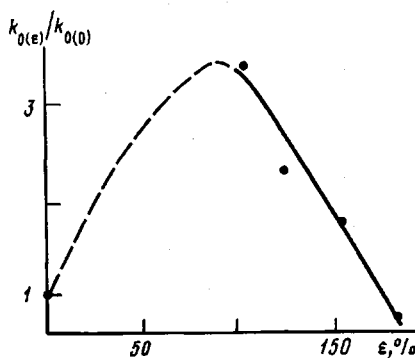


(своеобразный полимерный «эффект клетки»). В ходе дальнейшего деформирования ограничения сегментального движения усиливаются настолько, что k_0 снижается при $\epsilon \approx 180\%$ до уровня недеформированного образца.

Известно, что при полимеризации ММА в массе доля рекомбинации растет с понижением температуры полимеризации (т. е. с замедлением движения радикалов) [10]. Сохранение ММ образцов с разной степенью вытяжки на одном уровне, несмотря на увеличение k_0 и неизбежное усиление деструкции, вызванное ростом ϵ , также можно объяснить влиянием роста доли рекомбинации в реакциях обрыва вследствие большего времени контакта макрорадикалов в условиях пониженной подвижности. В области уменьшения k_0 наряду с постепенным переходом реакций обрыва на рекомбинацию не исключена возможность передачи цепи на полимер.

Итак, при полимеризации ММА в области конверсий 48–100%, при прогревании (120–170°) и деформировании ПММА происходит деструкция полимера, причем прогревание снижает ММ меньше у деформированных образцов, нежели у недеформированных.



Зависимость относительной константы скорости обрыва от степени вытяжки

ЛИТЕРАТУРА

1. Самарин А. Ф., Дьячков А. И., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 7, с. 480.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
3. Vywater S. J. Phys. Chem., 1953, v. 57, № 9, p. 879.
4. Small P. A. Trans. Faraday Soc., 1953, v. 49, № 364, p. 441.
5. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.—Л.: Наука, 1965, с. 79.
6. Bischoff J., Desreux V. Bull. Soc. Chim. Belg., 1952, v. 61, № 1, p. 10.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974. 400 с.
8. Cameron G. G., Kerr G. P. Makromolek. Chem., 1968, B. 115, S. 268.
9. Регель В. Р., Слуцкер А. А., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 469.
10. Bevington J. S., Melvill H. W., Taylor R. P. J. Polymer Sci., 1954, v. 12, № 67, p. 449.

Поступила в редакцию
7.1.1985

УДК 541.64:547.241

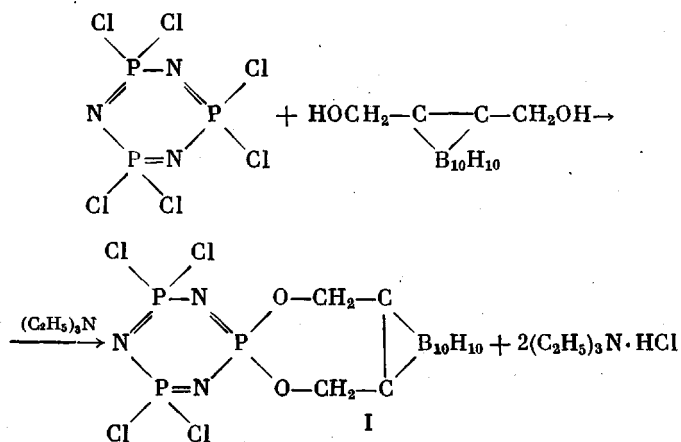
СИНТЕЗ МОНОСПИРОДИ(ОКСИМЕТИЛ)-*o*-КАРБОРАНИЛЕН — ТЕТРАХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНА И ПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Коршаков В. В., Бекасова Н. И., Пригожина М. П.,
Булычева Е. Г., Виноградова С. В.

В последние годы появились работы, посвященные синтезу и исследованию карборансодержащих полифосфазенов [1–4]. Одной из причин интереса к подобным полимерам является необходимость повышения термических характеристик полиорганосфазенов. Карборансодержащие полифосфазены получали замещением атомов хлора в полидихлорфосфа-

зене на *o*- и *m*-карборансодержащие группировки [2, 3] или полимеризацией моно-*o*-карборанилциклофосфазенов [3, 4]. Сведений о карборансодержащих спирофосфазенах в литературе нет. Нам представлялось интересным получить *o*-карборансодержащие спироциклофосфазены и исследовать возможность их полимеризации. В качестве исходного нуклеофильного реагента был выбран ди(оксиметил)-*o*-карборан, по данным ИК-спектроскопии имеющий склонность к образованию циклического соединения. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектре его разбавленного раствора в CCl_4 сильной полосы поглощения в области 3550 см^{-1} [5], которая относится к внутримолекулярной водородной связи, образующейся между двумя гидроксильными группами ди(оксиметил)-*o*-карборана.

Взаимодействие ди(оксиметил)-*o*-карборана с гексахлорциклофосфазеном при равномольном соотношении осуществляли в бензоле при 50° в течение 5 ч в присутствии триэтиламина в качестве акцептора HCl по следующей схеме:



В ходе реакции наблюдалось выпадение осадка, который был идентифицирован как солянокислый триэтиламин. Соединение I находилось в растворе и после выделения из раствора и очистки представляло собой белый порошок с температурой плавления 132° (по термомеханической кривой). Молекулярный вес, найденный методом эбуллиоскопии, составляет 470 (вычислено 479). В ИК-спектре полученного соединения I наблюдались полосы поглощения в области 2600 (B—N карборанового ядра), 1050 и 1080 (P=N) и 1380 см^{-1} (P—O—C) и полностью отсутствовала полоса поглощения в области 3330 см^{-1} , которая соответствует группам OH в исходном ди(оксиметил)-*o*-карборане. Элементный анализ соединения I хорошо совпадает с вычисленным.

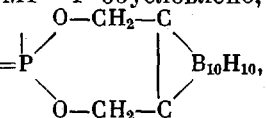
Таким образом, впервые был получен и охарактеризован *o*-карборансодержащий циклотрифосфазен, два атома хлора в котором геминально замещены *o*-карборансодержащей спирогруппировкой.

Соединение I полимеризовали в расплаве в откакумированных запаянных ампулах из стекла «Пирекс» (остаточное давление $1,33 \text{ Па}$) при температуре 250° , при которой обычно проводят полимеризацию гексахлорциклофосфазена [6], а также фенил- и метил-*o*-карборанилпентахлорциклофосфазенов [7]. При нагревании в течение 1 ч вязкость расплава увеличивалась, а через 2 ч после начала полимеризации реакционная масса становилась неподвижной. Выделенный на этой стадии полимер сильно набухает в ТГФ; содержание гель-фракции составляет 60%. Уменьшение времени полимеризации до 105 мин привело к уменьшению содержания гель-фракции до 40%. С целью получения растворимых продуктов полимеризации целесообразно понизить температуру реак-

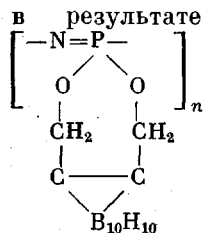
ции. В процессе нагревания при 220° расплав теряет подвижность через 2 ч. На этой стадии был выделен полимер, полностью растворившийся в ТГФ. Выход полимера 60%, $\eta_{\text{пр}}=0,52$ дл/г (ТГФ, 25°).

В спектре ЯМР ^{31}P выделенного полимера имеются три одиночных сигнала в сильном поле с хим. сдвигами относительно 85%-ной H_3PO_4 : $-7,1$; $-13,3$; $-19,2$ м.д. Тот факт, что сигналы наблюдаются в сильном поле, свидетельствует о наличии атомов фосфора, входящих в линейную фосфазеновую цепь, так как сигналы, относящиеся к атомам фосфора циклофосфазенов, проявляются в слабом поле [8]. Поэтому можно считать, что образование полимерного продукта происходит за счет размыкания фосфазенового цикла. Сигнал с хим. сдвигом $-19,2$ м.д. относится, как можно полагать на основании литературных данных [8,9], к группе $-\text{PCl}_2-$. Сигнал с хим. сдвигом $-7,1$ м.д. относится, вероятно, к атому фосфора с карборановым заместителем. В области -13 м.д. проявляются, по-видимому, те атомы фосфора, на значения хим. сдвига которых существенно влияет соседство по цепи атомов фосфора с другими боковыми группами [9].

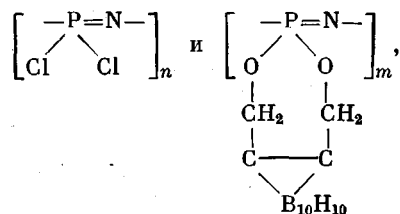
После воздействия на такой полимер эквимольного количества литиевого производного бис-(оксиметил)-*o*-карборана в течение 24 ч при 20–22° в спектре ЯМР ^{31}P образующегося продукта по сравнению с исходным исчезают сигналы в области $-19,2$; $-13,3$ и $-7,1$ м.д. и появляется сигнал $-3,9$ м.д. Изменение характера спектра ЯМР ^{31}P обусловлено,

по-видимому, превращением звеньев $-\text{PCl}_2-$ в звенья $=\text{P}$ 

в результате чего образуется полимер следующего строения:



На основании данных ЯМР-спектроскопии ^{31}P можно предположить, что полимер, полученный полимеризацией соединения I, не имеет регулярного расположения по цепи атомов фосфора с карборановыми группировками. В этом случае в спектре ЯМР ^{31}P полимера было бы только два сигнала. Вероятно, макромолекула полимера содержит статистически расположенные по цепи фрагменты следующего строения:

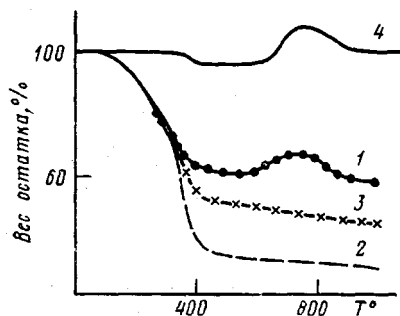


где $n=1-4$; $m=1-2$. Образование такого полимера происходит в более мягких условиях, чем полимеризация гексахлорциклофосфазена и известных ранее карборанциклофосфазенов [7].

Полученный полифосфазен с карборановыми группировками при хранении теряет растворимость подобно обычным полихлорфосфазенам, вероятно, вследствие своей гидролитической неустойчивости. Для ее повышения целесообразно провести замещение оставшихся атомов хлора на тетрафторпропокси-группы. Эту реакцию проводили двумя способами: дей-

ствием соответствующего алкоголята или спирта в присутствии триэтиламина.

При действии на полимер Li-алкоголята 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 в сухом ТГФ при 20° по данным ИК-спектроскопии происходит частичное превращение *o*-карборанового ядра в дикарбаундекарборатную группировку (полоса поглощения В—Н смещается из области 2600 см⁻¹). При уменьшении температуры реакции до 0° такого превращения по данным ИК-спектроскопии не наблюдается и образуется полимер, который является эластомером, полностью растворимым в ТГФ и сохраняющим растворимость при хранении. Он имеет температуру стеклования 0° (по термомеханической кривой) и обладает пленкообразующими свойствами. По данным элементного анализа содержание Cl=0,80%, η_{sp} =0,45 дл/г (ТГФ, 25°).



Кривые ТГА при нагревании на воздухе полимеров с содержанием хлора 10 (1, 4) и 0,8% (2, 3). 3, 4 — полимеры предварительно прогреты на воздухе при 300° в течение 1 ч. Скорость нагревания 5 град/мин

содержание остаточного хлора в полимере составляет ~10%. После хранения на воздухе в течение 2 мес в полимере остается 8% хлора.

На рисунке приведены термогравиметрические кривые полученных полимеров при нагревании на воздухе. Из них видно, что полимер, обработанный фторированным спиртом в присутствии триэтиламина (кривая 1), несмотря на высокое содержание остаточного хлора, более устойчив к термической деструкции на воздухе, чем полимер, полученный обработкой Li-алкоголятом этого спирта (кривая 2). Очевидно, это связано с тем, что под действием алкоголята Li даже при 0° в полимере образуются в небольшом количестве дикарбаундекарборатные фрагменты, которые не проявляются в ИК-спектре полимера. Наличие неустойчивых к окислению дикарбаундекарборатных группировок в полимере всегда приводит к уменьшению его термоокислительной стойкости [10].

После обработки полимеров на воздухе при 300° в течение 1 ч их термоокислительная устойчивость повышается (кривые 3 и 4). Вес образцов полимеров после такой термообработки уменьшается на ~25%.

Моноспиро-ди(оксиметил-*o*-карборанилентетрахлорциклофосфазен. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, в токе аргона загрузили 4 г гексахлорциклофосфазена, 2,36 г ди(оксиметил)-*o*-карборана, 40 мл сухого бензола и к прозрачному раствору при перемешивании медленно прилили раствор 3,2 г триэтиламина в 6 мл бензола.

Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 1 ч и при 50° 5 ч. Образовавшийся осадок солянокислого триэтиламина (2,83 г, 92% от теоретического), отфильтровали, от фильтрата отгоняли бензол и возгонкой при 100°/133 Па от продукта реакции отделяли не вступивший в реакцию гексахлорциклофосфазен. Остаток растворили в бензоле и пропустили через колонку с силикагелем (40/100). Выход 4,3 г (79% от теоретического).

Найдено, %: В 23,08; Р 18,72; Cl 29,06; Н 3,61; С 9,75; N 8,57. С₂H₁₄B₁₀P₃N₃Cl₄O₂. Вычислено, %: В 22,58; Р 19,39; Cl 29,60; Н 2,94; С 10,03; N 8,77.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Андреева М. А., Бекасова Н. И., Соломатина А. И., Виноградова С. В., Калинин В. Н., Лагуткина Е. Г., Захаркин Л. И. А. с. 602513 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1978, № 14, с. 86.
2. Коршак В. В., Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Андреева М. А., Булычева Е. Г., Виноградова С. В., Калинин В. Н., Захаркин Л. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 1988.
3. Scopelianos A. J., O'Brien J. P., Allcock H. R. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1980, № 4, p. 198.
4. Allcock H. R., Scopelianos A. J., O'Brien J. P., Bernheim M. I. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 2, p. 350.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 137.
6. Олжок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, с. 366.
7. Fewell L. L., Basi R. J., Parker J. A. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 8, p. 2659.
8. Allcock H. R., Kygel R. N., Valan K. J. Inorgan. Chem., 1966, v. 5, p. 1709.
9. Allcock H. R., Schmutz I. L., Kosydar K. H. Macromolecules, 1978, v. 8, № 1, p. 79.
10. Коршак В. В., Павлова С. С.-А., Грибкова П. Н., Полина Т. В., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 1, с. 119.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
8.1.1985

УДК 541.64 : 542.

КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

*Хлысталова Т. К., Курганова М. Н., Нечаев П. П.,
Мухина О. А., Тараканов О. Г.*

В производстве искусственных кож, волокон, покрытий широко применяют полиэфируретаны на основе сложных полиэфиров. Обладая достаточно хорошими физико-механическими свойствами, полиэфируретаны под действием влаги гидролизуются и теряют свои первоначальные качества.

В настоящее время считается [1; 2, с. 39], что наименее гидролитически стойкими связями в полиэфируретанах являются сложноэфирные, при гидролизе которых образуются концевые карбоксильные группы, катализирующие процесс гидролиза [3, 4]. Один из возможных способов повышения гидролитической устойчивости — модификация полиэфируретанов путем замены полиэфирной составляющей на сложный полиэфир угольной кислоты. При этом физико-механические свойства полиэфируретанов изменяются незначительно, но улучшается гидролитическая стойкость [5]. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики и механизма кислотно-каталитического гидролиза сложных алифатических полиэфиров угольной кислоты.

Исследовали алифатические ПК на основе триэтиленгликоля (ТЭГ-3) и тетраэтиленгликоля (ТЭГ-4). Гидролиз ПК проводили в водных растворах соляной кислоты ($[HCl] = 2,85 - 7,1$ моль/л) в интервале температур $76 - 96^\circ$ в термостатированной колбе (концентрация полимера 0,1 моль/л). Кинетику гидролиза изучали по скорости выделения CO_2 . Количество выделившегося газа определяли по привесу ловушки, заполненной аскаритом, с точностью $\pm 1\%$.

Методом газовой хроматографии было установлено, что кислотно-каталитический гидролиз поликарбоната сопровождается выделением диоксида углерода и гликольной составляющей. На хроматограмме продуктов гидролиза какие-либо пики, соответствующие промежуточным продуктам гидролиза, отсутствовали. В ходе реакции сохранялся баланс веществ

