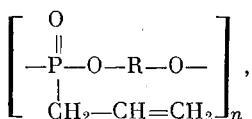


УДК 541.64 + 678 = 13 + 678.674 : 678.744 : 678.746 + 678.86

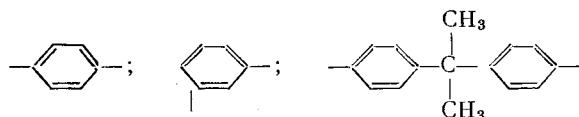
ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИЭФИРА ДИХЛОРАНГИДРИДА
АЛЛИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИФЕНИЛОПРОПАНА
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛОМ

М. Ф. Сорокин, И. Мановичу

При изучении реакции поликонденсации дихлорангидрида аллилфосфиновой кислоты с диэтиленгликолем, триэтиленгликолем, а также с гидрохиноном, резорцином и 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном (дианом) нами было показано [1], что при этом образуются линейные полиэфиры, содержащие в каждом элементарном звене по одной аллильной группе и имеющие следующую общую формулу:



где $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;



Нами была исследована их способность к образованию привитых трехмерных полимеров. В литературе имеются лишь данные о превращении линейных фосфорсодержащих полиэфиров в трехмерные за счет винильных двойных связей, находящихся в боковых цепях [2—9].

Для исследования был взят полиэфир (ПЭ), синтезированный нами из дихлорангидрида аллилфосфиновой кислоты и диана (в дитолилметане при 200°), имевший молекулярный вес 1340 (эбулиометрия) и температуру каплепадения (по Уббелоде) 87°. Выбор этого ПЭ был обусловлен тем, что связь Р—О—С более прочна в ароматических полиэфирах, чем в алифатических. Кроме того, из полимеров, полученных нами [1] при взаимодействии дихлорангидрида аллилфосфиновой кислоты с двухатомными фенолами, именно он имел самый большой молекулярный вес и наивысшую температуру каплепадения, а также обладал самой светлой окраской.

Опыты по катализитическому (нагревание при 80—120° в присутствии перекиси бензоила и динитрила азопромасляной кислоты) или по окисительно-отверждению ПЭ показали, что в этих условиях не происходит полимеризации по двойным аллильным связям с образованием трехмерного полимера.

Известно, что мономеры аллильного типа полимеризуются трудно и образуют полимеры с низкими молекулярными весами [10]. Причиной этого

является передача цепи в результате взаимодействия растущего радикала и мономера. Учитывая это, следовало ожидать, что при совместной полимеризации ПЭ с винильными мономерами произойдет образование трехмерных сополимеров, содержащих фосфор в макромолекуле. В качестве винильного мономера мы использовали метилметакрилат (ММА) и стирол.

Результаты предварительных опытов (в ампулах в атмосфере азота и в присутствии перекиси бензоила, динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси третичного бутила) показали, что ПЭ способствует спшиванию цепей полиметилметакрилата (ПММА) и соответственно полистирола. При нагревании раствора ПЭ в мономере образцы становились более вяз-

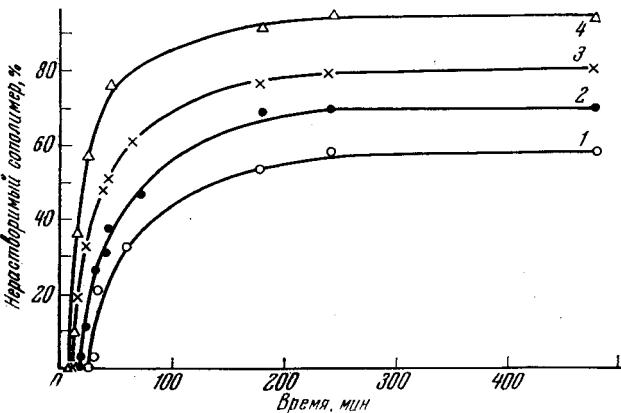
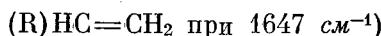


Рис. 1. Содержание нерастворимой в CHCl_3 части сополимера ПЭ и MMA в зависимости от продолжительности сополимеризации

Соотношение ПЭ : ММ (по весу): 1 — 2 : 1, 2 — 1,5 : 1, 3 — 1 : 1, 4 — 1 : 5

кими и через некоторое время переставали течь. Конечные продукты только набухали, в то время как ПЭ и соответствующие гомополимеры растворялись в тех же растворителях. В образовании пространственной структуры спицых полимеров, по-видимому, принимают участие не все двойные аллильные связи, иначе продукты, вероятно, были бы совсем нечувствительными к влиянию растворителя. Количественное определение содержания двойных связей в сополимерах химическим путем оказалось невозможным, так как сополимеры нерастворимы, но качественно наличие двойных связей в конечных сополимерах было определено нами методом ИК-спектроскопии (поглощение монозамещенной двойной этиленовой связи



Сополимеризацию ПЭ с MMA или со стиролом проводили в атмосфере азота при 80° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (1 вес. %, считая на винильный мономер) и при весовых соотношениях ПЭ : винильный мономер, равных 2 : 1; 1,5 : 1; 1 : 1 и 1 : 1,5 (это соответствует молярным соотношениям 0,15 : 1; 0,11 : 1; 0,08 : 1 и 0,05 : 1). Инициатор растворяли в мономере, добавляли ПЭ и полученный раствор загружали в ампулы. Чтобы определить количество образовавшегося трехмерного сополимера, ампулы нагревали, через определенное время быстро охлаждали и содержимое экстрагировали в течение 10 час. Набухший сополимер высушивали в вакууме ($\sim 5 \text{ mm}$) при 70° до постоянного веса.

Экспериментальные данные показывают (рис. 1 и 2), что выход трехмерного сополимера с MMA возрастает с продолжительностью реакции (достигая максимального значения практически через 3 часа) и уменьшается с увеличением соотношения полиэфир ПЭ : винильный мономер. По-видимому, при увеличении количества аллильных групп в реакцион-

ной смеси чаще происходит обрыв цепи винильных макрорадикалов, вследствие чего образуются макромолекулы с меньшими молекулярными весами и менее структурированные (следовательно, более растворимые).

При изучении сополимеризации ПЭ со стиролом было найдено, что нерастворимый сополимер начинает образовываться через определенное время, длительность которого обратно пропорциональна количеству аллильных групп в реакционной массе. Интересно, что при этом происходит

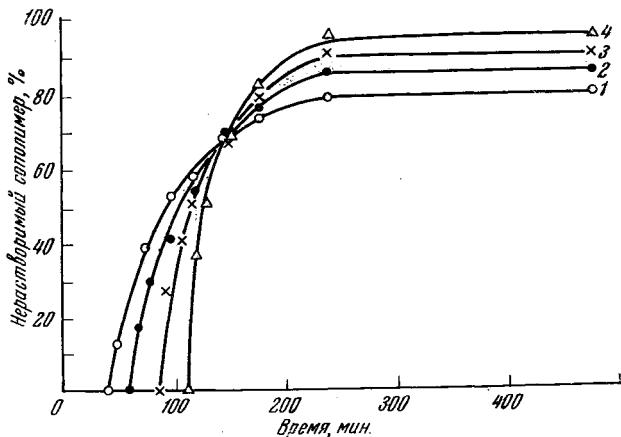


Рис. 2. Содержание нерастворимой в C_6H_6 части сополимера ПЭ со стиролом в зависимости от продолжительности сополимеризации

Соотношение ПЭ : стирол (по весу): 1 — 2 : 1, 2 — 1,5 : 1, 3 — 1 : 1, 4 — 1 : 1,5

пересечение кривых, приведенных на рис. 2, практически в одной точке. К сожалению, полученные экспериментальные данные не позволили нам объяснить этот факт.

Синтезированные сополимеры ПЭ как с ММА, так и со стиролом представляют собой твердые продукты янтарного цвета, нерастворимые и неплавкие. Их хрупкость уменьшается по мере увеличения содержания винильного компонента.

Ранее нами было показано [1], что чистый ПЭ трудно воспламеняется и обладает способностью мгновенно самозатухать. Поскольку полученные сополимеры содержат меньше фосфора, чем ПЭ (см. таблицу), вполне ес-

Содержание фосфора в ПЭ и его сополимерах с ММА и со стиролом

Полимер	Весовое соотношение ПЭ : мономер	Содержание фосфора, %	Полимер	Весовое соотношение ПЭ : мономер	Содержание фосфора, %
ПЭ	—	9,02	ПЭ + стирол	2 : 1	6,02
	2 : 1	5,16		1,5 : 1	4,82
	1,5 : 1	4,27		1 : 1	3,89
	1 : 1	2,82		1 : 1,5	3,32
	1 : 1,5	2,33			

тественно, что при внесении их в пламя они легче воспламеняются, а при удалении пламени самозатухают не мгновенно, а через несколько секунд (чистые ПММА и полистирол продолжают гореть до полного обугливания).

Известно, что многие фосфорсодержащие полимеры и сополимеры отличаются от обычных полимеров лучшей термостойкостью. Поэтому нами

были определены потери в весе синтезированного ПЭ и его сополимеров с ММА и со стиролом при нагревании. Для этой цели образцы испытывали на дериватографе (системы «Ф. Паулик — И. Паулик — Л. Эрдэй, 676») в атмосфере воздуха в интервале температур 20—500°, при скорости нагревания 5 град/мин. На основе экспериментальных термогравиметрических кривых рассчитывали потери в весе полимеров в зависимости от температуры. На рис. 3 и 4 приведены соответствующие кривые

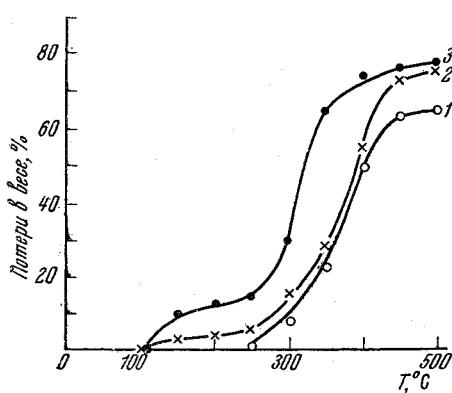


Рис. 3

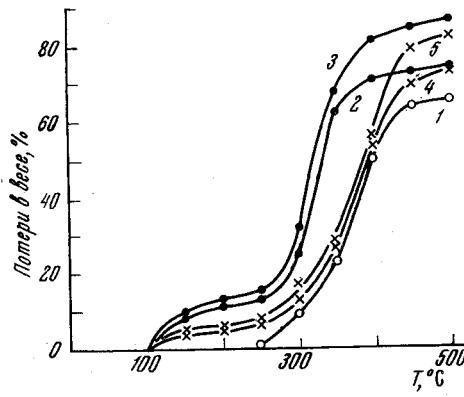


Рис. 4

Рис. 3. Потери в весе при нагревании ПЭ (1) и его сополимеров со стиролом (2) и ММА (3), полученных при весовом соотношении ПЭ:ванильный мономер, равном 1:1

Рис. 4. Потери в весе при нагревании ПЭ (1) и его сополимеров с ММА, полученных при весовых соотношениях ПЭ:ММА: 2 — 1,5:1 и 3 — 1:1,5, а также сополимеров ПЭ со стиролом, полученных при весовых соотношениях ПЭ:стирол: 4 — 1,5:1 и 5 — 1:1,5

для полиэфира ПЭ и его сополимеров с ММА и со стиролом, синтезированных при весовых соотношениях полиэфир: ванильный мономер, равных 1,5 : 1, 1 : 1 и 1 : 1,5.

Полученные данные показывают, что ПЭ начинает терять в весе при нагревании выше 250° (незначительно до 300°), в то время как его сополимеры с ММА и со стиролом теряют в весе, начиная с 100°. Дальнейшее нагревание приводит к увеличению скорости деструкции сополимеров, особенно в интервале 250—425°. Как и следовало ожидать, с увеличением содержания фосфора в сополимере снижается потеря в весе, причем в данном интервале температур у сополимеров с ММА потери в весе больше, чем у сополимеров со стиролом. Выше 425—450° скорость деструкции образцов уменьшается, и при нагревании до 500° потери в весе у ПЭ достигают 64,4%, а у его сополимеров со стиролом или с ММА (полученных, например, при соотношении ПЭ : ванильный мономер — 1 : 1,5) равны соответственно 81,6 и 86,0%.

Синтезированные сополимеры весьма перспективны для применения в качестве термостойких покрытий и стеклопластиков. Ввиду их нерастворимости и неплавкости применять их для подобных целей можно только нанесением жидкой смеси соответствующих ПЭ и ванильного мономера на поверхность (или пропитки ю стекловолокна) и последующего проведения сополимеризации, как это широко практикуется с так называемыми ненасыщенными полиэфирными смолами.

Выводы

- Исследован процесс привитой сополимеризации полиэфира дихлорангидрида аллилфосфиновой кислоты и дифенилолпропана (ПЭ) с метилметакрилатом и стиролом.

2. Показано, что выход трехмерных сополимеров обратно пропорционален соотношению ПЭ : винильный мономер.

3. Сополимеры ПЭ с метилметакрилатом и стиролом представляют собой твердые вещества янтарного цвета, нерастворимые и неплавкие и способные самозатухать. Термостойкость их увеличивается по мере повышения содержания фосфора в сополимере.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
27 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Сорокин, И. Мановичу, Высокомолекул. соед., 8, 444, 1966.
2. Е. А. Гефтер, М. К. Рубцова, Авт. свид. 111889; Бюлл. изобретений, 1958, № 3, 100.
3. И. К. Рубцова, Е. А. Гефтер, А. Юлдашев, П. А. Мошкин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 2, 229, 1961.
4. И. К. Рубцова, Е. А. Гефтер, А. Юлдашев, П. А. Мошкин, Пласт. массы, 1961, № 2, 22.
5. Е. А. Гефтер, И. К. Рубцова, С. И. Шнер, Авт. свид. 134872; Бюлл. изобретений, 1961, № 1, 45.
6. И. К. Рубцова, Е. А. Гефтер, А. Юлдашев, П. А. Мошкин, Пласт. массы, 1961, № 3, 13.
7. Е. А. Гефтер, И. К. Рубцова, Авт. свид. 132404; Бюлл. изобретений, 1960, № 19, 54.
8. Е. А. Гефтер, А. Юлдашев, Пласт. массы, 1962, № 2, 49.
9. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Сб. Гетероцепочные высокомолекулярные соединения, Изд. Наука, 1964, стр. 117.
10. R. C. Laible, Chem. Rev., 58, 807, 1958.

GRAFT-COPOLYMERS OF POLYESTER OF ALLYLPHOSPHINIC ACID DICHLORIDE AND DIPHENYLOLPROPANE WITH METHYLMETHACRYLATE AND STYRENE

M. F. Sorokin, I. Manovichu

Summary

It has been studied process of graft-copolymerization of methylmethacrylate and styrene with polyester of dichloride of allylphosphinic acid and diphenyloлpropane (PE). The yield of tridimensional copolymers is reciprocal to ratio PE and vinyl monomer. The copolymers are unfusible, unsoluble and selfextinguishing. The heat resistanse is increased with higher phosphorous content in copolymer. The copolymers could be used for reinforced resins manufacturing or coats by hardening (copolymerization of liquid mixture of monomer and PE as resin or on the surface).