

УДК 541.64 : 547.241

ПОЛИФОСФАЗЕНЫ

Киреев В. В., Митропольская Г. И., Зинович З. К.

Рассмотрены основные закономерности каталитической и термической полимеризации хлорциклофосфазенов и возможный механизм перегруппировки циклов при термической полимеризации смесей циклических хлорфосфазенов. Обсуждены исследования влияния природы боковых групп на химические и физико-химические свойства полиорганофосфазенов (полидиганоксифосфазенов, поли-бис-аминофосфазенов), а также вопросы вулканизации и стабилизации этих полимеров. Рассмотрены химические свойства полифосфазенов, их структура, молекулярно-массовые характеристики, термическая стабильность, а также применение этих полимеров в народном хозяйстве.

Библиография — 151 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	266
II. Полигалогенфосфазены	266
III. Полиорганофосфазены	272
IV. Некоторые свойства полифосфазенов	277
V. Применение	281

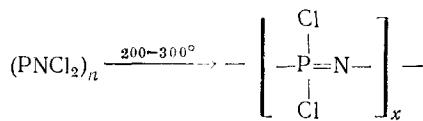
I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к полифосфазенам, что обусловлено несомненной практической ценностью этого интересного класса элементоорганических полимеров. Обширный экспериментальный материал и большое количество оригинальных исследований, появившихся после опубликования монографии Олкока [1] и обзора [2], обусловливают необходимость обобщения некоторых наиболее важных аспектов химии полифосфазенов. В настоящем обзоре сделана попытка систематизировать работы последних лет по синтезу и изучению свойств линейных гомополифосфазенов — наиболее интересном и важном в практическом отношении типе фосфазеновых полимеров. Рассмотрение литературных данных проведено с учетом публикаций последних обзорных статей [3—10], большинство из которых носит частный или рекламный характер.

II. ПОЛИГАЛОГЕНФОСФАЗЕНЫ

Единственным пока методом синтеза линейных высокомолекулярных полифосфазенов является замещение атомов галогенов в полидигалогенфосфазенах на различные радикалы; чаще всего для этого используют полидихлорфосфазен (ПХФ), и поэтому установление основных закономерностей и механизма образования последнего при полимеризации хлорциклофосфазенов является актуальнойнейшей проблемой химии фосфазенов.

Полимеризация циклических хлорфосфазенов, известная еще с работ Стокса [11]



$$n=3 \div 8, x \text{ — до } 15.000$$

может быть осуществлена термически или катализитически. Исследования последних лет по катализитической полимеризации гексахлорциклотри-

фосфазена (ГХФ) определили наиболее эффективный для дальнейших поисков круг катализаторов. Феноляты и алкоголяты щелочных металлов [12], неорганические кислоты и элементоорганические кислоты Льюиса (например, этиалюминийгалогениды) [13] позволяют понизить температуру процесса до 200°. При использовании 1 масс. % фосфорной кислоты [17] полимеризацию ГХФ также можно осуществлять при 200° в среде растворителя (1,2,4-трихлорбензол); образующийся при этом ПХФ имеет в сравнении с полученным чисто термическим путем меньшую молекулярную массу и более широкое ММР [7, 14].

Что касается хлоридов металлов [15], применение которых для катализитического расщепления хлорциклофосфазенов известно уже давно [16, 17], то их использование, позволяя понизить температуру полимеризации до 175—200°, приводит одновременно к уменьшению молекулярной массы, которое тем больше, чем больше количество катализатора.

Раскрытие циклов ГХФ в мягких условиях происходит при действии C_6H_5MgBr [18], $(C_6H_5)_2Mg$ [19] и особенно легко (при 20°) при обработке ГХФ фениллитием [20]. В последнем случае на первой стадии образуется линейный продукт $C_6H_5PCl_2NPCl_2NPCl_2N-Li$, который при избытке C_6H_5Li подвергается дальнейшему фенилированию (преимущественно с конца), а при недостатке образует разветвленные структуры вследствие взаимодействия с другими аналогичными молекулами; образующийся в результате олигомер имеет молекулярную массу до 2000 и соотношение групп $(C_6H_5)_3P : (C_6H_5)_2P : PCl_2 = 5 : 2 : 22$. Результаты работ [18—20] свидетельствуют о принципиальной возможности низкотемпературного раскрытия фосфазеновых циклов, однако для этого необходимо использовать катализаторы, инертные по отношению к связям Р—Cl.

Поскольку эффективных катализаторов полимеризации хлорциклофосфазенов (ХЦФ) пока не найдено, основным методом получения ПХФ остается термическая полимеризация ХЦФ — в основном циклического тримера. Несмотря на большое количество работ по исследованию термической полимеризации ХЦФ [1, 2], до сих пор отсутствуют пути осуществления этого процесса в контролируемых условиях, позволяющих получать воспроизводимые результаты; отсутствуют также методы регулирования выхода, растворимости и молекулярно-массовых характеристик ПХФ.

В настоящее время с высокой степенью достоверности можно считать, что обычная термическая полимеризация ГХФ и других ХЦФ не является истинно термической, а в значительной степени определяется наличием примесей в исходных циклах и на стенках реакционных сосудов. Так, тщательно очищенный последовательно перекристаллизацией, кипячением над BaO при 130° в токе азота, пропусканием паров над P_2O_5 и сублимацией в вакууме ГХФ не полимеризуется до 300° [21]; однако полимеризация начинает протекать с высокой скоростью после введения O_2 . Причина этого и природа активных центров в работе [21] не обсуждаются.

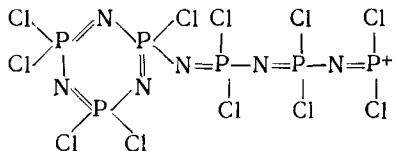
Эффективным способом очистки ГХФ является предварительное нагревание его в условиях полимеризации (200—250°) в течение 15—180 мин и последующая возгонка [22]; при полимеризации очищенного таким образом ГХФ повышается выход растворимого ПХФ, хотя скорость процесса уменьшается.

Наиболее предпочтительным считается сейчас ионизационный механизм термической полимеризации ГХФ, впервые предложенный в работах [23—25] и включающий в качестве начальной стадии процесс гетеролиза связи Р—Cl в ГХФ с образованием начинающего рост цепи циклического катиона азофосфония:



Этот механизм подтвержден в работах [26, 27] и хорошо согласуется с результатами изучения электропроводности ГХФ и ПХФ [28].

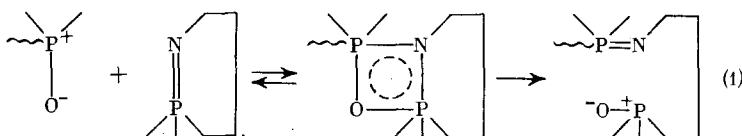
Авторы работы [29] на основании анализа влияния pH на поверхности стеклянных ампул, температуры и продолжительности процесса отметили увеличение скорости полимеризации ГХФ при повышении кислотности стекла и с позиций ионизационного механизма [26] высказали предположение, что рост цепи начинается с протонирования молекулы ГХФ. Далее катион $P_3N_3Cl_6H^+$ взаимодействует с новой молекулой ГХФ с элиминированием HCl и образованием циклолинейного катиона.



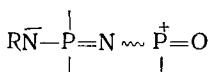
ответственного за дальнейший рост цепи, как и в случае обычной ионизационной полимеризации [26].

В то же время образующийся HCl не только не является катализатором полимеризации, но даже способен, как показано Олкоком и сотр. [30], слегка ингибировать ее; еще более сильным ингибитором этого процесса является PCl_5 , выполняющий одновременно и функцию телогена [30, 32]. Ускоряющее влияние малых добавок воды (10^{-5} — 10^{-1} моль/моль ГХФ) также свидетельствует о том, что основную роль в инициировании полимеризации играют образующиеся одновременно с HCl

кислотные центры типа $\sim \text{N}=\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{O}}}-\text{OH} \rightleftharpoons \sim \text{NH}-\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{O}}}=\text{O}$ [30, 31]. Результаты работы [30] позволяют считать наряду с катионом азофосфогидрина $\sim \text{N}=\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{O}}}^+$ ответственной за рост цепи при полимеризации ХЦФ и концевую фосфорильную группу:



Это предположение согласуется с ускоряющим влиянием на полимеризацию ГХФ фосфорной кислоты [17] и органоксипроизводных ГХФ [12]; в последнем случае, как полагают, происходит фосфазен-фосфазановая перегруппировка, а образующийся фосфазан превращается в начинающий рост цепи цвиттер-ион типа:



Если можно считать установленным, что стадия начала роста цепи при термической полимеризации ГХФ, связанная с образованием катионных центров, является наиболее предпочтительной, то информация о закономерностях роста и обрыва цепей до последнего времени практически отсутствовала, в частности оставались непонятными причины широкого ММР полидихлорфосфазена.

Интересные результаты получены при исследовании совместной полимеризации гексахлорциклотрифосфазена с другими ХЦФ. Хотя содержащееся в патенте [33] сообщение о повышении скорости процесса и выхода растворимого полидихлорфосфазена при полимеризации ГХФ в присутствии 5—25% октахлорциклотетрафосфазена (ОХФ) в дальнейшем не подтвердилось [34], а добавки других высших хлорциклофосфазенов позволяют лишь незначительно повысить выход растворимого ПХФ [35], исследование процессов совместной термической полимеризации ГХФ с его высшими циклическими гомологами позволило обнаружить явление перегруппировки циклов — чаще всего возрастание доли

ТАБЛИЦА 1

Изменение состава смеси циклических хлорфосфазенов $(\text{PNCI}_2)_n$ в процессе их блочной термической полимеризации при 250° [37] *

3:4:5:6:7	W, %	$\Delta G, \%$			
		$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$
77:23:0:0:0	8	330	—	—	—
95:0:0:5:0	26	—	—	300	—
95:0:1:0:4	20	—	—	—	240**
95:0:1:0:1:3,9	14	—	126	730	260
90:0:2:1:7	8	—	92	300	120
85,5:9,5:1:0,25:3,75	24	—	106	450	210

* Обозначения: 3:4:5:6:7 — весовое соотношение в исходной смеси гомологов $(\text{PNCI}_2)_n$ со значениями $n=3, 4, 5, 6, 7$ соответственно; W — выход ПХФ; ΔG — изменение содержания ХЦФ (% от исходного количества каждого цикла).

** Суммарное количество пента- и гептамера.

тетрамера и других гомологов на начальных стадиях полимеризации [36, 37] (табл. 1).

Впервые это обнаружили Аллен и сотр. [75]; они синтезировали ПХФ термической полимеризацией (при 250°) ГХФ, содержащего 2,9% ОХФ, и установили, что с возрастанием длительности процесса от 20 до 62 ч наряду с повышением выхода ПХФ в составе непрореагировавшей смеси увеличивается содержание высших гомологов — особенно пента- и гексамеров. Однако этому интересному наблюдению в свое время не было уделено должного внимания.

Вообще взаимные превращения циклов в химии фосфазенов известны сравнительно давно. Так, еще в 1960 г. Коршак и сотр. [38] наблюдали превращение октафенилциклотетрафосфазена при 320 — 500° в смесь три-, тетра-, пента- и гексамеров; гексакис(гептафторбутокси)циклотрифосфазен в процессе 50-часового кипячения при 340° на 50% превращается в тетрамер [39]; обратное превращение тетрамерного цикла в тримерный происходит при фенилировании ОХФ фенилмагнийбромидом [40]. Недавно описаны взаимные превращения смесей циклических хлорфосфазеновых гомологов от тримера до гептамера в процессе их вакуумной перегонки и некоторых низкотемпературных (20 — 80°) реакций нуклеофильного замещения [41], а также взаимные переходы тримерного и тетрамерного диметилциклофосфазенов в интервале температур 200 — 350° [42]. Однако отличительной особенностью работ [38—42] является то, что протекающие в интервале 20 — 500° взаимные переходы ХЦФ осуществлялись без сопутствующего образования полимеров (за исключением вакуумной перегонки смесей ХЦФ [41]).

Кроме авторов работ [36, 37], факт образования из тримерных фосфазенов высших циклических гомологов обнаружили Олкок и сотр. [43] при изучении термической полимеризации трифторметоксихлорциклотрифосфазенов $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_n(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{6-n}$ и сополимеризации ГХФ с $\text{P}_3\text{N}_3 \cdot (\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6$ (табл. 2).

Необходимо отметить следующие наиболее важные моменты работы [43]: обнаружено, что чистый гексакис(трифторметокси)циклотрифосфазен (I) не полимеризуется до 300° , а в процессе нагревания его при 275° в течение >46 ч образуются в небольшом количестве соответствующие тетра- и пентамер; сополимеризация ГХФ и (I) протекает при 200° , при которой ни один из исходных циклов в чистом виде не полимеризуется; в случае частично замещенных трифторметоксихлорциклотрифосфазенов полимеризации подвергаются только соединения с $n=5, 4$ и 3 ; при температуре выше 230° протекают поликонденсационные процессы с выделением $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, молекулярные массы образующихся при сополимеризации ГХФ и (I) полимеров имеют более низкие значения по сравнению с полимеризацией чистого ГХФ.

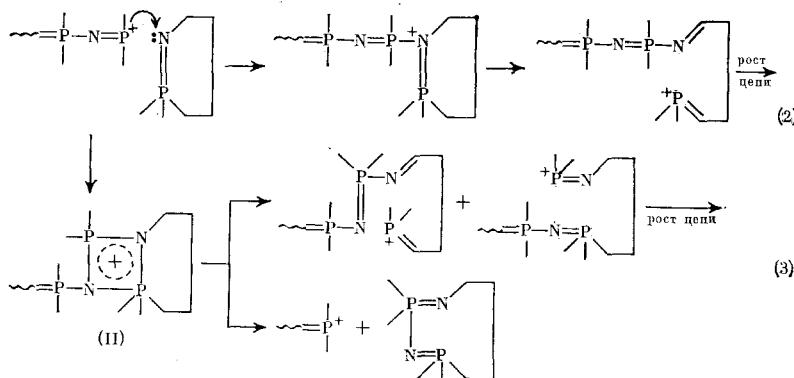
ТАБЛИЦА 2

Сополимеризация эквимолярных количеств ГХФ и $(CF_3CH_2O)_6P_3N_3$ (I) при 200° [43] *

$t, \text{ ч}$	ГХФ:(I)	$[\text{ГХФ} + (\text{I})]:\text{ЦО}$	$\text{PNCl}_2: \text{PN}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	$t, \text{ ч}$	ГХФ:(I)	$[\text{ГХФ} + (\text{I})]:\text{ЦО}$	$\text{PNCl}_2: \text{PN}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$
24	1:1,3	1:0,024	—	32	1:2,0	1:0,55	1:0,9
27	1:1,5	1:0,025	1:1,3	36	1:2,1	1:0,430	1:0,9
30	1:1,7	1:0,041	1:0,8	50	1:2,4	1:0,160	1:1,0

* Обозначения: t — продолжительность процесса; ГХФ: (I) — мольное соотношение ГХФ и (I); $[\text{ГХФ} + (\text{I})]:\text{ЦО}$ — весовое соотношение $[\text{ГХФ} + (\text{I})]$ и других циклических олигомеров; $\text{PNCl}_2: \text{PN}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ — мольное соотношение звеньев PNCl_2 и $\text{PN}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ в сополимере.

Наблюдаемое наряду с образованием ПХФ значительное увеличение содержания высших ХЦФ на начальной стадии их совместной с ГХФ полимеризацией объяснено в работе [37] специфическим взаимодействием растущего макрокатиона с молекулами циклофосфазенов. Наряду с обычным взаимодействием по схеме (2), приводящим к дальнейшему росту цепи, возможна аномальная реакция, сопровождаемая образованием циклического переходного состояния (II):



Локализация положительного заряда на любом из атомов Р четырехчленного цикла (II) приведет к его распаду и увеличению длины макрокатиона на число звеньев исходного цикла. Однако учитывая известную из химии фосфазенов высокую стабильность четырехчленных циклических систем [44], можно допустить возможность распада переходного состояния (II) и по внециклической связи Р—N по схеме (3).

В соответствии с этой схемой, источником дополнительных структурных элементов, расширяющих хлорфосфазеновые циклы, являются растущие макрокатионы, которые вследствие специфического взаимодействия с циклическими молекулами по схеме (3) становятся на одно элементарное звено короче, а это звено «встраивается» в атакуемый цикл, увеличивая его размер.

Реакция (3), видимо, может протекать и со звеньями $-\overset{|}{\text{P}=\text{N}}-$ уже образовавшихся линейных макромолекул, и доля такого взаимодействия будет возрастать с увеличением степени конверсии; возможно, такое взаимодействие является одной из причин наблюдаемого широкого ММР полидихлорфосфазена. Для определения соотношения реакций (2) и (3) в реальном процессе, очевидно, требуется учет как структурных, так и термодинамических факторов. Как показано в работе [45], энергия напряженности цикла, определяющая величину энергии его парофазной полимеризации, может существенно отличаться для различных конформеров. Например, разница в энергии напряженности между плоской за-

ТАБЛИЦА 3

Полимеризация фторалкоксихлорциклотрифосфазенов [46]

Циклофосфазен	$R_FO:Cl$	$T, ^\circ C$	$t, ч$	$W^*, \%$	$[\eta]_0, дл/г$
$(C_2F_5CH_2O)_2P_3N_3Cl_4$ (III)	0,5:1	200	80	70,5	0,55
$(C_3F_7CH_2O)_2P_3N_3Cl_4$	0,5:1	200	120	73,0	0,50
(III) + $(C_2F_5CH_2O)_6P_3N_3$ **	1,24:1	260	90	76,2	***
$(C_2F_5CH_2O)P_3N_3Cl$	5:1	270	100	0	
$(C_2F_5CH_2O)_nP_3N_3Cl_{6-n}$	2,23:1	270	100	0	

* Выход полимера.

** Смесь, содержащая 53% соединения (III) и 47% $(C_2F_5CH_2O)_6P_3N_3$.

*** Полимер сильно набухает, но не растворяется.

**** Содержание гомологов с $n=3, 4, 5$ и 6 составляет 25, 50, 10 и 15% соответственно.

зубренной и изогнутой C_2 — формами циклического пентамера, характерными для кристаллического и жидкого состояний соответственно, составляет 18,75 кДж/моль.

Наличие в цикле других заместителей, кроме атомов хлора, также будет влиять на вероятность образования переходного состояния (II); в связи с этим является существенным вопрос о способности к термической полимеризации частично замещенных хлорциклофосфазенов. Еще до появления работы Олкока с сотр. [43] было сообщено [46, 47] о способности к полимеризации фторалкоксихлорциклотрифосфазенов при 200°. Было установлено, что процесс идет только при соотношении $R_FO:Cl \leq 2:1$ (табл. 3), причем в случае использования смесей ГХФ с гексакис(перфторалкокси)циклотрифосфазеном или других смесей, удовлетворяющих указанному соотношению $R_FO:Cl$, процессу полимеризации, видимо, предшествует обмен заместителями [48]; последнего не исключают также и авторы работы [43].

Однако при полимеризации фторалкоксихлорциклотрифосфазенов по мере повышения температуры возрастает доля поликонденсационных процессов, сопровождающихся выделением фторалкилхлорида [43]. В случае нефторированных аллоксифосфазенов эти процессы протекают при более низких температурах — например, для бутоксихлорциклотрифосфазенов при 150—170° [49], хотя, как было показано в работе [50], поликонденсация бутоксихлорциклотрифосфазенов, приводящая к выделению бутилхлорида и образованию полимеров с Р—О—Р-связями между фосфазеновыми циклами, также сопровождается полимеризационными процессами раскрытия циклов.

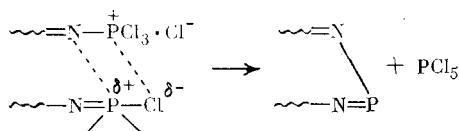
Поэтому более интересными с точки зрения исследования способности к полимеризации являются органохлорциклотрифосфазены, содержащие более устойчивые связи Р—С. Обнаружено [51], что $(CH_3PNCl)_3$, $(CH_3PNCl)_4$ или их смеси полимеризуются при 200—220° в течение 15—20 ч с образованием каучукоподобного продукта с $[\eta]=0,5—0,7$ дл/г.

Использование при термической полимеризации ГХФ добавок его частично замещенных производных общей формулы $R_xP_3N_3Cl_{6-x}$ ($R=CH_3, CF_3CH_2O$ и другие фторалкокси-радикалы, $x \leq 1,5$) позволяет наряду с уменьшением продолжительности процесса повысить выход растворимого ПХФ [52].

При исследовании термической полимеризации ряда фенилгалогенциклотрифосфазенов Олкок и Мур установили [53], что способностью к гомополимеризации при 300° обладает лишь $P_3N_3F_5Pi$; геминальные и негеминальные соединения формулы $(C_6H_5)_nP_3N_3Cl_{6-n}$ с $n=2—6$ при 300° не полимеризуются, хотя гомологи с $n=2$ и 3 при 250° сополимеризуются с ГХФ при эквимолярном соотношении, а продукты с $n=4—6$ ингибируют полимеризацию ГХФ. Образующиеся сополимеры имеют значительно более низкую молекулярную массу, чем ПХФ, получаемый гомополимеризацией ГХФ. Результаты работ [47, 53] вполне согласуются с рассмотренным выше механизмом роста цепи (см. схемы (2) и

(3)). Попытки осуществить катализитическую полимеризацию гексафенил- и гексафеноксициклотрифосфазенов в присутствии сильных кислот привели лишь к образованию с невысоким выходом олигомерных продуктов, формирование которых происходит через стадию отрыва боковых групп [54—56]. В то же время появилось сообщение о термической полимеризации $\text{ArOP}_3\text{N}_3\text{Cl}_5$ [57], представляющее собой по существу модификацию способа [12].

Среди других способов получения полидихлорфосфазена следует упомянуть его синтез из линейных олигомеров типа $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_4$ ($n=3-15$) путем их длительного нагревания при 240—260°; процесс сопровождается выделением PCl_5 , очевидно, за счет реакций концевых групп по схеме [58]:



Исследование термической деструкции полидихлорфосфазена показало, что этот процесс протекает как реакция первого порядка с энергией активации 92,11 кДж/моль и приводит к образованию большого числа олигомерных линейных и циклических гомологов [59]. Как полагают, этот процесс протекает с участием концевых ионных групп, что согласуется с известным из литературы равновесным характером процесса полимеризации хлорциклофосфазенов [1, 2].

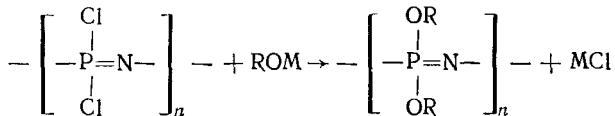
Интересные результаты получены при рентгенографическом исследовании полидифторфосфазена — фосфазенового полимера с наименьшим из известных боковых заместителей [60]. Этот полифосфазен может находиться в двух конформерных состояниях: конформер А существует в интервале температур $-36 \div +25^\circ$ и имеет период идентичности 6,49 Å; конформер Б наблюдается при температуре $\sim -56^\circ$ и характеризуется периодом идентичности 4,86 Å (для ПХФ $-4,96$ Å). Конформер Б имеет *цикло-транс*-планарную конформацию цепи с длинами связей $\text{P}-\text{N}-\text{P}$ 1,52 и $\text{P}-\text{F}$ 1,47 Å и углами PNP 136°, NPN 119° и FPF 95°; плотность полидифторфосфазена при 25° составляет 1,84 г/см³ [60].

III. ПОЛИОРГАНОФОСФАЗЕНЫ

В связи с проблемой создания термостойких и негорючих каучуков с хорошей морозостойкостью в последние годы значительно возрос интерес к синтезу высокомолекулярных линейных полифосфазенов [61—63].

1. Полидиорганоксифосфазены

Эти полифосфазены получают замещением атомов хлора в ПХФ на остатки спиртов или фенолов:



где R — алкил, арил, M — щелочной металл.

В последние годы выявились следующие основные направления исследований в области полидиорганоксифосфазенов: синтез полиперфтораллоксифосфазенов как потенциальных огнестойких и термостойких каучуков с высокими химической устойчивостью и морозостойкостью; исследование влияния природы боковых групп на химические и физико-химические свойства таких полимеров; изучение возможностей использования полидиорганоксифосфазенов для биомедицинских целей; поиски путей их вулканизации и стабилизации.

ТАБЛИЦА 4

Некоторые свойства сополимерных полифосфазенов —[N=P(OR)(OR')]_n—*

R	R'	R:R'	$10^{-5} \cdot M$ (η_l , дл/г)	T_c , °C	$T_{разл.}$, °C	Ссылки
CF ₃ CH ₂	C ₃ F ₇ CH ₂	1:1	50(1,46)	-71(-77)	300	[67]
CF ₃ CH ₂	C ₆ H ₅	1:1	(3,50)	—	460	[65]
CF ₃ CH ₂	C ₆ H ₅	1:1	(1,14)	-35	—	[105]
CF ₃ CH ₂	HC ₆ F ₁₂ CH ₂	1:1	(1,50)	-64	—	[67,69]
CF ₃ CH ₂	HC ₄ F ₉ CH ₂	1:1	—	-67	—	[67,69]
CF ₃ CH ₂	HC ₄ F ₈ CH ₂	1,9:1	(1,20)	-68	—	[92]
CF ₃ CH ₂	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ O- <i>n</i>	1:0	—	-70	260	[70]
CF ₃ CH ₂	C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ O- <i>n</i>	0,4:1,6	—	-10	355	[70]
CF ₃ CH ₂	C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ O- <i>n</i>	0:1	—	43	320	[70]
H(CF ₂) ₂ CH ₂	C ₆ H ₅	1:1	(1,32)	-50	—	[105]
CF ₃ CH ₂	C ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	1:3	(1,03)	-20	—	[105]
CF ₃ CH ₂	C ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	1:1	(0,84)	-25	—	[105]
H(CF ₂) ₂ CH ₂	C ₆ H ₄ Cl- <i>n</i>	1:1	(0,92)	-40	—	[105]

* Макромолекулы могут содержать парно- и непарнозамещенные атомы Р.

** $T_{разл.}$ — температура начала разложения.

Ранее было показано [1], что полифосфазены с одинаковыми низшими перфторалкокси-радикалами в боковой цепи являются в большинстве случаев кристаллическими веществами. Поэтому с целью получения эластомерных продуктов исследовали синтез полимеров с различными радикалами — перфторалкильными [65—70] или смешанными органокси-заместителями [71, 73, 79—83].

Для получения сополимерных полиперфторалкоксифосфазенов чаще применяют смеси алкоголятов трифторметана с высшими фторированными спиртами [65—69], а также с фенолятами [65, 81, 105]. Обычно используют алкоголяты Na, хотя в некоторых случаях более эффективными оказываются алкоголяты Li [74]. Реакции замещения проводят преимущественно в среде ТГФ, диоксана, диглима или в их смесях с бензолом — последний используют обычно для растворения полидихлорфосфазена. С целью повышения конверсии завершающие стадии процесса осуществляют при повышенных температурах, особенно при введении арилоксигрупп [70, 75—77]. В результате удается достигнуть практически полного замещения хлора, хотя на полноту замещения оказывают влияние и различные неконтролируемые факторы, связанные, как полагают [78], в основном со стадией полимеризации ГХФ при синтезе полидихлорфосфазена.

Варьированием природы и соотношения боковых групп можно в широких пределах изменять такие свойства полидиорганоксифосфазенов, как растворимость, температура стеклования, молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение термостойкость, способность к переработке различными методами и другие [78—85, 89, 91, 92].

С этой целью для замещения используют смеси спиртов и фенолов [65, 70, 81, 89], фторированные спирты C_{4-12} [79], смеси фенолов [80, 83]. В случае гомоарилоксифосфазенов их свойства можно регулировать путем изменения природы и положения заместителей в исходном феноле [76, 77, 82]. В табл. 4 представлены некоторые свойства сополимерных полиорганофосфазенов.

Наиболее интересны сополимерные трифторметокси- и октафторметоксифосфазены (табл. 4). Например, сополимер, содержащий 65 мол. % групп CF₃CH₂O и 35 мол. % групп H(CF₂)₄CH₂O, имеет $T_c = -68^\circ$, не набухает в углеводородах; 86 % этого сополимера составляет высокомолекулярная фракция с $M_n = 1\ 370\ 600$ и $M_w = 4\ 085\ 800$ ($M_w/M_n = 3$), в то время как нефракционированный сополимер имеет $M_n = 123\ 700$, $M_w = 3\ 514\ 500$ ($M_w/M_n = 28,4$) [92]. Как видно, высокая полидисперсность сополимера обусловлена наличием значительной доли низкомолекулярных фракций. Для указанного сополимера $[\eta] = 4,887 \cdot 10^{-3} \bar{M}_n$ [1, 47].

Даже при эквимолярном соотношении исходных замещающих агентов в составе образующихся сополимеров содержатся звенья трех ти-

пов — два парнозамещенных $-\text{NP}(\text{R})_2$, $-\text{NP}(\text{R}')_2$ и смешанное $-\text{NP}(\text{R})\text{R}'$; их количество обусловлено (кроме соотношения исходных веществ) размерами и индуктивными свойствами вводимых заместителей. Наличие в составе макромолекул сополимерных полиорганофосфазенов трех типов элементарных звеньев и их различные сочетания определяют высокоэластические свойства этих полимеров в широком диапазоне температур.

Пониженная температура стеклования полифторалкоксифосфазенов обусловлена высокой термодинамической гибкостью основной цепи и отсутствием взаимодействий боковых групп. Однако введение объемистых боковых ароматических радикалов вместо хлора повышает температуру стеклования, что особенно наглядно показано в работе [70] на примере сополимерных полифосфазенов $-\text{[N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{2-x}(\text{O}-n\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_{5x})]$. Эти сополимеры получены обработкой раствора ПХФ в бензole последовательно фенолятом и алкоголятом в среде ТГФ и очищены переосаждением из раствора в ТГФ в воду. Значения $[\eta]$ сополимеров в ТГФ при 25° находятся в пределах 1,06—2,20 дл/г и понижаются с уменьшением x ; $\bar{M}_n = (0,9-3,3) \cdot 10^5$ (измерено осмометрически в циклогексаноне). Фракционирование показало неоднородность сополимеров по составу; так, для продукта с $x=0,15$ этот показатель составляет для высокомолекулярной фракции 0,32, а для низкомолекулярной — 0,08. При нагревании на воздухе при 150° в течение 12 ч значение $[\eta]$ сополимеров уменьшается в 4—5 раз. По данным рентгеноструктурного анализа сополимеры являются малоупорядоченными веществами, причем образование кристаллитов обусловлено кристаллизацией микроблоков, построенных из звеньев $-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$; наличие последних подтверждено спектрами ЯМР ^{19}F [70].

Удобным методом синтеза сополимерных полидиорганоксифосфазенов является реакция переэтерификации органоксизамещенных полимеров высшими спиртами, причем при получении полиперфторалкоксифосфазенов для переэтерификации используют алкоголяты высших спиртов [73, 85]. Наряду с алкоголятно-фенолятным методом для синтеза полидиорганоксифосфазенов может быть использован и акцепторный метод [86, 90, 106, 107]. Так, при замещении атомов Cl в ПХФ трифторметаном в среде ТГФ при 60° степень замещения за 5 ч составляет 65%, а за 100 ч достигает предельного значения 85%; при введении в реакционную смесь LiCl степень замещения повышается до 90%. Однако процесс замещения сопровождается побочными реакциями ПХФ с триэтиламином и другими превращениями, в результате которых степень разнозначности образующегося полимера достигает 6,8% [86]. Тем не менее акцепторный метод замещения в ПХФ является более удобным в препаративном отношении [50, 106, 107].

Ряд полиарилоксифосфазенов с одинаковыми боковыми заместителями синтезирован и охарактеризован в работах [75—77]; эти полимеры растворимы в ДМФА и ТГФ, имеют $[\eta]$ от 0,8 до 12 дл/г (табл. 5) и, по данным рентгеноструктурного анализа, являются слабоупорядоченными веществами с температурами стеклования в пределах $-40 \div +50^\circ$. Полидиорганоксифосфазены $\{[\text{P}(\text{OR})_2=\text{N}]-\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')=\text{N}\}_n$ с регулярно (через каждые два атома P) чередующимися радикалами R' получают при реакции с алкоголятами или фенолятами линейных продуктов полимеризации моноарилоксипентахлорциклотрифосфазенов R'OP₃N₃Cl₅ [12, 133].

2. Поли-*бис*-аминофосфазены

Поли-*бис*-аминофосфазены получают замещением атомов хлора в ПХФ на остатки первичных или вторичных аминов:

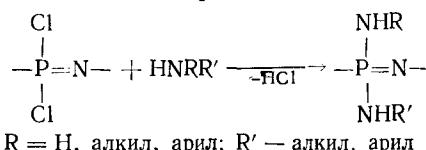


ТАБЛИЦА 5

Полидиарилоксифосфазены — $[\text{PN}(\text{OAr})_2]_n$ —

Ar	[η] [*] , дл/г		T_c , °C	$T_{\text{пл}}$, °C	T_p ^{***} , °C	Ссылки
	исходный полимер	после нагрева **				
C_6H_5	2,4	—	—4	160	400	[77]
$m\text{-ClC}_6\text{H}_4$	1,5	0,08	—35	—	380	[76]
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	1,4	0,42	—12	—	400	[76]
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	1,6	—	5	167	385	[77]
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	12,0	1,5	2	—	440	[76]
$n\text{-FC}_6\text{H}_4$	9,0	—	—14	—	385	[76]
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1,8	—	3	152	340	[77]
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1,8	—	—25	90	340	[77]
$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$	3,2	—	—36	43	250	[77]
$\omega\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1,8****	—	6	125	330	[77]
$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	1,9*****	0,5	47	—	475	[76]
$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$	1,2*****	0,7	43	—	390	[76]

* Измерено в ТГФ при 25° С.

** В течение 8 ч. при 255°.

*** T_p — температура 10%-ной потери массы.

**** В хлороформе.

***** В ДМФА

ТАБЛИЦА 6

Поли-бис-ариламинофосфазены — $[\text{PN}(\text{NAr})_2]_n$ —

Ar	[η] [*] , дл/г	T_c , °C	$T_{\text{разл}}$ ^{**} , °C	Ссылки
C_6H_5	1,4	105	—	[87]
C_6H_5	1,2	98	—	[88]
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1,3	97	250	[87]
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1,1	95	—	[88]
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1,3	92	266	[87]
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	1,2	90	—	[88]
$n\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$	0,7	61	243	[87]
$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	1,3	53	253	[87]
$n\text{-C}_4\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{-}n$	0,9	92	266	[87]
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	0,6***	85	265	[87]
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	1,0***	70	—	[88]
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4$	1,3***	80	253	[87]
$n\text{-FC}_6\text{H}_4$	0,7***	—	260	[87]
$m\text{-FC}_6\text{H}_4$	0,3***	80	249	[87]

* Измерено в ТГФ при 25° С.

** По данным динамического ТГА, воздух, $\Delta T=20$ град/мин.

*** В хлороформе.

ТАБЛИЦА 7

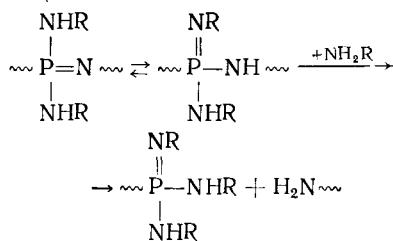
Поли-бис-алкиламинофосфазены — $[\text{N}=\text{P}(\text{NHR})(\text{NHR}')]_n$ — [96]

R	R'	$T_{\text{пл}}$, °C	T_c , °C	$10^{-4} \cdot M_z$	[η], дл/г (растворитель, t , °C)
NHCH ₃	NHCH ₃	140	14	8,1	2,0 (вода, 30°)
NHC ₃ H ₇	NHC ₃ H ₇	151	4	—	1,1 (трифторметанол, 30°)
NHC ₄ H ₉	NHC ₄ H ₉	139	8	—	2,5 (трифторметанол, 30°)
NHCH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	174	8	23,0	1,4 (бензол, 30°)
NHC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	111	—11	27,4*	1,2 (бензол, 30°)
NHC ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂	—	—5	13,2**	1,2 (бензол, 30°)
NHC ₄ H ₉	N(C ₂ H ₅) ₂	—	—6	15,5	1,4 (бензол, 30°)

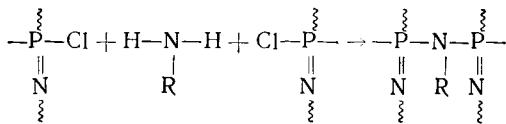
* $\overline{M}_n = 1,55 \cdot 10^5$.** $\overline{M}_n = 1,27 \cdot 10^5$.

При этом акцептором образующего HCl может быть как исходный амин, так и специально используемый третичный амин [87—88, 94—96].

В отличие от полидиарилюксифосфазенов поли-*бис*-ариламинофосфазены имеют более высокие значения T_c (табл. 6), что обусловлено повышением жесткости цепей из-за наличия в этих полимерах водородных связей [87, 88]; аналогичная картина наблюдается и при сопоставлении соответствующих полидиаллоксии- [1, 9] и полидиалкиламинофосфазенов [94—96]. Последние в отличие от первых являются упорядоченными веществами (табл. 7), хотя их образование и сопровождается деструктивными процессами, о чем свидетельствуют значительно более низкие значения молекулярной массы по сравнению с исходным ПХФ или соответствующими полидиаллоксифосфазенами [96]. Как считают [87], причиной этого может быть реакция:



Однако в случае использования для замещения первичных аминов сохраняется возможность повышения молекулярной массы за счет частичной сшивки по схеме [96]:



Полиаминофосфазены являются химически устойчивыми веществами, однако при использовании алкиловых эфиров аминокислот [97, 98] вместе с возрастанием доли реакций деструкции основных цепей и уменьшения степени замещения для объемистых лигандов понижается и химическая устойчивость полифосфазенов, которые начинают разлагаться уже при комнатной температуре.

При использовании для синтеза полифосфазенов стерически затрудненных нуклеофилов, например *n*-фениленазоанилина [99], производных других красителей или стероидов (100) удается заместить не более одного атома Cl у каждого атома P в полидихлорфосфазене, при этом резко понижается активность остающихся атомов Cl даже к действию таких высокоактивных реагентов, как $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ или CH_3NH_2 [100].

Оригинальный способ синтеза поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена, предложенный в работе [101], заключается в термообработке N-триметилсилил-*тристрифторэтоксифосфазена* при 200° ; процесс сопровождается выделением $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ и образованием полимера с мол. массой 4—10 тыс.

3. Полиорганофосфазены

В связи с неспособностью к полимеризации органозамещенных циклофосфазенов полифосфазены, содержащие в боковой цепи связанные с фосфором связью C—P органические радикалы, получают взаимодействием полигалогенфосфазенов с различными металлорганическими соединениями. Так, при кипячении в бензole полидихлорфосфазена с двукратным избытком фениллития с выходом 22% получен полидифенилфосфазен [102]. Более легко реагирует с $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, а также с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$ и $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$ полидифторфосфазен [103], хотя и в этом случае преимущественно замещается только по одному атому фтора у каждого фосфора. Так, при попытке заместить все атомы F в полидифторфосфазене удалось достигнуть только 80—90%-ного замещения, сопровождаемого значительной деструкцией макромолекул [103, 104].

IV. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИФОСФАЗЕНОВ

Молекулярно-массовые характеристики полифосфазенов являются предметом оживленного обсуждения, прежде всего в связи с отмечаемым многими авторами необычайно широким ММР [1, 76—78, 87, 88, 95, 96]. Так, в случае полиарилоксифосфазенов коэффициент полидисперсности может достигать 30 [76] и даже для отдельных фракций составляет 5—10; в большинстве случаев для указанных полимеров по данным ГПХ наблюдается бимодальное ММР [70, 78], происхождение которого пока неясно. Не выяснена и причина значительного превышения над расчетными найденных путем измерения светорассеяния значений среднего радиуса инерции макромолекул $\langle S^2 \rangle^{1/2}$: для поли-бис-*n*-хлорфеноксифосфазена $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 546$ нм [76] или 638 [77], а для поли-бис-*m*-хлорфеноксифосфазена — 600—1300 нм [78]. Вычисленное значение $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ для фосфазеновых цепей с $M = 10^6$ составляет 40—50 нм; столь существенное расхождение обусловлено, как полагают [76, 78], широким ММР или разветвленным характером макромолекул.

Аналогичные аномалии наблюдаются и для поли-бис-ариламинофосфазенов (табл. 8). Однаковый характер молекулярно-массовых характеристик для полифосфазенов с различными по природе боковыми группами позволяет заключить, что ММР этих полимеров «задается» в процессе образования исходного полидихлорфосфазена. Это предположение

ТАБЛИЦА 8

Молекулярно-массовые и физико-химические характеристики некоторых полифосфазенов
—[PN(R)₂]_n—

R	$10^{-6} M_n$	$10^{-6} \bar{M}_w$	\bar{M}_w/M_n	$10^4 A_2^*$, кмл·моль/г ²		$\langle (S^2)^{1/2} \rangle_z \cdot \text{Å}^{**}$	ΔC_p^* , ккал/г·град	ρ_{25} , г/см ³	Ссылы
				осмометрия	светорассеяние				
C ₆ H ₅ NH	0,87	11,6	13,4	-0,055	-0,072	548	0,048	1,289	[88]
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH	0,93	15,3	16,5	+0,007	+0,007	665	0,050	1,172	[88]
<i>n</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄ NH	1,24	18,2	14,7	0	0	418	0,064	1,240	[88]
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ NH	0,55	7,6	13,9	-0,015	-0,033	479	0,032	1,440	[88]
C ₆ H ₅ O	1,3	6,1	4,7	+1,440	—	348	—	—	[77]
<i>n</i> -ClC ₆ H ₅ O	2,2	21,3	9,7	+1,600	—	638	—	—	[77]

* Второй вариальный коэффициент.

** Гидродинамический радиус.

подтверждают результаты работы [114], в которой показано существенное различие в ММР полифосфазенов, синтезированных на основе полидихлорфосфазена, полученного полимеризацией гексахлорциклофосфазена в блоке и в растворе.

Структура полифосфазенов исследована еще мало, хотя в последние годы и наметился определенный прогресс в этом направлении. Так, при изучении некоторых частично кристаллических полифосфазенов обнаружено наличие двух температур переходов [8, 108—112], причем интервал между их температурами может достигать 150—250°. Первый переход, T_1 , соответствует переходу от трехмерного упорядоченного к мезоморфному состоянию. В случае поли-бис-хлорфеноксифосфазенов это состояние характеризуется псевдогексагональной структурой с двухмерным порядком в упаковке параллельно ориентированных цепей [108]. Изучение поли-бис-трифторэтоксифосфазена методами оптической микроскопии, ЯМР, рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии [109, 110] показало наличие сферолитной морфологии, не изменяющейся при переходе через T_1 , хотя при этом и происходит нарушение порядка в ориентации осей макромолекул и переход к структурам, характеризующимся гексагональной упаковкой. Значения T_1 и $T_{\text{пл}}$ некоторых полифосфазенов приведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Температуры переходов и разложения некоторых полифосфазенов — $[\text{PN}(\text{OR})_2]$ [8]

R	T_c , °C	Температуры переходов, °C		$T_{\text{разл.}}$, °C
		T_1^*	$T_{\text{пл}}$	
CF_3CH_2	-66	90	240	360
C_6H_5	6	160	390	380
3- ClC_6H_4	-24	66	370	380
4- ClC_6H_4	4	167	365	410
C_6H_5 и 4- ClC_6H_4 (1 : 1)	5	77 и 94	—	—

* T_1 — температура перехода в жидкокристаллическое состояние.

** По данным динамического ТГА на воздухе.

ТАБЛИЦА 10

Характеристики переходов в полифосфазенах и в некоторых других веществах [109]*

Соединение	T_1 , °C	$T_{\text{пл.}}$, °C	ΔH , кал/г		$\Delta V(T_1)$	$\Delta V(T_{\text{пл.}})$
			при T_1	при $T_{\text{пл.}}$		
Поли-бис-трифторэтилоксифосфазен	92	240	8,6	0,8	5	6
Поли-бис- <i>n</i> -хлорфеноксифосфазен	169	356	6,6	0	3,5	5,7
Полизилен	—	141	—	68	—	15
<i>n</i> -Азокснапицол	116	133	28,0	0,7	0,10	0,36

* Обозначения: ΔH — изменение энталпии; ΔV — изменение объема, %.

Особенностью мезоморфного перехода в полифосфазенах являются значительные величины энталпии процесса, превышающие энталпии перехода в состояние изотропного расплава в случае поли-бис-трифторэтилоксифосфазена в 10 раз, а для поли-бис-4-хлорфеноксифосфазена — более чем в 50 раз [109] (табл. 10). Эта особенность более свойственна низкомолекулярным жидкокристаллическим системам [113]. Что касается расхождений в значениях T_1 и $T_{\text{пл.}}$, приведенных в разных работах (табл. 9 и 10), то они, видимо, вызваны зависимостью указанных температур от условий предварительного отжига. Так, на примере поли-бис-трифторэтилоксифосфазена установлена существенная зависимость величины T_1 от условий кристаллизации, температуры и продолжительности отжига (рис. 1) [109]. Максимальные значения T_1 для поли-бис-трифторэтилоксифосфазена ($T_1=91,5^\circ$) и максимальная теплота этого перехода достигаются после прогревания полимера в интервале от 240 до 255° [109].

Динамические механические испытания поли-бис-трифторэтилоксифосфазена [76, 112] показали резкое понижение модуля упругости при T_1 , причем уже при этой температуре или немного выше ее полимер можно формовать под давлением в прочные гибкие пленки. Несмотря на значительный интерес к мезоморфному состоянию полифосфазенов, пока еще неясно, какой тип структуры реализуется у них в этом состоянии — смектический, нематический или структура типа пластического кристалла.

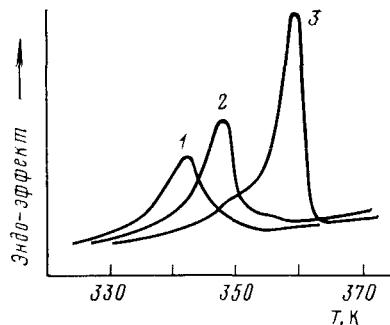
Что касается морфологии аморфных полифосфазенов, то учитывая высокую гибкость макромолекул [1] и по аналогии с аморфными полисилоксанами, можно предположить для них глобулярную структуру; это предположение согласуется с близкими значениями проницаемости и коэффициентов диффузии паров воды для полифосфазенов [114] и полисилоксанов [115]. В отличие от сополимерных фосфазенов смеси соответствующих частично кристаллических гомополимеров обнаруживают одну температуру стеклования и несколько температур переходов T_1 ;

это свидетельствует о наличии совместимости аморфных фаз и об отсутствии ее в кристаллических областях [116].

Как и полидихлорфосфазен [28], его тиоизоцианатные [117] и орга-ноаминопроизводные [118] в отличие от соответствующих циклических аналогов обладают преимущественно электронной проводимостью.

Химические свойства полифосфазенов в значительной степени определяются природой боковых радикалов. Полностью замещенные органофосфазены с инертными алифатическими и ароматическими радикалами, соединенными с атомами Р основной цепи непосредственно через атомы О или N, устойчивы к действию атмосферной влаги, слабых кислот и оснований [1, 8]. Так, полидифенилфосфазен не изменяется в течение 48-часового кипячения в 1N азотной кислоте и 1N водном растворе KOH [102]. В то же время полимеры с остатками аминокислот в боковой цепи легко подвергаются самопроизводному разложению при хранении в обычных условиях [97].

Рис. 1. Влияние термообработки на эндотермы перехода из кристаллического в мезоморфное состояние для поли-бис-трифторэтоксифосфазена; 1 — образец, полученный формированием из расплава ($T_1 = 79,5^\circ$); 2 — тот же образец после рекристаллизации охлаждением от 112° со скоростью 20 град/мин ($T_1 = 80,5^\circ$); 3 — образец, прогретый при температуре от 240 до 255° ($T_1 = 91,5^\circ$)



Термическая стабильность органозамещенных полифосфазенов значительно ниже, чем у исходного ПХФ, который начинает деполимеризоваться лишь при температуре выше 350° [1, 8], причем этот процесс протекает как реакция первого порядка с энергией активации 98 ± 8 кДж/моль [119, 126].

Приведенные в табл. 5, 6 и 9 температуры начала разложения различных полифосфазенов получены из данных динамического ТГА; однако по данным вискозиметрических измерений разрушение макромолекул большинства органозамещенных полифосфазенов начинается в интервале 100 — 200° [78, 119—120, 121].

Термически наименее устойчивы поли-бис-оргanoаминофосфазены, которые, так же как и их циклические аналоги, начинают подвергаться деамминолизу выше 100 — 150° [1, 8, 122]. Полидиорганоксифосфазены несколько более устойчивы, хотя и полидифенокси- [119], и поли-бис-(*m*-хлорфенокси)фосфазен [78] обнаруживают уменьшение молекулярной массы в интервале 130 — 160° . В противоположность данным динамического ТГА (табл. 9), поли-бис-трифторэтоксифосфазен в условиях изотермического нагревания более термостоек и, как большинство других поли-перфторалкоксифосфазенов, разлагается в равновесных и неравновесных условиях с образованием циклических гомологов [120, 121].

В свете имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных термостойкость полифосфазенов определяют следующие факторы: термическая стабильность боковых групп; наличие слабых дефектных звеньев, обусловленных неполнотой замещения и другими причинами; стерические взаимодействия боковых заместителей, облегчающие разрушение основной цепи; деструкция, определяемая влиянием концевых групп.

Влияние природы боковых групп на термостойкость полифосфазенов иллюстрируют поли-бис-оргanoаминофосфазены (табл. 6) [37, 88, 122]. Наличием дефектных звеньев, видимо, обусловлено протекающее по закону случая понижение молекулярной массы полидиарилоксифосфазенов при 130 — 170° [78, 119]; об этом же свидетельствует образование

небольшого количества $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ при деструкции поли-*бис*-трифторэтиксифосфазена [120].

Нестабильность, обусловленную стерическими взаимодействиями объемистых боковых групп, подробно рассмотрел Олкок [1, 127, 128]. Однако в случае небольших по объему и термически устойчивых боковых радикалов (например, трифторэтиксильных) и при достаточно высокой степени замещения важную роль в термостойкости полифосфазенов начинают играть концевые группы.

Так, в работе [123] на примере полидибутиксифосфазенов показано, что с понижением молекулярной массы и повышением концентрации концевых групп $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{OH}$ увеличивается скорость процесса деструкции при 200° в вакууме (0,133 Па) и меняется характер кривых потери веса вследствие деполимеризации полидибутиксифосфазенов с образованием циклических бутоксифосфазенов (рис. 2). При более высоких температурах (220 — 250°) влияние молекулярной массы полидибутиксифосфазена уже почти не сказывается на характере процесса деструкции; очевидно, в этих условиях превалирующим фактором становится нестабильность боковых групп. С уменьшением разрешения (остаточное давление 266 Па) в составе летучих продуктов деструкции появляются дибутиловый эфир и трибутилфосфат [123].

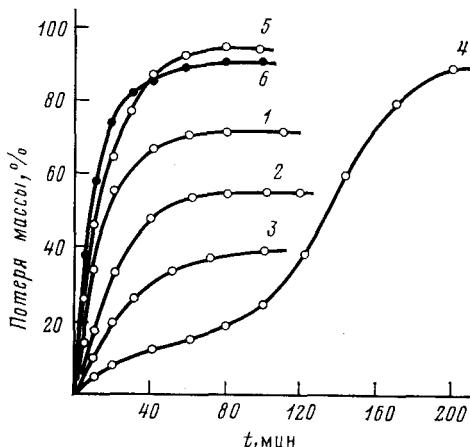
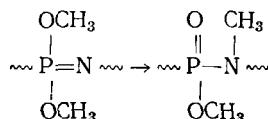


Рис. 2. Термодеструкция полидибутиксифосфазенов в вакууме (0,133 Па) при 200 (1—4), 220 (5) и 250° (6). Молекулярная масса полимеров: 1 — 1340, 2 — 3100, 3 — 5400, 4—6 — 750 000

Установление влияния природы и концентрации концевых групп полидиалкоксифосфазенов на процесс их термодеструкции позволило синтезировать на основе аналогичных линейных олигомеров координационные полифосфазены хелатного типа [124]. Химическое связывание концевых групп полифосфазенов, а также групп, ответственных за начало термораспада других слабых связей в макромолекулах, позволит повысить термостабильность полифосфазенов. Так, для стабилизации полифосфазенов используют тиокарбонатные производные Zn и Pb [129], окиси, гидроокиси и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, комплексы переходных металлов и гидроксихинолина [130], Zn -производное меркаптобензотиазола [131], гиппурат цинка [132].

Среди других термических превращений полифосфазенов необходимо отметить фосфазен-фосфазеновую перегруппировку, протекающую для полидиметоксифосфазена при 130° [125]; за 6 ч степень превращения в полимерный фосфазен составляет 34,7%.



Вулканизация полифосфазенов приобретает все возрастающее значение в связи с большой практической ценностью этих полимеров. Традиционным направлением является введение в боковые цепи

полифосфазенов ненасыщенных групп и осуществление вулканизации перекисями [134, 135]. В случае полиарилоксифосфазенов используют полимеры, содержащие в арилокси-радикалах ненасыщенные группы — чаще аллильные [136, 137] или алкенильные [90]. Эти полимеры можно отверждать также нагреванием с серой или действием ионизирующих излучений [137, 138, 143].

С целью понижения температуры вулканизации полифосфазенов в состав их боковых заместителей вводят первичные и вторичные амино-группы [139], оксиалкильные радикалы [40]; сшивание таких полимеров проводят при невысоких температурах действием диазоцианатов, полиангидридов, диэпоксидов. При комнатной температуре можно проводить и вулканизацию полифосфазенов с ненасыщенными связями в боковых цепях действием олигомерных силоксанов, содержащих связи H—Si; процесс осуществляют в присутствии Pt-содержащих катализаторов [141]. Полиперфторалкоксифосфазены предложено сшивать обработкой алкоголями перфторгликолей [73, 142].

V. ПРИМЕНЕНИЕ

К настоящему времени выявились следующие основные направления использования высокомолекулярных полифосфазенов [6—10]: создание эластомеров и изделий на их основе, способных работать в условиях низких температур и в агрессивных средах; получение на основе полифосфазенов негорючих и огнестойких материалов; применение для биомедицинских целей.

Наиболее перспективные эластомеры получены на основе сополимерных полиперфторалкоксифосфазенов, например $\{(CF_3CH_2O)_x \cdot [H(CF_2)_4CH_2O]_{2-x}PN\}$, а также полимеров с другими остатками перфторспиртов [7, 8, 67, 145].

Для получения эластомеров к исходным полиперфторалкоксифосфазенам добавляют 30—40 масс.% усиливающих наполнителей (сажа, аэросил, глина, гидроокись алюминия и т. п.), а также вулканизующие и стабилизирующие вещества. Получаемые в результате вулканизации таких смесей эластомеры имеют хорошие низкотемпературные свойства; модуль упругости при 100%-ном удлинении равен 3,5—10,5 МПа, разрывная прочность 7,0—14,0 МПа, удлинение при разрыве 100—200%; эти эластомеры устойчивы к действию масел, жидких топлив и гидравлических жидкостей и могут длительно работать при температуре до 175° [7, 145]. На основе таких эластомеров приготавливают фланцевые уплотнители, герметизирующие и демпфирующие прокладки, манжеты,

ТАБЛИЦА 11
Огнестойкость некоторых полимеров [7, 148]

Полимер	к. и.	D_M^*
Полиэтилен	17	150
Полистирол	18	468
Полидиметилсилоксаны	26	385
Поликарбонат	27	660
Поливинилхлорид	44	525
Поли-бис-трифторэтоксифосфазен	67	—
Полиарилоксифосфазены [PN(O ₂ H ₄ R) ₂] _x :		
R=H	33	343
R=4-Cl	44	455
R=4-Br	65	—
R=4-OCH ₃	26	120
Сополимер с R=H и Et	43**	40

* Получены при испытании на дымовой камере.

** Сополимер, наполненный 50 масс.% гидрооксилата алюминия; неаполненный сополимер имеет кислородный индекс 28.

шланги для топлива и другие изделия, применяемые в авиационной и других отраслях техники [144, 146, 147].

Широкое распространение получили полифосфазены для получения огнестойких и негорючих полимерных материалов. В табл. 11 сопоставлены значения кислородных индексов (к. и.) и удельной оптической плотности дыма D_m при горении некоторых промышленных полимеров и полифосфазенов. Полифосфазены являются или негорючими (к. и. >30), или самозатухающими (к. и. >25) веществами. Перед трудногорючими или самозатухающими органическими полимерами (ПВХ, поликарбонат) они имеют то преимущество, что образуют при горении или термическом разложении менее токсичные продукты [149, 150].

Необходимо отметить, что наличие в боковых органических радикалах полифосфазенов галогенов значительно повышает их огнестойкость [7, 148, 149].

Интересной областью использования гомо- и сополимерных полидиалкоксифосфазенов является применение их для производства эластичных и полужестких пен [149, 151].

ЛИТЕРАТУРА

1. Олжок Г. Фосфоразистые соединения. М.: Мир, 1976.
2. Киреев В. В., Колесников Г. С., Райгородский И. М. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1503.
3. Georghiu C., Chirca M. Rev. Chem., 1978, v. 29, c. 210.
4. Struszcyk H. Polimery, 1978, № 23, p. 41; C. A., 1978, v. 89, 25479.
5. Kajiwara M. Ser'i Kako, 1978, v. 30, № 13, p. 61.
6. Beckman J. A. Rev. Gen. Caucho. Plast., 1976, № 53, p. 98.
7. Singler R. E., Hagnauer G. L., Schneider N. S. Polymer News, 1978, v. 5, p. 9.
8. Singler R. E., Hagnauer G. L., Schneider N. S. Polymer Eng. Sci., 1975, v. 15, p. 321.
9. Allcock H. R. Chem. Brit., 1974, v. 10, p. 118.
10. Calvert R. Nature, 1977, v. 266, p. 497.
11. Stockes H. Amer. Chem., 1897, p. 782; цит. по [7].
12. Пат. ФРГ 2745885 (1977); С. А., 1978, v. 89, 25099.
13. Пат. Голландии 7609263 (1977); С. А., 1977, v. 87, 152733.
14. Thomson J. B., Wittman J. W. Reynard «Open — Cell Fire Resistance Foams», Horizons Ing., Cleavland, NASA, Contract NAS9—14717, April 1976 (№ 76—27424—); цит. по [7].
15. Пат. США 411689 (1978); С. А., 1979, v. 93, 26302.
16. Пэддок Н. Л., Сирл Н. Т. В сб.: Неорганические полимеры. Ред. Спицин В. И. М.: ИЛ, 1961, с. 180.
17. Пат. Канады 575069 (1961); С. А., 1962, v. 56, 13809.
18. Biddlestone M., Shaw R. A. J. Chem. Soc., 1969, A, p. 178.
19. Biddlestone M., Shaw R. A. Ibid., 1971, A, p. 2765.
20. Biddlestone M., Shaw R. A. Phosphorus, 1973, v. 3, p. 95.
21. Colclough R. O., Gee G. J. Polymer Sci., 1969, C, p. 3639.
22. Пат. США 3829554 (1974); С. А., 1974, v. 81, 137398.
23. Gimblett F. G. R. Polymer, 1960, p. 418.
24. Konecny J. O., Douglas C. M. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, p. 195.
25. Konecny J. O., Douglas C. M., Gray M. Y. Ibid. 1960, v. 42, p. 383.
26. Allcock H. R., Best R. J. Canad. J. Chem., 1964, v. 42, p. 477.
27. Takeshi H., Hajime S. J. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 74, p. 1348.
28. Kajiwara M., Saito H. Polymer, 1977, v. 18, p. 351.
29. Emsley J., Udy P. B. Ibid., 1972, v. 13, p. 593.
30. Allcock H. R., Gardner J. E., Smeltz K. M. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 36.
31. Пат. США 3517802 (1975); РЖХим., 1976, 13C412.
32. Пат. США 3937790 (1976); РЖХим., 1976, 20C353.
33. Пат. ФРГ 2220800 (1973); С. А., 1973, v. 78, 98262.
34. Сулковски В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1977.
35. Митропольская Г. И., Киреев В. В. Авт. свид. СССР 697529 (1978); Бюл. изобр., 1979, № 42, с. 72.
36. Сулковски В., Киреев В. В., Коршак В. В. Высокомол. соед., 1976, т. Б 18, с. 220.
37. Киреев В. В., Коршак В. В., Митропольская Г. И., Сулковски В. Там же, 1979, т. А21, с. 100.
38. Коршак В. В., Грибова И. А., Артамонова Т. В., Бушмарина А. Н. Там же, 1960, т. 2, с. 377.
39. Rätz R., Schroeder H. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 8, p. 552.
40. Shaw R. A., Biddlestone M. Chem. Commun., 1965, p. 205.
41. Киреев В. В., Коршак В. В., Сулковски В., Муляшова И. П., Журавлева И. И., Садкова Т. П., Майорова Г. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 853.
42. Allcock H. R., Patterson D. B. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 197.
43. Allcock H. R., Schmutz J. L., Kosydar K. M. Macromolecules, 1978, v. 11, p. 179.

44. Дергач Г. И., Жмуро娃 И. Н., Кирсанов А. В., Шевченко В. И., Штепанек А. С. Фосфазосоединения, Киев: Наукова думка, 1965.
45. Boyd R. H., Kesner Z. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4248.
46. Пронс В. Н., Гриблат М. П., Клебанский А. Л., Николаев А. Г. Высокомол. соед., 1974, т. A16, с. 1620.
47. Авт. свид. СССР 271021 (1970); Бюл. изобр., 1970, № 17, с. 79.
48. Пронс В. Н., Гриблат М. П., Клебанский А. Л., Николаев А. Г. Ж. общ. химии, 1970, т. 40, с. 2128.
49. Сартания В. Г., Киреев В. В., Коршак В. В. Высокомол. соед., 1974, т. B16, с. 38.
50. Сартания В. Г., Киреев В. В., Коршак В. В. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, с. 103.
51. Пронс В. Н., Гриблат М. П., Клебанский А. Л. Ж. общ. химии, 1971, т. 41, с. 482.
52. Авт. свид. СССР 531821 (1976); РЖХим., 1977, 14C284.
53. Allcock H. R., Moore G. J. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 377.
54. Авт. свид. СССР 417452 (1973); Бюл. изобр. 1974, № 8, с. 73.
55. Телкова И. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973.
56. Телкова И. Б., Киреев В. В., Коршак В. В. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, с. 105.
57. Пат. ФРГ 2712542 (1977); С. А., 1978, v. 88, 7890.
58. Пат. США 3443913 (1969); РЖХим., 1970, 7C544.
59. McCallum J. R., Vernick A. R. S. J. Macromol. Sci. Chem., 1971, v. 5, № 3, p. 102.
60. Allcock H. R., Kugel R. L., Konopski, Storghi E. G. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 1120.
61. Navy Res., 1972, v. 5, № 1, p. 22; РЖХим., 1972, 24C456.
62. Singler R. E., Hagnauer G. Army Res. Develop. News Magazine, 1973, № 1—2, p. 20.
63. Roze S. H., Reynard K. A., Sicka R. W. VII Int. Symp. Fluorine Chemistry, 1973, РЖХим., 1974, 7C398.
64. Allcock H. R. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1977, v. 18, p. 857.
65. Пат. США 3515688 (1970); РЖХим., 1971, 7C534.
66. Rose S. H. Polymer Letters, 1968, v. B6, p. 837.
67. Rose S. H., Reynard K. A. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1972, v. 13, p. 778.
68. Пат. США 3702833 (1971); С. А., 1972, v. 78, 98764.
69. Пат. США 3370020 (1968); С. А., 1970, v. 49, 45665.
70. Allen G., Mortimer R. M. Polymer, 1972, v. 13, p. 253.
71. Пат. США 397284 (1976); РЖХим., 1977, 8C287.
72. Пат. США 3896058 (1975); РЖХим., 1976, 8C349.
73. Allcock H. R., Moore G. Y. Macromolecules, 1972, v. 5, № 2, p. 321.
74. Авт. свид. СССР 217638 (1968); РЖХим., 1969, 8C364.
75. Allen G., Lewis C. J., Todd S. M. Polymer, 1970, v. 11, p. 31.
76. Allen G., Lewis C. J., Todd S. M. Ibid., 1970, v. 11, p. 44.
77. Singler R. E., Hagnauer G. L., Schneider N. S., Laliberte B. R., Sacher R. E., Matteson R. W. J. Polymer Sci., Polymer Chem., 1974, v. 12, p. 433.
78. Hagnauer G. L., Laliberte B. R. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, p. 3073.
79. Пат. США 3838073 (1974); РЖХим., 1975, 12C346.
80. Пат. США 3883451 (1974); РЖХим., 1976, 3C377.
81. Пат. США 3856712 (1973); РЖХим., 1975, 17C374.
82. Пат. США 3853794 (1974); РЖХим., 1975, 16C314.
83. Пат. США 3856713 (1975); С. А., 1975, v. 82, 39703.
84. Пат. США 3700629 (1973); С. А., 1973, v. 78, 39542.
85. Пат. США 3845167 (1974); РЖХим., 1975, 17C375.
86. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Коршак В. В., Гильман Л. М., Казарова Н. Н. Высокомол. соед., 1978, т. A20, с. 1491.
87. White J. E., Singler R. E., Leone S. A. J. Polymer Sci., Polymer Chem., Ed., 1975, v. 13, p. 2531.
88. Busilini L., Osellame M., Lora S., Pezzine G. Makromol. Chem., 1977, v. 17, p. 277.
89. Авт. свид. СССР 467610 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 33, с. 127.
90. Пат. Японии 4937821 (1974); РЖХим., 1975, 16C313.
91. Пат. США 3888800 (1975); РЖХим., 1976, 5C321.
92. Tate D. P. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, v. C48, p. 33.
93. Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1709.
94. Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J. Inorg. Chem., 1966, v. 5, p. 1716.
95. Allcock H. R., Mock D. P. Chem. Commun., 1970, p. 685.
96. Allcock H. R., Cook W. J., Mack D. P. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 2584.
97. Allcock H. R., Fuller T. J., Mack D. P., Matsumura K., Smeltz K. M. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 824.
98. Пат. США 3893980 (1975); РЖХим., 1976, 5C319.
99. Allcock H. R., Wright D., Kosydar K. M. Micromolecules, 1978, v. 11, p. 357.
100. Allcock H. R., Fuller T. J., Matsumura K., Smeltz K. M. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1978, v. 19, p. 92.
101. Flindt E., Rose H. Z. anorg. allgem. Chem., 1977, B. 428, S. 204.
102. McCallum J. R., Tarner J. J. Polymer Sci., 1968, v. A—1, p. 3163.
103. Allcock H. R., Patterson D. B., Evans T. L. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 6095.
104. Allcock H. R., Chu C. T. W., Evans T. L., Patterson D. B., Ritchie R. J. Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1978, v. 19, p. 858.
105. Андреева М. А., Булычева Е. Г., Любавская Е. Л., Слонимский Г. А., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомол. соед., 1979, т. A21, т. 48.

106. Пат. Японии 48—30160 (1970); РЖХим., 1974, 156478.
107. Пат. Японии 49—39820 (1970); РЖХим., 1975, 17C376.
108. Desper C. R., Schneider N. S. *Macromolecules*, 1976, v. 9, p. 424.
109. Schneider N. S., Desper C. R., Singler R. E. *J. Appl. Polymer. Sci.* 1976, v. 20, p. 3087.
110. Alexander M. N., Desper C. R., Singler R. E., Schneider N. S. *Macromolecules*, 1977, v. 10, p. 721.
111. Desper C. R., Schneider N. S., Higginbotham E. *J. Polymer Sci., Polymer Letters*, 1977, v. 15, p. 457.
112. Connelle T. M., Gillham J. K. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1976, v. 20, p. 473.
113. Панков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров, М.; Химия, 1977.
114. Киреев В. В., Кленова Т. С., Коршак В. В., Дубровина Л. В., Сартания В. Г., Тростенюк Н. В., Фортунатов О. Г. Высокомол. соед., 1976, т. A18, p. 228.
115. Tobolsky A. V., Mark H. F. *Polymer Science and Materia* New York: Wiley Intersci., 1971.
116. Singler R. E., Hagnauer G. L., Beres T. T., Schneider N. S., Desper C. R. *Amer. Chem. Soc., Polymer Prepr.*, 1978, v. 19, p. 859.
117. Kajiwara M., Saito H. *J. Macromol. Sci.*, 1977, v. A11, p. 1081.
118. Hayashi T., Saito H. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, v. 50, p. 1023.
119. McCallum J. R., Tanner J. J. *Macromol. Sci.*, 1970, v. A4, p. 481.
120. Allcock H. R., Cook W. J. *Macromolecules*, 1974, v. 7, p. 284.
121. Allcock H. R., Moore G. Y., Cook W. J. *Ibid.*, 1974, v. 7, p. 571.
122. Allcock H. R., Kolich C. H., Kossa W. G. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 3362.
123. Титов С. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
124. Авт. свид. СССР 491669 (1975); Бюл. изобр., 1975, № 42, с. 68.
125. Mochel V. D., Cheng T. C. *Macromolecules*, 1978, v. 11, p. 176.
126. McCallum J. R., Vernik A. J. *Macromol. Sci.*, 1971, v. 5, p. 651; C. A., 1971, v. 74, 64659.
127. Allcock H. R. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1970, v. C4, p. 149.
128. Allcock H. R. *Inorg. Chem.*, 1966, v. 5, p. 1320.
129. Пат. США 3843596 (1974); C. A., 1975, v. 86, 137882.
130. Пат. США 386734 (1974); C. A., 1975, v. 83, 11881.
131. Пат. США 4017458 (1977); РЖХим., 1978, 1C342.
132. Пат. США 4051103 (1977); C. A., 1978, v. 88, 24106.
133. Пат. США 4108805 (1978); РЖХим., 1979, 9C382.
134. Пат. США 3702833 (1972); C. A., 1973, v. 78, 98764.
135. Пат. США 3888799 (1975); РЖХим., 1976, 5C320.
136. Авт. свид. СССР 472560 (1976); Бюл. изобр., 1977, № 33, с. 54.
137. Пат. США 4107146 (1978); РЖХим., 1979, 5C320.
138. Пат. ФРГ 2706711 (1976); C. A., 1977, v. 87, 153198.
139. Пат. США 3844983 (1974); РЖХим., 1975, 216565.
140. Пат. США 3998820 (1975); РЖХим., 1976, 23C354.
141. Авт. свид. СССР 566853 (1976); Бюл. изобр., 1977, № 28, с. 74.
142. Пат. США 3732750 (1973); РЖХим., 1974, 4C398.
143. Kyker G. S., Antowiak T. A. *Rubber Chem. Tech.*, 1974, v. 47, p. 32.
144. Singler R. E., Reynard K. A., Sicka R. W., Vicic J. C., Rose S. H. *New Ind. Appl. Advan. Mater. Technol., Nat. Symp. Exhib.*, 1974, p. 129; C. A., 1975, v. 83, 61174.
145. Reynard K. A., Gerber A. H., Sicka R. W., Vicic J. C., Rose S. H. *US Govt. Rep. Announce*, 1974, v. 74, p. 110; C. A., 1975, v. 82, 59404.
146. Touchet P., Gatza P. *E. J. Elastomers Plast.*, 1977, № 9, p. 8.
147. Tate D. P. *Rubber World*, 1975, v. 172, № 1, p. 41.
148. Quinn E. J., Dieck R. L. J. *Fire Flammability*, 1976, v. 7, p. 358.
149. Thomson J. E., Reynard K. A. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1977, v. 21, p. 2575.
150. Sclata K., Magill I. H., Alarie J. C. J. *Fire Flammability*, 1978, v. 9, p. 50.
151. Reynard K. A., Sicka R. W., Thomson J. E. *Polyaryloxyphosphazene Foams*, AD-A 009425, 1974; цит. по [7].

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