

$= (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-19}$ сек/ $Oм \cdot см \cdot рад$, то найдем, что $n_0 = 1,6 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ ($\pm 30\%$). Это значение хорошо согласуется с плотностью зарядов в треке ($\sim 2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) б-электрона (известно, что средняя энергия этих электронов составляет $\sim 1,5$ кэВ).

Зная t_{tr} и n_0 , легко найти K_p и μ_{dr} . Оценка величины дрейфовой подвижности захваченных электронов в ПТФЭ при комнатной температуре в несильном электрическом поле дает значение $5 \cdot 10^{-8}$ см $^2/B \cdot$ сек.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Sullivan, R. L. Ewing, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-18, No 6, 310, 1971.
2. R. C. Weingart, R. H. Barlett, R. S. Lee, W. Hofer, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-19, № 6, 15, 1972.
3. R. H. Barlett, G. A. Fulk, R. S. Lee, R. C. Weingart, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-22, № 6, 2273, 1975.
4. R. S. Lee, G. A. Fulk, R. H. Barlett, D. J. Meeker, R. C. Weingart, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-22, № 3, 1958, 1975.
5. А. П. Тютнев, В. П. Сичкарь, А. А. Пономарев, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, вып. II, Махачкала, 1976, стр. 91.
6. В. П. Сичкарь, Высокомолек. соед., A17, 1314, 1975.
7. В. П. Сичкарь, А. П. Тютнев, Обзоры по отдельным производствам химич. пром-ти, НИИТЭХим, 1976, вып. 7, стр. 3.
8. А. П. Тютнев, В. П. Сичкарь, Д. Д. Городской, А. А. Пономарев, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, вып. II, Махачкала, 1976, стр. 144.
9. А. П. Тютнев, А. С. Костюков, А. А. Пономарев, Д. Д. Городской, Сб. Пробой полупроводников и диэлектриков, часть I, Махачкала, 1975, стр. 164.

УДК 541.64:547(241+299)

ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИТИОУРЕТАНЫ

Брандт К., Киреев В. В., Коршак В. В.

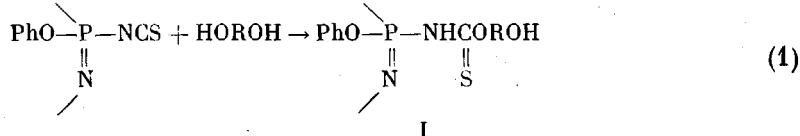
В литературе имеется лишь несколько патентных сообщений [1, 2] о синтезе фосфазенсодержащих политиоуретанов реакций изотиоцианатоциклофосфазенов с гликолями, однако практически отсутствуют сведения о закономерностях образования этих полимеров и их свойствах. Так, при исследовании взаимодействия гексаизотиоцианатоциклотрифосфазена с диаминами и гликолями было показано, что в реакцию вступает по два моля дифункционального соединения на каждую группу NCS [3]. Аналогичное явление наблюдается при взаимодействии $P_3N_3[NMe_2]_4(NH_2)_2$ с 2,4-толуилендиизотиоцианатом: при любом соотношении реагентов происходит присоединение лишь двух молекул диамида к одной молекуле дизотиоцианата, а более высокомолекулярные продукты не образуются [4].

С целью получения фосфазенсодержащих политиоуретанов нами исследована реакция 1,1,3,5-тетрафенокси-3,5-диизотиоцианатоциклотрифосфазена $P_3N_3(OPh)_4(NCS)_2$ (ФТИ) с 1,4-бутандиолом. Взаимодействие исходных веществ осуществляли в расплаве при $90-100^\circ$ в токе сухого аргона при перемешивании в течение 10 час. в присутствии дибутилдикаприлата олова.

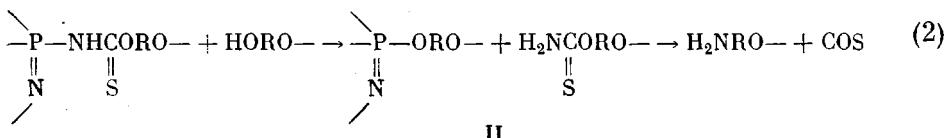
В процессе синтеза на холодных стенках колбы конденсировалась светло-желтая жидкость с острым запахом; после отгонки ее из реакционной смеси под вакуумом на основании элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии было установлено, что она представляет собой смесь 4-амино-бутанола, 1,4-диаминобутанола и оксибутилентиокарбамата. Наличие трех

веществ в отгоненной жидкости показано также ГЖХ. Выход твердого продукта реакции после отгонки летучих составил ~80% от массы исходных веществ.

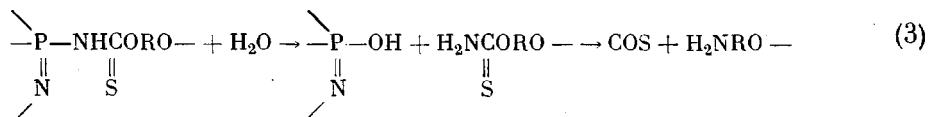
Полученные результаты свидетельствуют о том, что основная реакция миграционной сополимеризации с участием групп NCS и OH сопровождается побочными процессами. Можно предположить, что на первой стадии реакции образуются продукты присоединения типа I, аналогичные описанным в работе [5]



Образование трех вышеуказанных летучих соединений может происходить по двум возможным схемам: при взаимодействии OH-групп исходного диола или промежуточных продуктов типа I со связями P-NHC(S)O-



или при гидролизе связей P-NHC(S)O- водой



Поскольку внесение заметных количеств воды с исходными веществами исключено, можно допустить, что она образуется в реакционной смеси при дегидратации промежуточных продуктов типа I или даже исходного диола.

Подтверждением предложенных схем превращений (1) – (3) кроме выделения летучих соединений являются ИК-спектры продуктов реакции (рис. 1). Так, на ИК-спектре твердого продукта наблюдаются полосы поглощения связей P-OH ($2600-2700 \text{ см}^{-1}$) и P-O-C (алкил) ($950-990$ и 1100 см^{-1}), которые отсутствуют в спектрах исходных соединений и модельного соединения – продукта реакции ФТИ с бутанолом.

Тот факт, что на ИК-спектрах продуктов реакции ФТИ как с бутанолом, так и с 1,4-бутандиолом присутствуют максимумы при 2000 см^{-1} (группы NCS), свидетельствует о значительной устойчивости изотионицианатных групп к действию гидроксилсодержащих реагентов.

Образование в составе полимерных продуктов реакции связей P-O-C подтверждают также кривые ТГА синтезированных соединений (рис. 2). Как видно, твердый продукт реакции ФТИ с 1,4-бутандиолом начинает терять в весе при 110° , и при 230° потеря в весе не превышает 10%, что связано, вероятно, с завершением конденсационных процессов. В интервале $230-330^\circ$ образец теряет до 30% веса, что обусловлено разложением тиоуретановых связей; затем вплоть до 450° скорость деструкционных процессов резко замедляется, что свидетельствует о значительной термостойкости полимерного остатка.

Известно [6], что полиуретаны на основе обычных изоцианатов и полиолов полностью разлагаются при 400° ; в нашем случае, благодаря введению в состав цепей более устойчивых связей P-O-C полимеры при 400° сохраняют около 60% веса.

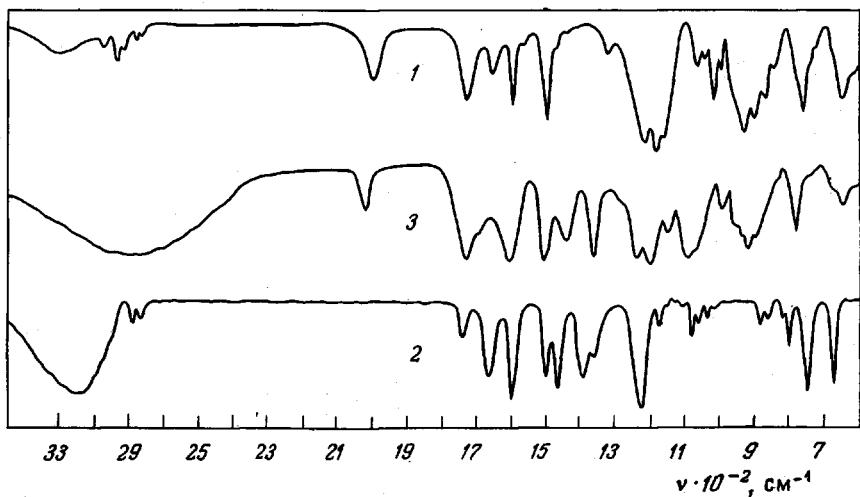


Рис. 1

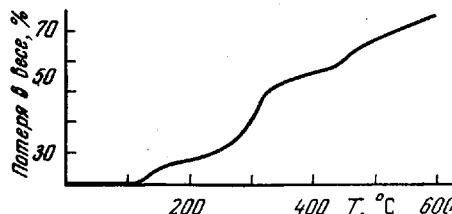


Рис. 1. ИК-спектры продуктов реакции ФТИ с бутанолом (1) и 1,4-бутандиолом (2, 3); 2 — смесь летучих соединений, 3 — твердый остаток

Рис. 2. Кривая ТГА полимера на основе ФТИ и 1,4-бутандиола

Рис. 2

Полимерные продукты, синтезированные из ФТИ и 1,4-бутандиола, представляют собой твердые вещества с температурами размягчения 50–80°; они хорошо растворимы в большинстве органических растворителей за исключением петролейного эфира и самозатухают после вынесения из пламени.

Тетрафеноксидхлорциклотрифосфазен получали по методике [7] реакцией гексахлорциклотрифосфазена с фенолятом натрия в среде ТГФ. Продукт очищали на колонке с силикагелем; элюировали смесью бензол–петролейный эфир (1:1). Идентификацию проводили с помощью спектров ЯМР-³¹P.

Синтез ФТИ. К раствору 0,03 моля тетрафеноксидхлорциклотрифосфазена в 100 мл сухого ацетонитрила добавляли 0,09 моля безводного роданида калия и кипятили в токе аргона при перемешивании 15 час. Осадок KCl удаляли фильтрацией под вакуумом, из фильтрата отгоняли большую часть ацетонитрила и к остатку добавляли 200 мл ССl₄ для высыждения избытка роданида калия. На другой день после удаления осадка фильтрацией отгоняли летучие и получали желтое подвижное масло. Найдено, %: C 50,35; H 3,57; P 14,80; N 11,22; S 10,45; NCS 18,20. C₂₆H₂₀P₃N₅O₄S₂. Вычислено, %: C 50,00; H 3,22; P 14,95; N 11,30; S 10,35; NCS 18,60.

Реакция ФТИ с 1,4-бутандиолом. Сигтез проводили в массе при 100° и перемешивании в токе аргона при эквивалентном соотношении функциональных групп реагентов или при NCS:OH=2:3 в присутствии в качестве катализатора дибутилди-каприлата олова (1 вес.%) в течение 10 час. Летучие продукты отгоняли под вакуумом 1–2 тор и конденсировали в низкотемпературной ловушке. Твердый остаток растворяли в ацетоне и высаживали петролейным эфиром.

Кривые ТГА снимали на дериватографе при нагревании в атмосфере воздуха со скоростью 6 град/мин.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 с использованием образцов в виде пленок. Спектры ЯМР снимали на приборе R-20A: ¹H при рабочей частоте 60 МГц, ³¹P – 23,4 МГц.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт полимеров
Польской Академии наук

Поступила в редакцию
26 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 839988, 1962; Chem Abstrs, 57, 11237, 1962.
2. В. В. Киреев, Г. С. Колесников, И. М. Райгородский, Успехи химии, 38, 1504, 1969.
3. G. Testi, B. J. A. Otto, F. G. Sherif, L. F. Audrieth, J. Amer. Chem. Soc., 82, 528, 1960.
4. G. Testi, I. A. Matuszko, R. Zimmer-Galler, Chem. Ind., 46, 1916, 1964.
5. A. Lapidot, M. Halmann, J. Chem. Soc., 1958, 1713.
6. C. E. Carraher, D. Burger, Angew. Makromolek., 46, 73, 1975.
7. D. Dell, B. W. Fitzsimmons, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1966, 4070.

УДК 541.64:536.4

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СПИТЫХ ПОЛИДИЕНМОЧЕВИНУРЕТАНОВ

Дашевский Л. И., Кавун С. М., Лыкин А. С.

Известно, что верхний температурный предел работоспособности полиуретанов невысок и обычно не превышает 100—120° [1, 2]. При повышенных температурах, кроме понижения эксплуатационных свойств вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия, наблюдается ощущаемая деструкция пространственной сетки полиуретанов, быстро приводящая к выходу изделий из строя. Обычно это связывают с диссоциацией сеткообразующих связей, в первую очередь биуретовых и аллофанатных [3].

В случае спицтых полидиенмочевинуретанов (ПДМУ) также установлено протекание деструктивных процессов с заметной скоростью при повышенных температурах [4, 5]. Ранее [5] были изучены некоторые основные закономерности термодеструкции спицтых ПДМУ методом химической релаксации напряжений. В частности, было установлено параллельное протекание процессов деструкции и спшивания в условиях термических воздействий, при этом суммарная кинетика процесса хорошо описывалась зависимостью, выведенной в предположении о неспособности к разрыву узлов, образующихся в результате вторичного спшивания. Такая кинетика не объясняется известной схемой деструкции спицтых полимочевинуретанов [1], согласно которой релаксация напряжений в таких системах обусловлена обратимой диссоциацией аллофанатных и биуретовых структур.

Настоящая работа представляет собой попытку установления механизма термической и термоокислительной деструкции ПДМУ и влияния на ее протекание некоторых химических добавок.

В качестве объектов исследования были использованы модельные системы, представляющие собой спицтые ПДМУ с расчетной молекулярной массой 3080, синтезированные из олигодиендиола радикальной полимеризацией в две стадии с образованием макродиизоцианата в результате реакции олигодиендиола с 2,4-толуилидендиизоцианатом и последующим спшиванием его в трехмерную пространственную сетку ароматическим диамином — бис-(4-амино-3-хлорфенил)метаном. В процессе синтеза соотношение реагирующих групп выбрано равным $\text{NCO} : \text{OH} = 2 : 1$ и $\text{NH}_2 : \text{NCO} = 0,8 : 1$, что в заданных условиях синтеза позволяло получить спицтые ПДМУ с максимальной густотой пространственной сетки и с минимальным содержанием неспицтого материала [6]. Отверждение проводили в воздушном термостате при температуре 120° в течение 5 час.

Образцы спицтых ПДМУ в виде пленок толщиной 0,3 мм тщательно экстрагировали бензолом при 20°. Химические добавки в виде очищенных перекристаллизацией технических продуктов вводили в количестве 1 вес.% полимера набуханием образцов в соответствующих растворах с последующей сушкой до полного удаления растворителя.