

5. Н. Х. Файзи, Н. А. Словохотова, Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **B9**, 879, 1967.  
 6. Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., **A10**, 2611, 1968.  
 7. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, В. И. Спицын, Высокомолек. соед., **A9**, 1758, 1967.  
 8. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. А. Нестеренко, В. И. Спицын, Высокомолек. соед., **B10**, 855, 1968.

УДК 541.64:678.(84+86)-13

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛОКСИФОСФАЗЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

*C. M. Живухин, B. B. Киреев, Г. С. Колесников,*  
*C. C. Титов*

Силоксифосфазеновые полимеры получают взаимодействием трифенилхлордиоксициклоготрифосфазотриена с диорганогалоидсиланами [1], хлорфосфазенов с силандиолами [2] или реакцией аллоксифосфазенов с дигалоидсиланами [3]. Получаемые полимеры содержат в основной цепи макромолекул связи Р—O—Si— и обладают высокой термостабильностью.

Условия реакции, выход и состав продуктов реакций ТАФК (опыты 1—3) и ДАФТ (опыты 4—6) с ДФДХС

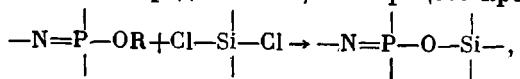
Опыт, №	R	Условия реакции			Выход, %		Найдено, % *			Т. размягч., °C
		мольное соотношение ДФДХС	температура, °C	продолжительность, часы	RCl	Полимер	N	P	Cl	
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1 : 1	120	8,0	80,1	97,8	6,1 5,9	12,6 13,2	0,12 —	125
2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1 : 3	120	8,0	77,3	96,3	5,8 5,9	13,4 13,2	0,18 —	130
3	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1 : 1	150	8,5	75,6	92,6	5,1 4,9	10,4 10,9	0,15 —	133
4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2 : 3	120	7,0	92,0	98,3	10,9 10,4	12,1 11,6	0,21 —	—
5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1 : 3	120	7,0	88,3	94,2	11,3 10,4	10,7 11,6	0,18 —	—
6	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2 : 3	150	9,0	85,0	88,7	9,1 9,5	12,1 10,5	0,17 —	—

\* В знаменателе дано вычисленное значение.

Представлялось интересным получить полимеры аналогичного типа на основе бис-триаллоксифосфазокарбонила (ТАФК) и N-диалкилфосфонамино-1,3,5-триазина (ДАФТ) при взаимодействии их с дифенилдихлорсиланом (ДФДХС).

Количество прореагировавших исходных компонентов, состав и выход полученных полимеров (см. таблицу), а также количество летучих про-

дуктов реакции позволяют предполагать, что процесс протекает по схеме:



где  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13}$ .

Учитывая взаимную растворимость алcoxифосфазенов и ДФДХС, реакцию проводили нагреванием смеси исходных веществ при  $120-150^\circ$  в токе сухого азота. Выделяющийся хлористый алкил улавливали в низкотемпературной ловушке. Образование  $\text{HCl}$  в процессе реакции не наблюдалось.

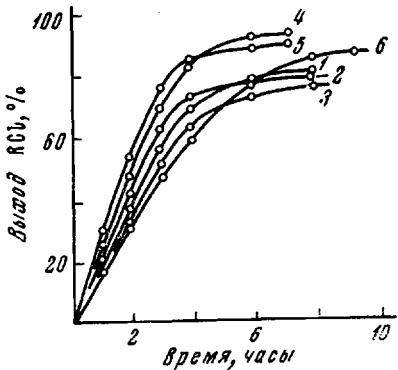


Рис. 1. Степень завершенности реакции ТАФК и ДАФТ с ДФДХС. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице

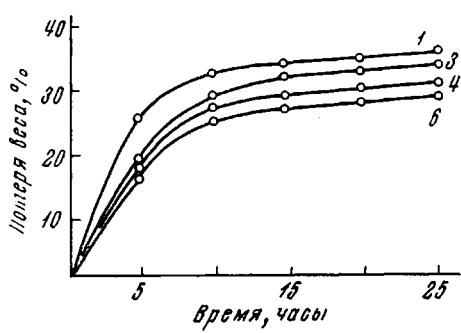


Рис. 2. Потеря веса полимеров в процессе изотермического нагревания при  $250^\circ$ . Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице

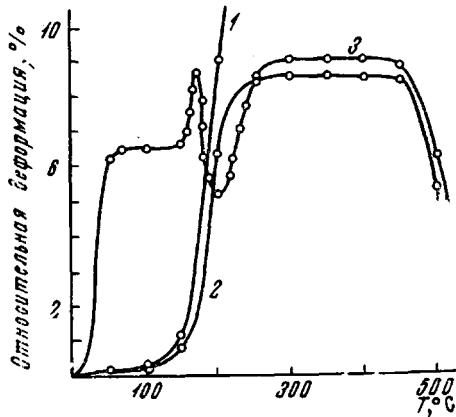


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые: 1 — опыт 1, 2 — опыт 1, образец прогрет 25 час. при  $250^\circ$ , 3 — опыт 4. Кривые сняты на консистометре Хеппера, нагрузка  $0,5 \text{ кГ}/\text{см}^2$ , скорость нагревания  $2^\circ/\text{мин}$ , время действия силы 10 сек.

Рис. 4. Гидролитическая стабильность полимеров. Номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице

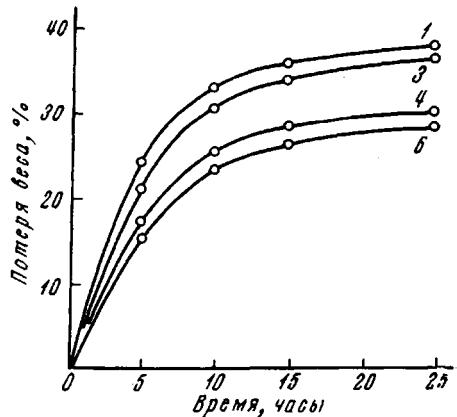


Рис. 4

Как видно из кинетических кривых (рис. 1), процессы протекают с высокими скоростями и заканчиваются примерно за 4—7 час. Продукты реакции промывали бензолом и выдерживали в вакууме. Полимеры, полученные в опытах 1—3 (см. таблицу), растворимы в полярных растворителях и имеют т. размягч.  $\sim 130^\circ$ ; полимеры 4—6 — нерастворимы в обычных органических растворителях. При соотношении ТАФК : ДФДХС, равном 1 : 3 (опыт 2), можно предположить образование полимеров сетчатой структуры за счет реакции трех алcoxигрупп фосфазосоединения.

Но как и при соотношении исходных компонентов 1:1, были получены полимеры, растворимые в полярных растворителях, с т. размягч. 130°, а избыточное количество ДФДХС отогнано в соответствующем количестве.

Оценку термической стабильности силоксифосфазеновых полимеров проводили определением потери веса при изотермическом нагревании образцов полимеров при 250° на воздухе. В качестве летучих компонентов идентифицированы дибутиловый и дигексиловый эфиры соответственно. Потеря веса полимеров (рис. 2) составляет ~ 30% за 25 час. нагревания, что близко к расчетному значению для полностью структурированных продуктов, не содержащих остаточного хлора и аллоксигрупп. При дальнейшем нагревании в течение 100 час. потеря веса незначительна.

Протекание реакций остаточных функциональных групп подтверждают термомеханические кривые (рис. 3), из которых можно видеть, что полимер на основе ТАФК и ДФДХС при 150° переходит в вязкотекучее состояние (кривая 1). Тот же полимер, но прогретый при 250° в течение 25 час., является структурированным с небольшой эластической деформацией, наблюдаемой до 450°. Выше 450° начинаются процессы деструкции. Полимер на основе ДАФТ и ДФДХС имеет трехмерную структуру; при 150—200° в нем происходят процессы дальнейшего структурирования, а остаточная эластическая деформация у данного полимера наблюдается до 450°.

Оценку гидролитической устойчивости полученных полимеров проводили выдерживанием образцов в кипящей воде и определением уменьшения их веса в результате гидролиза. Как видно из рис. 4, полимеры гидролизуются на 30—40% через 25 час. ИК-спектры продуктов гидролиза и их элементарный состав позволяют предположить, что в результате гидролиза образуется полимер, в котором линейные макромолекулы связаны поперечными связями Р—O—P, а также содержат группы OH, которые образовались в результате гидролиза связей P—O—Si— и остаточных Si—Cl-групп.

### Экспериментальная часть

*бис-Триаллоксифосфазокарбонил* (ТАФК) получали из *бис-трихлорфосфазокарбонила* [4] взаимодействием его с алкоголятом Na в избытке абсолютного спирта [5, 6]. *N-Диалкилфосфонамино-1,3,5-триазин* (ДАФТ) получали из 2,4,6-*тристрихлорфосфазо-1,3,5-триазина* [7] реакцией со спиртом в среде пиридина при 5—10°.

Растворители сушили обычными методами.

Взаимодействие *бис-трибутилфосфазокарбонила* (ТБФК) с ДФДХС 5,6 г ТБФК и 2,5 г ДФДХС нагревали при 120° в трехгорлой круглодонной колбе с мешалкой в токе сухого азота. Контроль за ходом реакции осуществляли по весу выделившегося бутилхлорида, который улавливали в низкотемпературной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Полученный полимер промывали бензолом и сушили в вакууме при 100°, т. размягч. 120°.

Аналогично проводили реакцию ДАФТ с ДФДХС.

### Выводы

Реакцией *бис-триаллоксифосфазокарбонила* и *N-диалкилфосфонамино-1,3,5-триазина* с дифенилдихлорсиланом получены полимеры, содержащие в основной цепи макромолекул связи P—O—Si—. Синтезированные полимеры обладают низкой гидролитической устойчивостью.

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

Поступила в редакцию  
28 X 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1042896, 1959; Chem. Abstrs, 55, 2204, 1961.
2. С. М. Живухин, В. Б. Толстогузов, С. И. Белых, Ж. неорган. химии, 9, 134, 1964.

3. Г. С. Колесников, С. М. Живухин, С. И. Белых, В. В. Киреев, Авт. свид. 218438, Бюлл. изобретений, 1968, № 17, 81.
4. А. В. Кирсанов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 646.
5. А. В. Кирсанов, Г. И. Драч, Ж. общ. химии, 26, 2631, 1956.
6. М. И. Кабачник, В. А. Гиляров и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1589.
7. Г. И. Деркач, М. И. Буховский и др., Сб. Химия органических соединений фосфора, изд-во «Наука», 1968, стр. 89.

УДК 678.01:53:661.728.82

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЦЕТОНОРАСТВОРIMОЙ ФРАКЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННОГО ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*А. П. Паулаускас, Н. И. Милонайте*

Отсутствие надежных и точных методов анализа сложного состава продуктов фотоокисления триацетата целлюлозы является основным препятствием при исследовании механизма фотоокислительных превращений. В последние годы в исследовании целлюлозы и ее производных все важнее становятся методы фракционирования. Известно, что физико-механические свойства пленок и нитей из триацетата целлюлозы зависят от степени ее

Таблица 1  
Характеристика светофильтров

Марка стекла	Показатель преломления при длине волны $\lambda = 589,3 \text{ мкм}$	Область спектра пропускания, $\text{мкм}$	Поправка на отражение, $D\rho$
БС-3	1,512	280—2700	0,037
ЖС-11	1,523	420—2700	0,038
ОС-11	1,523	540—2700	0,038
КС-17	1,523	670—2700	0,038

полимеризации [1, 2] и от полимолекулярности продукта [3]. По мнению некоторых авторов [4], этот фактор настолько важен, что в технические условия триацетата целлюлозы, кроме данных о степени этерификации и степени полимеризации, надо вносить и данные, ограничивающие в этих продуктах содержание ацетонорасторимой фракции.

В наших предыдущих работах [5, 6] показано, что при облучении триацетатного волокна УФ-лучами при помощи ламп ПРК-2 резко увеличивается содержание низкомолекулярной, растворимой в ацетоне фракции. При этом заметно уменьшается прочность на разрыв и разрывное удлинение. Увеличение содержания ацетонорасторимой фракции может быть основной причиной изменений физико-механических свойств облученного триацетата целлюлозы.

Целью данной работы явилось выяснение влияния изменения содержания ацетонорасторимой фракции на физико-механические свойства облученных триацетатных тканей и изменения содержания этой фракции при облучении в разных частях спектра.

Как показали результаты исследований, приведенные в [7, 8], процесс фотохимических превращений целлюлозы при облучении УФ-лучами качественно и количественно отличается от процесса разрушения при естественной инсоляции. Поэтому облучение проводили не только лампами ПРК-2, но и лампами дневного света ДС-30, спектральный состав которых почти соответствует спектральному составу солнечного излучения.