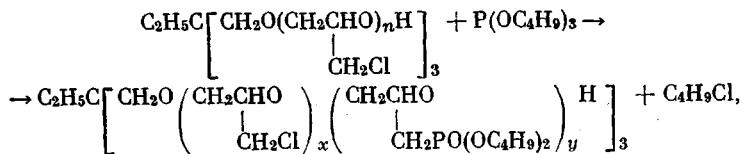


## СИНТЕЗ ЭЛАСТИЧНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ

*Ю. П. Ваучский, Н. А. Аксенова*

Фосфорсодержащие полиэфируретаны обычно получают из фосфорсодержащих полиэфиров и дизоцианатов. Наибольший интерес представляют полиэфиры, содержащие связи Р—С, как гидролитически более устойчивые и обладающие повышенной негорючностью по сравнению с полимерами с Р—О—С-связями [1]. Кроме того, для получения эластичных полиэфируретанов желательно присутствие фосфора в боковой цепи полиэфира.

С этой целью в работе [2] были синтезированы простые полиэфиры со связью Р—С, содержащие фосфор в боковой цепи, по реакции Арбузова взаимодействием хлорсодержащего полиэфира — полиоксихлорпропилентриметилфосфата (ХП) с трибутилфосфитом



где  $n=x+y=3-6$ .

Были получены фосфорсодержащие полиэфиры (ФП) с содержанием фосфора от 1,2 до 7,5% (степень замещения хлора от 4 до 40%).

Цель настоящей работы — получение полиэфируретанов на основе синтезированных в [2] полиэфиров, а также исследование влияния фосфорсодержащего заместителя на ход реакции сополимеризации полиэфиров с дизоцианатами и физико-механические свойства полученных полиэфируретанов.

### Экспериментальная часть

Для исследования использовали полиэфиры, отличающиеся содержанием фосфора и кислотностью (табл. 1).

Из дизоцианатов использовали 2,4-толуилидендиизоцианат (ТДИ) и 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГДИ). Все полиэфиры предварительно вакуумировали при 90° в течение 2 час.

Таблица 1

Характеристика ФП

$M \cdot 10^{-2}$ исходного ХП	Содержание, %			Кислот- ность, мг КОН/г	Вязкость (паэзы) при $T, ^\circ\text{C}$		
	Р	\ Cl	ОН		20	40	60
10	2,6	24,4	3,68	5,5	614	65	42
10	3,7	20,0	3,04	6,5	—	—	—
10 *	2,0	25,3	4,05	7,5	499	55	40
10	4,9	19,7	2,81	11,3	687	79	45
18	4,9	21,0	1,63	12,5	872	104	34
10 **	5,7	16,0	1,68	18,2	330	34	—

\* ФП получен с использованием триэтилфосфита.

\*\* Исходный полимер — полиоксихлорпропилендиэтиленгликоль.

Ход реакции сополимеризации ФП с дизоцианатами (эквимолярное соотношение реагентов) контролировали определением содержания групп NCO от начала реакции до момента гелеобразования. Полиуретановые композиции отверждали в условиях, исключающих доступ влаги воздуха, при 60°. Окончание процесса отверждения контролировали путем определения модуля сжатия во времени и количества экстрагируемых веществ.

## Результаты и их обсуждение

Специфичность строения ФП — наличие хлорметильных и фосфорильных групп, кислотность, обусловленная присутствием кислотных групп, — оказывает влияние на сополимеризацию данных ФП с диизоцианатами. Известно, что кислоты ускоряют гидроксил-изоцианатную реакцию [5]. Следовательно, реакцию ФП с диизоцианатами необходимо рассматривать как катализируемую.

Сополимеризация гидроксилсодержащих соединений с диизоцианатами является реакцией второго порядка [3]; использование ФП не меняет по-

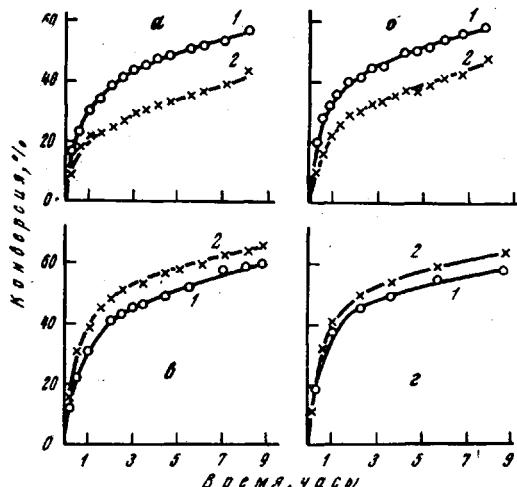


Рис. 1



Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации ФП с ТДИ (1) и ГДИ (2); кислотность: 5,5 (а); 6,5 (б); 12,5 (в) и 18,2 мг КОН/г (г)

Рис. 2. Зависимость содержания золь-фракции в полиэфиуретанах на основе ТДИ и ХП (1) и ФП с кислотностью 5,5 (2), 6,5 (3) и 11,3 мг КОН/г (4) от коэффициента  $K$

рядка реакции [4]. В связи с этим по полученным нами данным были рассчитаны константы скорости реакции по уравнению реакций второго порядка (табл. 2).

Таблица 2

Константы скорости реакции ФП с диизоцианатами при 60°

Кислотность ФП, мг КОН/г	$k \cdot 10^5$ , л/моль·сек		Кислотность ФП, мг КОН/г	$k \cdot 10^5$ , л/моль·сек	
	ГДИ	ТДИ		ГДИ	ТДИ
5,5	2,2	10,0	12,5	8,9	16,7
6,5	3,3	11,1	18,2	14,0	20,3

Наблюдаемая константа скорости реакции возрастает пропорционально увеличению кислотности полиэфира и может быть описана известным уравнением [5]:  $k_{\text{набл}} = k_0 + k_{\text{кат}} \cdot c_{\text{кат}}$ . Отсюда следует, что группы Р—ОН играют роль кислого катализатора. Эффект катализитического действия в значительно большей степени проявляется на системах с алифатическим диизоцианатом ГДИ.

При рассмотрении конверсионных кривых (рис. 1) видно, что после достижения определенной глубины превращения групп NCO скорость ре-

акции резко понижается, причем чем меньше кислотность ФП, тем меньше глубина превращения групп NCO, с которой начинается замедление скорости реакции. Это обусловлено, во-первых, ослаблением эффекта действия кислотных катализаторов в результате накопления в системе уретановых групп; во-вторых, расходованием катализатора вследствие возможного взаимодействия Р—ОН-групп с изоцианатными.

О взаимодействии групп Р—ОН с дизоцианатами можно судить по зависимости содержания золь-фракции в полизифиуретанах, полученных из ФП с разной кислотностью, от соотношения NCO : OH = K (рис. 2).

С увеличением кислотности полизифира наблюдается смещение соотношения NCO : OH, соответствующего минимальному содержанию золь-фракции, в сторону  $>1$ . Это свидетельствует о том, что изоцианатные группы реагируют не только с гидроксильными, но и с Р—ОН-группами.

Таблица 3  
Физико-механические характеристики полизифиуретанов

Содержание фосфора в ФП, %	$\sigma_p, \text{кГ/см}^2$	$\varepsilon, \%$	$T_c, ^\circ\text{C}$	Адгезия к стали 3, $\text{кГ/см}^2$	Содержание золь-фракции, %
0 *	18–20	90–105	-3,0	15–20	3,02
2,0 **	16,5	95	-12,0	>22 ***	2,50
2,6	14,0	100	-11,0	>15 ***	2,45
3,7	16,0	90	-10,5	>20 ***	4,75
4,9	—	—	-23,5	—	6,12

\* Полизифир ХП. \*\* ФП получен с использованием триэтилфосфита. \*\*\* Когезионный характер разрушения образцов.

Следовательно, группы Р—ОН катализируют основную реакцию и повышают функциональность ФП при реакции его с дизоцианатами. Однако кислотность в небольших пределах (до 6–7 мг KOH/g) не оказывает отрицательного влияния на процесс и структуру полизифиуретанов.

Частичная замена атомов Cl на фосфорильные группы (переход от ХП к ФП) приводит к значительному снижению температур стеклования полизифиуретанов (табл. 3). Полученные на основе ФП полизифиуретаны обладают повышенной адгезией (ни в одном случае не наблюдалось адгезионного характера разрушения образцов), а также самозатухающими свойствами.

Государственный институт  
прикладной химии

Поступила в редакцию  
16 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 194.
2. Ю. П. Баучский, Н. А. Аксенова, Химия и технология полиуретанов, Труды ВНИИСС, Владимир, 1972.
3. О. В. Нестеров, С. Г. Энгелис, Кинетика и катализ, 6, 178, 1965.
4. А. А. Даукевич, В. Д. Майборода, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 6, 1498, 1964.
5. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 157.