

Выводы

Показано, что полиэфируретан на основе сополимера окиси пропилена и тетрагидроурана обладает термостойкостью до 200°. Методом ИК-спектроскопии показано, что одной из основных реакций деструкции, приводящей к потере механических и других свойств полиэфируретана, является разрыв уретановой связи. При нагревании полиэфируретана в окислительной среде деструкция происходит с разрывом уретановой связи и одновременным разрушением самого полиэфира.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
28 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
2. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966.
3. П. А. Окулев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А10, 173, 1968.
4. В. К. Беляков, А. А. Берлин, И. И. Букин, В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А10, 599, 1968.
5. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, М. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
6. K. Imada et al., J. Chem. Phys., 42, 1965, 2807.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. К. Накаписи, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
9. R. T. Conley, J. E. Biegel, J. Appl. Polymer Sci., 7, 103, 1963.

УДК 541.64:546.18

АЛКОГОЛИЗ АМИДОВ КИСЛОТ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА ПОЛИАЛЛИЛОВЫМ СПИРТОМ

Л. М. Колесова, Э. Е. Ницантьев, В. П. Зубов

Одним из наиболее эффективных и удобных методов фосфорилирования спиртов и полиолов является алкоголиз амидов кислот трехвалентного фосфора [1]. Таким способом можно получать разнообразные эфиры кислот трехвалентного фосфора с хорошим выходом, причем в качестве побочных продуктов образуются амины, легко удаляемые из реакционной смеси. Синтезированные средние фосфиты и фосфиниты обладают большей реакционной способностью, обусловленной наличием в их молекулах координационно-ненасыщенных атомов фосфора. Это позволяет просто осуществлять переход к другим соединениям, содержащим различные функциональные группы.

В данной работе реакция алкоголиза амидов изучена на новом полимерном объекте — полиаллиловом спирте (ПАС) [2]. В качестве фосфорилирующих агентов были использованы диэтиламид 1,3-бутиленфосфористой кислоты (БФК), гексаметил- и гексаэтилтриамиды фосфористой кислоты. Все опыты проводили в среде инертного газа. В качестве растворителя использовали диметилформамид.

Наиболее подробно было изучено взаимодействие диэтиламида БФК. Этот амид является очень удобным объектом исследования, так как доступен и не подвергается при хранении диспропорционированию. Показано (табл. 1), что степень фосфорилирования ПАС возрастает с повышением температуры реакции в пределах 148—167°. Оптимальным условиям отвечает реакция в присутствии растворителя при 158—168°, продолжительность реакции не менее 2 час. Без растворителя температура начала реак-

Таблица 1

Влияние температуры реакции ПАС с диэтиламидом БФК на степень фосфорилирования
(Мольное отношение ПАС : амид = 1 : 1,1)

Температура реакции, °C	Время, мин.	P, %	Степень фосфорилирования, %
148—150	300	10,4—10,2	58,5
150—158	120	11,6 11,0	64,2
158—163	120	14,9 15,0	85,2
167	120	15,6 16,4	91,0

Таблица 2

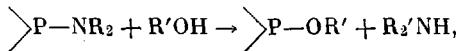
Фосфорилирование ПАС различными фосфамидами

Фосфорилирующий агент	Количество молей реагента на звено ПАС	Температура начала реакции, °C	Температура проведения реакции, °C	Продолжительность реакции, мин.	P, %	
					найдено	вычеслено
P [N(CH ₃) ₂] ₃	3 : 1	105	105—115	100	17,0	17,6
P [N(C ₂ H ₅) ₂] ₃	3 : 1	145	154—155	180	11,3	13,3
	1,1 : 1	148	158—163	120	15,0	17,6

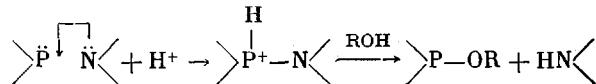
ции повышается до 180°, процесс протекает медленно, степень фосфорилирования незначительна (18%).

Для гексаметилтриамида фосфористой кислоты оптимальная температура реакции 112—116°, продолжительность реакции 1 час. Дальнейшее увеличение времени реакции не оказывается на содержании фосфора в полимере (Р = 16%). Из трех изученных фосфамидов: гексаметила, гексаэтилтриамида фосфористой кислоты и диэтиламида БФК, лучшим фосфорилирующим агентом является гексаметилтриамид: реакция с ним проходит при более низкой температуре, за меньший промежуток времени, степень фосфорилирования выше (табл. 2).

Реакция фосфорилирования спиртов амидами кислот трехвалентного фосфора, описываемая уравнением



фактически является более сложным процессом, обычно во взаимодействие со спиртами вступают не сами фосфамиды, а продукты их реакции с хлоргидратами аминов, которые практически всегда загрязняют фосфамиды [3—5]. По-видимому, первой стадией процесса является образование продукта протонирования квазифосфониевого соединения со связью Р—Н



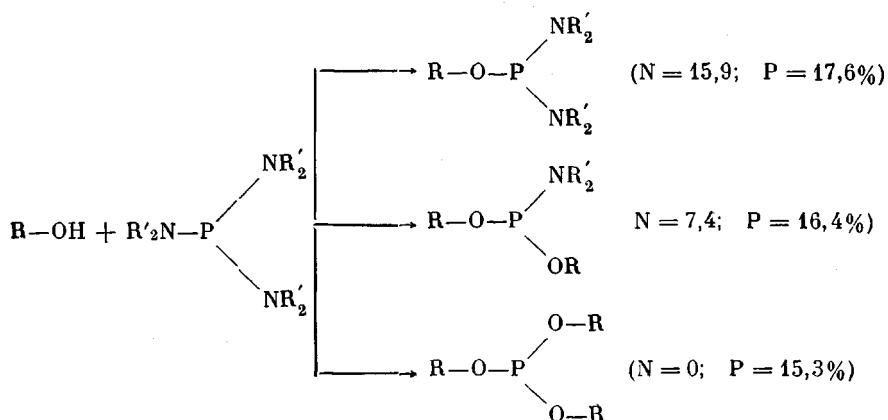
Продукт протонирования, фосфор в котором обладает значительной электрофильностью, со спиртом образует эфир. При использовании гексаметилтриамида фосфористой кислоты нами были получены полифосфиты, нерастворимые в органических растворителях и содержащие азот в меньших количествах, чем это вычислено для продуктов замещения одной амидной группы (табл. 3).

Таблица 3

**Влияние соотношения реагентов на направление реакции ПАС
с гексаметилтриамидом**

Количество молей реагента на звено ПАС	Температура реакции, °C	Время реакции, мин.	N, %	P, %	N : P
3 : 1	105—115	100	—	17,6 18,4	—
			7,3 7,7	16,3 16,7	
3 : 1	112—115	100	6,2 6,1	14,8 14,9	1 : 1
			4,0 4,1	14,9 14,9	
1,2 : 1	105—115	140	—	—	1 : 1,1
0,5 : 1	110—118	80	—	—	1 : 1,7

Следовательно, триамиды реагируют с ПАС одной, двумя и даже тремя амидными группами, что создает возможность образования сетчатых структур



При недостатке триамида всегда образуются спиртовые полимеры, при трехкратном избытке фосфамида (в молях по отношению к звену ПАС) в процессе реакции образуется полифосфит, растворимый в диметилформамиде и метаноле; при высушивании в вакууме при 40—80° он превращается в нерастворимый продукт.

Спектры фосфорилированных полимеров отличаются от спектра исходного ПАС. В спектрах полифосфамидов нет полос 2450 (РОН) и 1250—1300 cm^{-1} (Р=О). Полосы поглощения в области 1000 cm^{-1} (—ОН) в ПАС расщепляются на две полосы в областях 1050 (Р—O—C) и 995 cm^{-1} (Р—N(CH₃)₂).

Для оценки термостойкости полимеров использовали метод динамического термогравиметрического анализа.

Кривые динамического термогравиметрического анализа полимеров указывают на существование двух процессов термораспада, затрагивающих боковые группы полимера и саму полимерную цепь. Эти процессы протекают с различными скоростями, энергиями активации, тепловыми эффектами, которые определяются природой вводимой фосфорсодержащей группы. Так, потеря 10% веса (в условиях снятия кривых) наблюдается у ПАС при 300°; у полиэфира на основе ПАС и БФК — при 220°; у полимера, синтезированного из ПАС и гексаметилтриамида фосфористой кислоты — при 300°. Термостойкость фосфорилированных полимеров можно варьировать в зависимости от природы вводимой группы.

Все опыты проводили в среде инертного газа. В качестве полимерного объекта использовали разветвленный ПАС с молекулярным весом 30 000—40 000. Полимер получен радиационной полимеризацией мономера в комплексе с $ZnCl_2$ до 60%-ной конверсии, выделен в виде белого порошка, хорошо растворим в метаноле, диметилформамиде, плохо — в воде, нерастворим в эфире, ацетоне.

Диэтиламид БФК [6] получали из 1,3-бутиленхлорфосфита [7] и диэтиламина; т. кип. 87—88°/8 мм; n_D^{20} 1,4620.

Гексаметилтриамид фосфористой кислоты — т. кип. 30—32°/3 мм, n_D^{20} 1,4660 и гексаэтилтриамид — т. кип. 108—110°/6 мм, n_D^{20} 1,4578 получали из треххлористого фосфора и соответствующего амина [6].

Реакция ПАС с диэтиламидом БФК. Смесь 0,5 г ПАС, растворенного в 10 мл диметилформамида с 1,9 мл фосфамида (1:1,1), нагревали в колбе Кляйзена, приемник охлаждали сухим льдом. Полимер выделяли осаждением из реакционной смеси в эфир. Полимер сушили в вакууме над пятиокисью фосфора.

Продолжительность, температура реакции и содержание фосфора в полученных продуктах даны в табл. 1, 2.

Реакция ПАС с гексаметилтриамидом фосфористой кислоты. Аналогичным образом из 0,55 г ПАС и 7 г триамида (3 молекулы на 1 звено ПАС) получали полифосфит в виде порошка с содержанием фосфора 11,3% (по теории 13,3%).

ИК-спектры полифосфитов снимали на ИКС-22 в области 900—4000 cm^{-1} с образцов в виде таблетки с КВт.

Термогравиметрический и дифференциальный анализы проводили в среде воздуха на электронных термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция), скорость нагревания 4,5 град/мин, навеска 400 мг.

Выводы

1. Изучено фосфорилирование полиаллилового спирта амидаами кислот трехвалентного фосфора. Получены не известные ранее средние полимерные фосфиты с высоким содержанием фосфора.

2. Показано, что в зависимости от соотношения полиаллилового спирта и фосфорилирующего агента можно получить полимеры с различными свойствами.

3. Проведена оценка термостойкости полученных полифосфитов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. Н. Лысенко, В. П. Евдаков, Ж. общ. химии, 31, 2377, 1961.
2. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 299, 1967.
3. Э. Е. Нифантьев, А. П. Гусев, В. В. Тарасов, Ж. общ. химии, 36, 1124, 1966.
4. Э. Е. Нифантьев, Н. Л. Иванова, Вестник МГУ, 4, 104, 1968.
5. Э. Е. Нифантьев, Н. Л. Иванова, И. Ф. Фурсенко, Ж. общ. химии, 39, 854, 1969.
6. А. Е. Арбузов, В. М. Зороastrova, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 789.
7. А. Е. Арбузов, В. М. Зороastrova, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 536.

УДК 541.64:547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИНЫ ГИДРОФИЛЬНОЙ ЧАСТИ НЕИОННОГО ЭМУЛЬГАТОРА НА ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

**A. B. Зуйков, И. А. Грицкова, Е. Б. Малюкова,
Ж. А. Бедина, С. С. Медведев**

Исследование влияния длины гидрофильной части молекулы эмульгатора на основные закономерности процесса полимеризации стирола, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), проводили на