствах ПААФ [4, 5].

В настоящей работе описаны синтез химически высокооднородного поли-ди-*n*-гексиламинофосфазена (**ПГАФ**) и исследование его структуры и свойств методами оптической микроскопии, рентгенографии, ДСК, термомеханического, а также динамического механического анализов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПГАФ проводили двустадийным способом по следующей схеме:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант MPQ 000).

Полидихлорфосфазен (**ПДХФ**) получали полимеризацией гексахлорциклотрифосфазена высокой степени чистоты, содержащего по данным ЯМР ³¹P менее 10⁻³ мол. % октахлорциклотетрафосфазена, в присутствии HCl при 250°C в течение 50 ч по разработанному ранее способу, обеспечивающему образование неразветвленных макромолекул ПДХФ [6]. Выход ПДХФ составлял около 85%, $[\eta]_{\text{ПДХФ}} = 3.0 \text{ дL/g}$ (толуол, 25°C).

Замещение хлора в ПДХФ на гексиламиногруппы проводили в растворе сухого толуола (количество остаточной воды <0.0002 об. % определяли по методу Фишера) при комнатной температуре в атмосфере аргона (в. ч.), содержащего 0.0012 г H₂O/m³. Для связывания HCl использовали избыток *n*-гексиламина. После добавления раствора ПДХФ в толуоле (концентрация 22 г/л) со скоростью 0.1 л/ч к 50%-ному раствору *n*-гексиламина в толуоле (из расчета 18 молей на группу P-Cl) интенсивное перемешивание продолжали 5 ч. После этого реакционную массу разбавили толуолом до концентрации полимера 1.6 г/дл. ПГАФ осаждали метанолом, промывали 85%-ным водным метанолом до нейтральной реакции и исчезновения в нем хлорид-иона. Затем ПГАФ переосаждали метанолом из 0.5%-ного раствора в бензole. Выход ПГАФ после переосаждения 85%, $[\eta] = 4.83 \text{ дL/g}$ (ТГФ, 25°C), содержание остаточного хлора <0.01 мас. %.

Толуол и *n*-гексиламин очищали по известным методикам и сушили над молекулярными ситами 4А и 3А соответственно.

Исследовали переосажденный ПГАФ и образцы, полученные испарением растворителя (бензола). Оптические микрофотографии снимали на поляризационном микроскопе МИН-8, снабженном нагревательным столиком и фотографической приставкой. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3 со специальной приставкой для проведения

ния измерений при различных температурах. Использовали фильтрованное CuK_α -излучение (Ni-фильтр). Калориметрические исследования проводили на сканирующем калориметре ДСК-2 при скорости нагревания 8 град/мин. Образцы полимера весом 10 - 15 мг помещали в алюминиевые чашечки.

Термомеханические кривые (зависимость деформации при сжатии от температуры) при постоянной нагрузке снимали на термомеханическом анализаторе УИП-70-М при скорости нагревания 5 град/мин. Динамические механические исследования проводили на обратном крутильном маятнике при частоте порядка 1 Гц и скорости нагревания 1 град/мин, используя методику сплетенной стеклянной нити [7]. Образец на нить наносили из раствора в бензole и сушили до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Высокая химическая однородность синтезированного ПГАФ подтверждается данными элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. Количество незамещенных групп $\text{P}-\text{Cl}$, рассчитанное из содержания остаточного хлора, составляет <0.03 мол. %. В его спектре ЯМР ^{31}P (в качестве растворителя использовали CDCl_3) наблюдается только один узкий синглетный сигнал при 4.0 м. д. (рис. 1).

Рассмотрение тонких слоев изотропных образцов ПГАФ в поляризованном свете в скрещенных поляроидах при комнатной температуре показало наличие в них двулучепреломляющих доменов (рис. 2). При комнатной температуре на рентгенографических дифрактограммах и дебай-рентгенограммах, дополнительно снятых для выявления слабых рефлексов, видны один относительно узкий рефлекс в области $2\theta \approx 6^\circ$ (характеризующий межцепное расстояние) и два размытых гало с центрами в области 2θ соответственно 12° и 21° .

Согласно данным термогравиметрического анализа, ПГАФ начинает разлагаться в области 200°C (вакуум 0.133 Па, скорость нагревания 2.5 град/мин), поэтому более подробные исследования переходов в нем проводили до указанной температуры. На термомеханической кривой, снятой при постоянной нагрузке (рис. 3), условно можно выделить три области: достаточно пологий участок начала развития деформации в интервале $-40 \dots +50^\circ\text{C}$, практически горизонтальный участок в относительно узком диапазоне $50 - 90^\circ\text{C}$ и, наконец, участок, отвечающий течению образца полимера выше 100°C .

Данные, полученные при помощи торсионного маятника, указывают на наличие в полимере

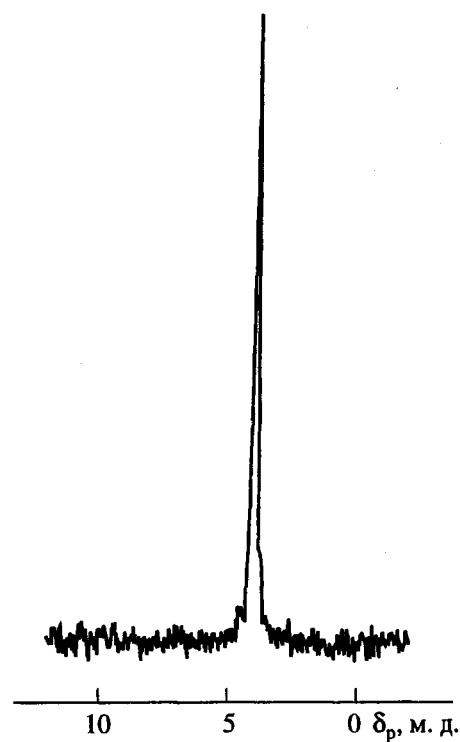


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{31}P поли-ди-*n*-гексиламинофосфазена.

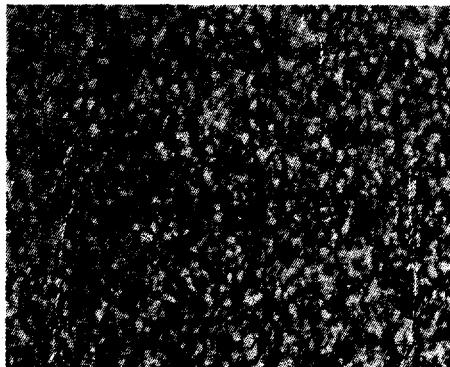


Рис. 2. Оптическая микрофотография ПГАФ в скрещенных поляроидах.

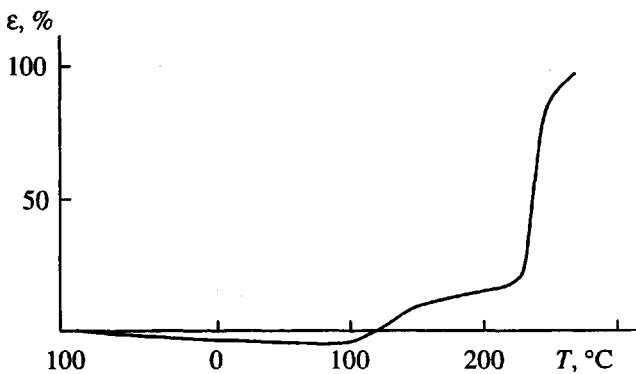


Рис. 3. Термомеханическая кривая ПГАФ.

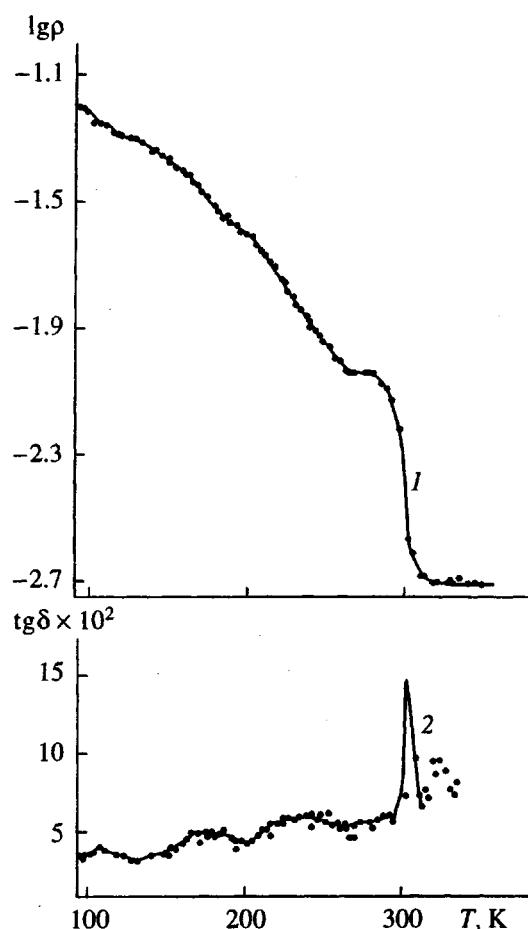


Рис. 4. Температурные зависимости относительной жесткости (1) и тангенса угла механических потерь ПГАФ (2).

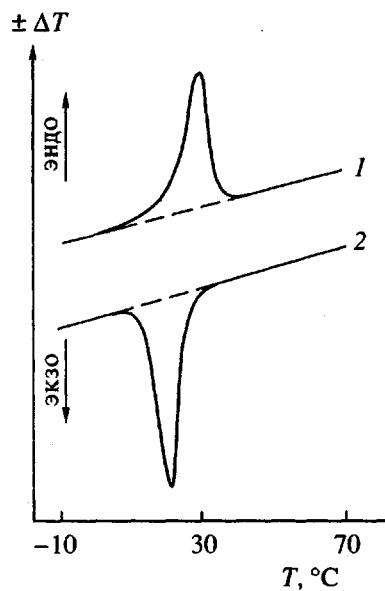


Рис. 5. ДСК-термограммы нагревания (1) и охлаждения ПГАФ (2).

трех низкотемпературных переходов с максимумами потерь при -166 , -96 и -37°C и перехода, характеризующегося более интенсивным пиком потерь при 26°C (рис. 4). На кривых ДСК последнему переходу соответствует небольшой (~ 9.4 Дж/г), но четко выраженный эндотермический эффект (рис. 5).

Как отмечалось выше, на термомеханической кривой (рис. 3) наблюдается еще один переход выше 100°C . Этому переходу на ДСК-кривых отвечает размытый эндотермический пик. Однако точное определение теплового эффекта затруднено из-за влияния на указанный переход деструктивных процессов, по-видимому, ускоренных на поверхности алюминия.

Таким образом, синтезированный высокомолекулярный и химически высокооднородный ПГАФ склонен к образованию упорядоченной фазы. Интересно отметить, что его алcoxси-аналог (полидигексоксифосфазен [2]) является при комнатной температуре каучукоподобным аморфным полимером, не способным ни кристаллизоваться, ни образовывать мезофазу. Указанное различие следует, вероятно, отнести к образованию водородных связей в ПГАФ. Более подробное исследование влияния водородных связей и длины бокового заместителя на структуру ПААФ будет проведено на ряде полимергомологов этого класса и опубликовано отдельно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тур Д.Р., Папков В.С., Дубовик И.И., Цванкин Д.Я., Провоторова Н.П., Виноградова С.В., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 483.
2. Tur D.P., Provotorova N.P., Vinogradova S.V., Bakhtutov V.I., Galakhov M.V., Zhukov V.P., Dubovik I.I., Tsvankin D.Ja., Papkov V.S. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 9. S. 1905.
3. Сокольская И.Б., Фрейдзон Я.С., Кочервинский В.В., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 300.
4. Allcock H.R., Cook W.J., Mack D.P. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 11. P. 2584.
5. Киреев В.В., Митропольская Г.И., Коршак В.В., Аскадский А.А., Слонимский Г.Л., Казанцева В.В., Голина С.И., Сокольская И.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 683.
6. Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.Р., Казарова Н.Н. А. с. 761495 СССР // Б. И. 1980. № 33. С. 126.
7. Connelly T.M., Jr., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. № 19. P. 2641.

Synthesis and Study of Poly(dihexylaminophosphazene)

D. R. Tur, N. I. Mukhametova, M. V. Gerasimova,
M. N. Il'ina, I. I. Dubovik, and V. S. Papkov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – A linear high-molecular-mass highly homogeneous poly(dihexylaminophosphazene) was synthesized and studied by optical microscopy, X-ray diffraction, DSC, and by thermomechanical and dynamic mechanical techniques. The polymer is capable of forming an ordered phase.