

цесс дополнительной сшивки (эффект постполимеризации) происходит при более высоких температурах. Это свидетельствует о большей степени превращения композиций, отвержденных ускоренными электронами. Проведенные исследования показали, что их применение для отверждения лакокрасочных материалов позволяют получать покрытия со свойствами, превосходящими таковые для покрытий, получаемых другими методами.

Из приведенных результатов следует также, что отверждение покрытий ускоренными электронами необходимо проводить при минимальных плотностях тока, что позволит снизить дозу поглощенной энергии для получения покрытий с высокими физико-механическими свойствами. Поэтому одним из рациональных условий отверждения покрытий ускоренными электронами является облучение пучками с большим средним током и его малой плотностью или проведение облучения в несколько приемов.

1. Колотыркин Я. М., Карпов В. Л. Перспективы использования достижений радиационной химии в народном хозяйстве.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1973, 18, № 3, с. 242—245.
2. Брегер А. Х. Радиационно-химическая технология, ее задачи и методы.— М.: Атомиздат, 1979.—80 с.
3. Ширяева Г. В., Козлов З. Д. Технология радиационного отверждения покрытий.— Там же, 1980.—176 с.
4. А. с. 559940 (СССР). Лак/И. Д. Борисюк, А. А. Чуйко, Г. И. Денисенко и др.— Оpubл. в Б. И., 1977, № 20.
5. А. с. 598919 (СССР). Лак/И. Д. Борисюк, Г. И. Денисенко, А. А. Чуйко и др.— Оpubл. в Б. И., 1978, № 11.
6. Тейтельбаум Б. Я. Термохимический анализ полимеров.— М.: Наука, 1972.—232 с.
7. Фрейдлин А. С. Действие ионизирующей радиации на древесину и ее компоненты.— М.; Л.: Гомлесбумиздат, 1961.—119 с.
8. Баженов В. А. Пьезоэлектрические свойства древесины.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.—240 с.
9. Омельченко С. И. Сложные олигоэфиры и полимеры на их основе.— Киев: Наук. думка, 1976.—216 с.
10. Глазкова К. Г., Ширяева Г. В., Клишконт Э. Р. Старение радиационно-отвержденных покрытий на основе полиэфирного лака ПЭ-232.— Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 5, с. 63—65.
11. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.—304 с.

Украинский научно-исследовательский институт механической обработки древесины
Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила
21 мая 1982 г.

УДК 678.664.088.8

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОСЕМИКАРБАЗИДОВ И ИХ СВОЙСТВА

А. П. Греков, Л. Б. Гончарова, Г. С. Борисов, К. Д. Троев

В данной работе синтезированы линейные фосфорсодержащие полиуретаносемикарбазиды, обладающие пониженной горючестью, на основе гидроксилсодержащих соединений, диизоцианатов и дигидразидов фосфоновых кислот, содержащих атомы фосфора в боковой цепи, и исследованы некоторые их свойства.

Фосфорсодержащие дигидразиды этил-(2-оксиэтил)фосфоновой, этил-(2-оксиэтил)- и этил-(2-оксибутил)метилфосфоновой кислот с атомами фосфора в боковой цепи получали взаимодействием диэтилового эфира 1,2-дикарбометоксиэтилфосфоновой, диэтилового и дибутилового эфиров 2,3-диметоксикарбонилпропанфосфоновой кислот с гидразин-

Из растворов полимеров получены эластичные пленки с прочностью на разрыв σ до 600 кг/см² и относительным удлинением ϵ до 1000 % (таблица). Показатели разрывной прочности пленок полимеров, полученных с использованием олигоокситетраметиленгликоля, выше, чем у полимеров аналогичного строения, синтезированных с использованием олигооксипропиленгликоля той же молекулярной массы. Боковые метильные заместители в олигооксипропиленгликоле препятствуют реализации сил межмолекулярного взаимодействия и понижают механические показатели пленок. Проявление стерического эффекта заместителя наблюдается также при увеличении его объема, например

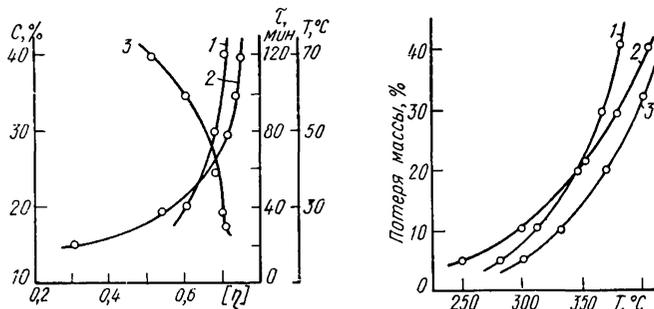


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости фосфорсодержащих полиуретаносемикарбазидов на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата, олигоокситетраметиленгликоля и дигидразида этил-(2-оксипропил)фосфоновой кислоты от концентрации исходных реагентов (1), времени протекания реакции (2) и температуры реакции (3).

Рис. 2. Термогравиметрические кривые полиуретаносемикарбазидов на основе олигоокситетраметиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и удлинительцев цепи: 1 — не содержащий фосфор (воздух); 2 — на основе дигидразида этил-(2-оксипропил)фосфоновой кислоты (воздух); 3 — на основе дигидразида этил-(2-оксипропил)фосфоновой кислоты (азот).

замена дигидразида этил-(2-оксипропил)фосфоновой кислоты на дигидразиды этил-(2-оксипропил)- и этил-(2-оксипропил)метилфосфоновой кислоты (см. таблицу).

Полиуретаносемикарбазиды, полученные с использованием 2,4-2,6-толуилендиизоцианата, имеют показатели прочности на разрыв ниже полиуретаносемикарбазидов на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Это можно объяснить их меньшей способностью образовывать водородные связи вследствие отсутствия симметрии в уретановом сегменте [3].

Свойства фосфорсодержащих полиуретаносемикарбазидов

Номер полимера	R	R'	R''	Олигоэфир:диизоцианат
1	$C_6H_4CH_2C_6H_4$	$(CH_2)_4$	$P(O)(OC_2H_5)_2$	1:2
2	$C_6H_4CH_2C_6H_4$	$(CH_2)_4$	$CH_2P(O)(OC_2H_5)_2$	1:2
3	$C_6H_4CH_2C_6H_4$	$(CH_2)_4$	$CH_2P(O)(OC_4H_9)_2$	1:2
4	$C_6H_3(CH_3)$	$(CH_2)_4$	$P(O)(OC_2H_5)_2$	1:2
5	$C_6H_4CH_2C_6H_4$	CH_3CHCH_2	$P(O)(OC_2H_5)_2$	1:2
6	$C_6H_4CH_2C_6H_4$	$(CH_2)_4$	$P(O)(OC_2H_5)_2$	1,5:2,5
7	$C_6H_4CH_2C_6H_4$	$(CH_2)_4$	$P(O)(OC_2H_5)_2$	2:3

* Продолжительность сжигания 30 с.

Изучение кинетики изменения массы фосфорсодержащих полиуретанов разного строения под воздействием пламени с помощью гравиметрического анализа (рис. 4) показало, что самую высокую огнестойкость имеют полиуретаносемикарбазиды на основе олигоокситетраметилэтиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразида этил-(2-оксиэтил)фосфоновой кислоты (кривая 1). Метильные заместители в олигооксипропиленгликоле (кривая 4) и толуилендиизоцианате (кривая 3), а также увеличение объема бокового заместителя в случае дигидразида этил-(2-оксиэтил)метилфосфоновой кислоты (кривая 2) и увели-

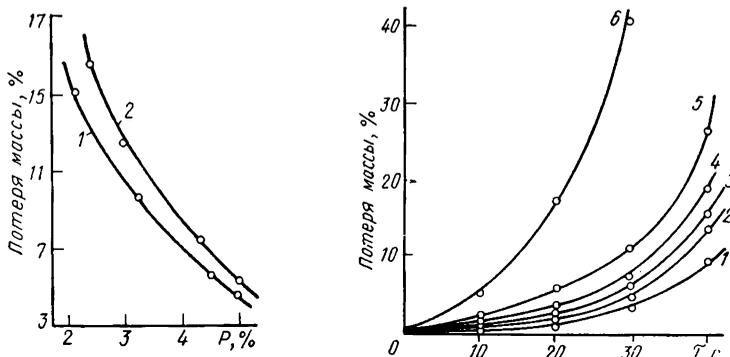


Рис. 3. Зависимость потери массы при сжигании от содержания фосфора в полиуретаносемикарбазиде на основе олигоокситетраметилэтиленгликоля (м. м. 1000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразида этил-(2-оксиэтил)фосфоновой (1) и этил-(2-оксибутил)фосфоновой кислот (2).

Рис. 4. Зависимость потери массы при сжигании от времени сжигания полиуретаносемикарбазидов на основе олигоэфиров, диизоцианатов и удлинитель цепи — дигидразида фосфоновых кислот (кривые 1—5) (номера кривых соответствуют номерам полимеров, приведенных в таблице); 6 — полиуретаносемикарбазид, не содержащий фосфор.

чение алкильной цепи у атома фосфора в случае дигидразида этил-(2-оксибутил)метилфосфоновой кислоты (кривая 5) повышают горючесть полимеров. Очевидно, это связано с уменьшением плотности упаковки макромолекул в полимерах, что повышает диффузию горючих газовых продуктов термического расщепления в зону пламени и способствует горению.

Следует отметить, что введение фосфорсодержащих группировок в боковую цепь оказывает большее влияние на огнестойкость полиуретаносемикарбазидов по сравнению с огнестойкостью полимеров, содержащих атомы фосфора в основной цепи [6]. Очевидно, это связано с более легким протеканием деструкции в боковой цепи под воздействием пламени, что обуславливает, в свою очередь, более быстрое протекание процессов коксования по сравнению с полиуретаносемикарбазидами, содержащими атомы фосфора в основной цепи.

Олигоокситетраметилэтиленгликоль (м. м. 1000) и олигооксипропиленгликоль (м. м. 1000) обезвоживали нагреванием при температуре 80° и давлении 1 мм рт. ст. Содержание влаги не превышало 0,05%. 4,4'-Дифенилметандиизоцианат и 2,4-2,6-толуилендиизоцианат очищали перегонкой в вакууме непосредственно перед применением ($T_{кип}=195-196^\circ$, давление 5 мм рт. ст. и $T_{кип}=121^\circ$, давление 10 мм рт. ст.). Диметилформамид, бензол, этанол, серный эфир очищали по известным методикам [7, 8].

Дигидразид этил-(2-оксиэтил)фосфоновой кислоты. В двугорлый реактор, снабженный мешалкой и капельной воронкой, помещали 10 г диметилового эфира этил-(2-оксиэтил)фосфоновой кислоты (1 моль) в 20 мл этилового спирта. При перемешивании прикапывали к эфиру 5,4 г (3 моля) гидразин-гидрата в 5 мл этилового спирта. После прибавления всего раствора гидразин-гидрата реакционную смесь перемешивали еще 5 ч. Затем отгоняли спирт под вакуумом и образовавшийся дигидразид дважды перекристаллизовывали из смеси этилового спирта и бензола, промывали серным эфиром и снова вакуумировали.

Дигидразиды этил-(2-оксиэтил)метилфосфоновой кислоты и этил-(2-оксибутил)метилфосфоновой кислоты синтезировали аналогичным образом. Дигидразиды этил-(2-оксиэтил)фосфоновой и этил-(2-оксибутил)метилфосфоновой кислот — кристаллические вещества. Дигидразид этил-(2-оксибутил)метилфосфоновой кислот — маслообразное вязкое вещество.

Полиуретаносемикарбазид на основе олигоокситетраметиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразида этил-(2-оксиэтил)фосфоновой кислоты. В двугорлый реактор, снабженный мешалкой и хлоркальцевой трубкой, заполненной азотом, помещали 5,46 г (1 моль) олигоокситетраметиленгликоля (м. м. 1000) и 2,78 г (2 моля) 4,4'-дифенилметандиизоцианата. При перемешивании реакционную смесь выдерживали 15—18 мин при 80°. Образовавшийся форполимер с молекулярной массой 1500 содержал 5,6 % концевых изоцианатных групп.

К раствору 7,5 г форполимера в 22,5 мл диметилформаида при перемешивании прибавляли раствор 1,41 г (1 моль) дигидразида этил-(2-оксиэтил)фосфоновой кислоты в 21 мл диметилформаида при комнатной температуре. После прибавления раствора смесь выдерживали еще 1—1,5 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании. По окончании реакции раствор полимера дегазировали в вакууме, выливали на стекло и сушили при 60° 6—8 ч до постоянной массы.

Изоцианатный форполимер на основе олигоокситетраметиленгликоля (м. м. 1000) и 2,4-2,6-толуилендиизоцианата получали в массе при 90° в течение 40—50 мин.

Изоцианатный форполимер на основе олигооксипропилснгликоля (м. м. 1000) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата получали в массе при 80° в течение 50 мин.

Полиуретаносемикарбазиды на основе указанных изоцианатных форполимеров и дигидразида этил-(2-оксиэтил)фосфоновой кислоты синтезировали аналогично.

Полиуретаносемикарбазид на основе олигоокситетраметиленгликоля (м. м. 1000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразида этил-(2-оксиэтил)метилфосфоновой кислоты. К 7,5 г форполимера на основе олигоокситетраметиленгликоля (м. м. 1000) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата при постоянном перемешивании прибавляли раствор 1,48 г дигидразида этил-(2-оксиэтил)метилфосфоновой кислоты в 22 мл диметилформаида, после чего реакционную смесь перемешивали еще 1—1,5 ч. Затем раствор полимера дегазировали в вакууме, выливали на стекло и сушили при 60° 6—8 ч до постоянной массы.

Полиуретаносемикарбазид на основе олигоокситетраметиленгликоля (м. м. 1000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и дигидразида этил-(2-оксибутил)метилфосфоновой кислоты. К 7,5 г форполимера на основе олигоокситетраметиленгликоля (м. м. 1000) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата при постоянном перемешивании прибавляли раствор 1,76 г (1 моль) дигидразида этил-(2-оксибутил)метилфосфоновой кислоты в 25 мл диметилформаида. Затем реакционную массу перемешивали еще 1,5—2 ч, дегазировали в вакууме, выливали на стекло и сушили при 60—70° 6—8 ч до постоянной массы.

1. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений.— М.: Мир, 1965.—216 с.
2. Попов Е. М., Кабачник М. И., Маянц Л. С. Колебательные спектры фосфорорганических соединений.— Успехи химии, 1961, 30, № 7, с. 846—876.
3. Lorens O., Poppel G., Verling V. Polyurethan — Polyammonium Dispersionen, Eigenschaften der Hydrochloride.— Kautsch und Gummi Kunstst., 1971, 197, N 12, S. 641—646.
4. Ройзен И. С., Гитарев В. В., Мальцева А. С. Изучение горючих свойств пластмасс.— Пласт. массы, 1965, № 12, с. 32—36.
5. Киреевкова Л. Н., Зуев Ю. С. Гравиметрический метод определения огнестойкости резин.— Каучук и резина, 1968, № 6, с. 39—41.
6. Янчук Н. И., Шандрук М. И., Греков А. П. Полиуретаносемикарбазиды на основе фосфорсодержащих олигоэфиров.— Синтез и физико-химия полимеров, 1976, вып. 19, с. 48—54.
7. Греков А. П., Медведева В. В., Васильевская Г. А. Синтез и исследование эластичных полимеров, содержащих уретановые и семикарбазидные группы.— Там же, 1970, вып. 6, с. 39—42.
8. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.—518 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила
7 июня 1982 г.