

**О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОВ
бис-(аллилоксиметил)ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

**Л. А. Елисеева, И. М. Шермергорн, Б. Я. Тейтельбаум,
Т. А. Ягфарова**

Фосфорсодержащие полимеры, полученные радикальной полимеризацией и сополимеризацией непредельных фосфорорганических соединений с различными виниловыми мономерами, представляют определенный интерес благодаря таким свойствам, как пониженная горючность, хорошая адгезия к металлам и др. [1—3].

Цель данной работы — изучение полимеризации и сополимеризации с метилметакрилатом (ММА) эфиров бис-(аллилоксиметил)фосфиновой кислоты общей формулы $(CH_2=CHCH_2OCH_2)_2P\begin{array}{c} O \\ \diagdown \\ OR \end{array}$, где R : CH₃; C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉.

Для полимеризации брали эфиры бис-(аллилоксиметил)фосфиновой кислоты, синтез и свойства которых описаны ранее [4]. MMA очищали двукратной перегонкой в вакууме водоструйного насоса; использовали продукт с n_D^{20} 1,4152. Перекись бензоила дважды перекристаллизовывали из метилового спирта.

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах, продутых очищенным азотом. Температурный режим — по 20 час. при 60, 80 и 100°.

Оказалось, что в присутствии 1 вес.% перекиси бензоила при 60—100° в течение 60 час. сами эфиры не полимеризуются. В смеси с MMA в тех же условиях при мольных соотношениях MMA: фосфорсодержащий мономер от 96 : 4 до 84 : 16 получаются твердые прозрачные блоки, нера-

Содержание фосфора в экстрагированных образцах

Эфир бис-(аллилоксиметил)фосфиновой кислоты	Содержание эфира в исходной смеси мономеров, мол. %	Содержание фосфора в сополимере, %	
		до экстракции	после экстракции
Метиловый	4	1,18	0,67
	16	4,15	1,17
Этиловый	4	1,17	0,2
	16	4,08	0,62
Пропиловый	4	1,16	0,55
	16	4,00	0,75
Бутиловый	4	1,16	0,72
	16	3,93	1,01

створимые в обычных для полиметилметакрилата (ПММА) растворителях, но набухающие в них. При содержании фосфорорганического мономера в исходной смеси, превышающем 20 мол. %, получаются каучукоподобные продукты.

Изучение термомеханических свойств полученных сополимеров проводили на автоматической регистрирующей установке [5]. Таблетки для испытаний диаметром 4 мм и высотой 2 мм вытаскивали непосредственно из блока. Скорость нагрева 2 град/мин, нагрузка действовала на образец непрерывно и составляла 3,2 кГ/см². Термомеханические кривые представлены на рис. 1, здесь же приведена кривая для ПММА, заполимеризованного в аналогичных условиях. Как видно из рис. 1, термомеханические кривые сополимеров значительно отличаются от аналогичной кривой ПММА и имеют вид, характерный для спицых систем; на большинстве

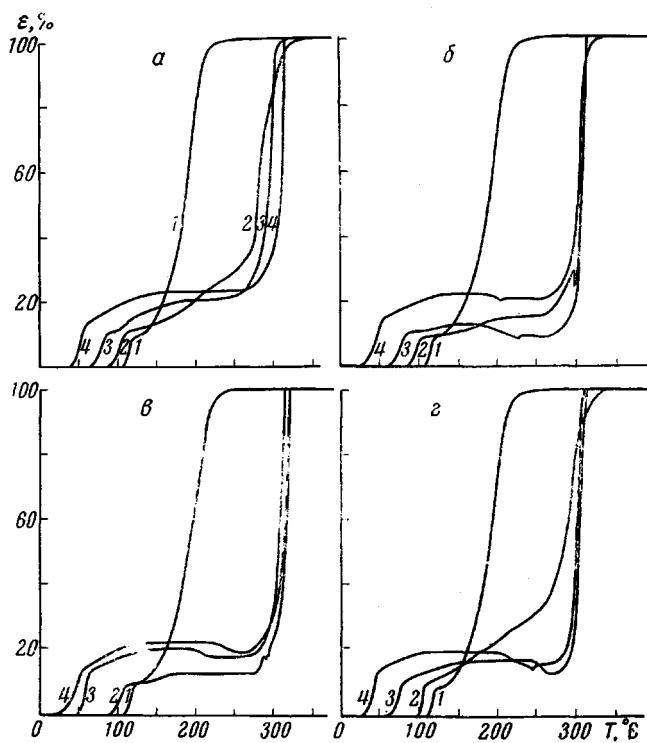


Рис. 1. Термомеханические кривые сополимеров метилметакрилата с эфирами бис-(аллилоксиметил)fosфиновой кислоты: *а* — метиловым; *б* — этиловым; *в* — пропиловым; *г* — бутиловым. Содержание эфира, мол. %: 1 — 0; 2 — 4; 3 — 8; 4 — 16

кривых имеется протяженная горизонтальная площадка. Выход на площадку несколько растянут, что можно объяснить процессами дополнительной полимеризации и структурирования, идущими в ходе снятия кривых.

При минимальном содержании метилового и бутилового эфиров в сополимерах горизонтальных площадок на термомеханических кривых вообще не наблюдается; видимо, происходящее структурирование не в состоянии в этих случаях преодолеть развитие пластических деформаций. Переход полимеров пространственного строения в текущее состояние обусловлен происходящим разложением их. Температуры разложения сополимеров всех составов очень близки и находятся в интервале 250—300°; температуры разложения не зависят также и от природы эфира.

Температуры стеклования сополимеров с увеличением доли эфира закономерно поникаются; это характерно для всех изученных серий. Заметно также увеличение деформируемости при переходе из стеклообразного состояния на горизонтальную площадку кривой в зависимости от содержания эфира. Оба эти факта можно объяснить пластифицирующим действием непрореагировавшей части компонентов, которые присутствуют в блоке сополимера.

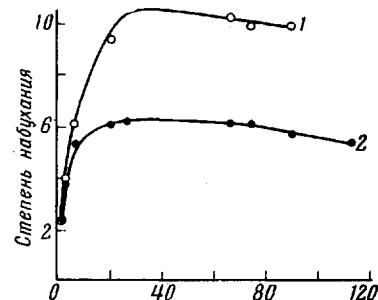


Рис. 2. Кривые набухания в дихлорэтане сополимеров метилметакрилата с пропиловым эфиром бис-(аллилоксиметил)fosфиновой кислоты. Содержание эфира, мол. %: 1 — 4; 2 — 16
По оси абсцисс — время, часы

Для образцов, полученных из исходной смеси мономеров с содержанием эфира бис-(аллилоксиметил) фосфиновой кислоты в количестве 4 и 16 мол. %, были сняты весовым методом кинетические кривые набухания при комнатной температуре (растворитель — дихлорэтан). На рис. 2 показаны характерные кривые набухания. Ход кривых показывает, что при набухании сополимеров происходит потеря образцов в весе, которая связана с экстракцией из набухшего полимера низкомолекулярных продуктов. Содержание фосфора в образцах после длительной экстракции показывает, что значительная часть фосфорсодержащего мономера не вступает в реакцию сополимеризации (таблица).

Выводы

1. Проведена сополимеризация эфиров бис-(аллилоксиметил) фосфиновой кислоты с метилметакрилатом и сняты термомеханические кривые сополимеров.

2. В результате сополимеризации образуются полимеры пространственного строения, в которых непрореагированная часть исходных мономеров выполняет роль пластификатора.

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова АН СССР
Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
22 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1966.
2. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1913, 1965.
3. И. А. Крикошева, А. И. Разумов, Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Яффарова, Высокомолек. соед., 8, 1960, 1966.
4. Л. А. Елисеева, Е. В. Кузнецова, Т. В. Разумовская, И. М. Шермергорт, Авт. свид. 216722; Бюлл. изобретений, 1968, № 15.
5. Б. Я. Тейтельбаум, Передовой научно-технический и производственный опыт, изд-во ЦИТЭИН, 1961 серия 32, № 4/2.

УДК 678.675:678.01:54

О ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

С. А. Закоцников, И. Н. Игнатьева, П. М. Танунина

Из большинства известных полимеров полиамидокислоты (ПАК) являются наиболее неустойчивыми к гидролизу. Они разлагаются уже при комнатной температуре под действием влаги, имеющейся в растворе. Присутствие воды в растворах ПАК, помимо количества, вносимого с реагентами и растворителем, обусловливается также самопроизвольной дегидратацией ПАК в полииамиды, протекающей при обычных температурах [1]. Необходимость изучения гидролитической стабильности (ГС) ПАК, несмотря на наличие некоторых работ [1—3], вызвана проблемой поиска возможностей стабилизации ПАК к гидролизу.

Наиболее простым способом стабилизации ПАК к гидролитической деструкции служит широко применяемый на практике прием — хранение ПАК при пониженных температурах. Растворы ПАК можно сохранять при 0—5° в течение длительного времени без заметного изменения вязкости [4]. При этом, очевидно, значительно уменьшается подвижность цепей, что и определяет эффект стабилизации. Несомненно, по этой же причине более вязкие растворы стабильнее разбавленных. Выделение ПАК