

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Кубасова, М. В. Шишкина, Н. Ф. Зализная, М. А. Гейдерих, *Высокомолек. соед.*, А10, 1324, 1968.
2. R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, 20, 786, 1950.
3. М. А. Гейдерих, *Диссертация*, 1966.
4. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1965, 636.
5. S. L. Madorsky, S. Straus, *J. Research, NBS*, 63A, 261, 1959.
6. S. Straus, S. L. Madorsky, *J. Research, NBS*, 61, 77, 1958.

УДК 66.095.26:678.744-13

РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Н. Б. Зайцева, О. М. Климова, И. К. Карпов,
А. Д. Журбенко*

Ранее нами было установлено, что сополимеризация полиметилметакрилата (ПММА) с виниленакарбонатом (ВК) под действием облучения дает продукты, обогащенные ВК-компонентом по сравнению с сополимерами, получаемыми при обычной радикальной сополимеризации [1].

Целью настоящей работы является изучение сополимеризации в системе ПММА — ВК.

В работе использовали ВК, полученный дегидрохлорированием монохлорэтиленкарбоната в присутствии триэтиламина и трижды перегнанный в вакууме.

ПММА получали полимеризацией при 70° в присутствии 0,2 вес. % перекиси бензоила и очищали двукратным переосаждением из ацетона в воду, с последующей промывкой этанолом и высушиванием в вакууме при 50°.

Полимер и мономер, взятые в весовом соотношении 1 : 4, помещали в стеклянную ампулу, вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ мм и запаивали. Полностью набухший в мономере ПММА подвергали облучению при 25° на установке ГУ-5000 с источником γ -излучения Co^{60} . Реакция протекала гомогенно*. Переосажденные и очищенные от непрореагировавшего мономера продукты сушили до постоянного веса и взвешивали. Степень прививки определяли как отношение привеса к весу исходного полимера.

Изучали влияние на ход процесса привитой сополимеризации дозы, мощности дозы (интенсивности облучения), температуры и соотношения полимер : мономер.

Зависимость степени превращения от дозы при интенсивности облучения 60 рад/сек представлена кривой 1 на рис. 1. По данным Шапиро [2] в случае прививки к полимеру мономера, способного вызывать набухание как исходного, так и полученного продукта, реакция прививки осуществляется во всей массе полимера и образуется привитый сополимер, структура которого однородна во всей массе.

Можно было предположить, что подобное явление будет наблюдаться и в изучаемом случае. Для доказательства этого положения нами было проведено турбидиметрическое титрование 0,005 %-ных растворов в ацетоне сополимера, содержащего 34 мол. % ВК-групп, гомополимеров и их смеси дистиллированной водой при автоматической подаче осадителя со скоростью 0,26 мл/мин. Для определения мутности использовали оптическую схему фотокалориметра ФЭКН-57.

Результаты турбидиметрического титрования, представленные на рис. 2, показывают, что в образующемся под действием облучения продук-

* ПММА полностью растворим в ВК.

те не содержится гомополимеров. Отсутствие ПММА было подтверждено также путем длительной обработки продукта диоксаном, являющимся растворителем для ПММА и нерастворяющим сополимер.

Была проведена гомополимеризация ВК в аналогичных условиях (кривая 2 рис. 1). Сопоставление кривых 1 и 2 рис. 1 позволяет сделать вывод о том, что наличие полимера в системе увеличивает скорость реакции почти в 4,5 раза, причем, гомополимеризация ВК практически не идет.

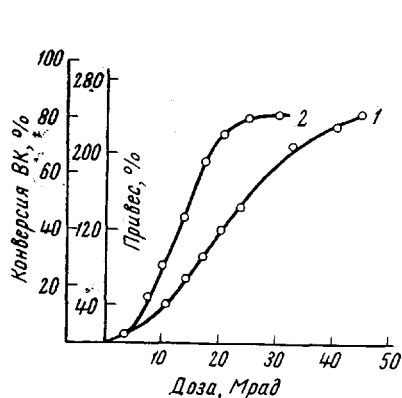


Рис. 1. Зависимость величины привеса в процессе привитой сополимеризации ПММА с ВК (1) и степени конверсии при гомополимеризации ВК (2) от дозы облучения

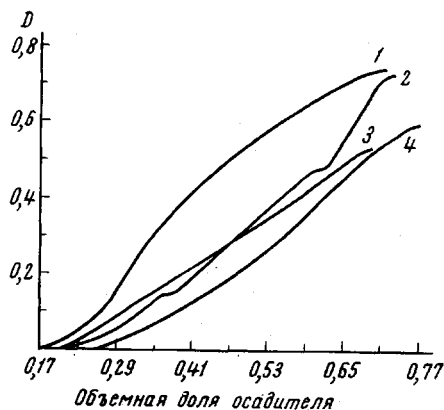


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — ПММА, облученный дозой 14 Мрад; 2 — механическая смесь гомополимеров (ПММА и поли-ВК) и сополимера; 3 — сополимер, полученный облучением исходной смеси дозой 10,6 Мрад; 4 — поли-ВК, полученный облучением дозой 14 Мрад

Скорости рассчитывали по тангенсу угла наклона на начальных участках кривых.

Изучение влияния состава полимер-мономерной смеси на величину прививки (при мощности дозы 60 рад/сек и дозе 9 Мрад) показало, что увеличение содержания мономера способствует получению сополимера с большим выходом, т. е. с большим содержанием ВК-компонента:

Весовое соотношение ПММА : ВК в смеси	1 : 4	1 : 10	1 : 15	1 : 20
Привес, %	35	73	136	230
Содержание ВК-групп в сополимере, %	26	42	57,6	70
Конверсия мономера, %	7,7	7,3	9,1	11,5

Такую же закономерность в увеличении привеса с повышением мономерной составляющей смеси наблюдали Усманов с сотр. на системе перхлорвинил — метилметакрилат [4]. Можно предположить, что на эффективность прививки оказывает влияние вязкость системы.

В тех же условиях было проведено облучение смеси ПММА с ВК в соотношении 1 : 4 в присутствии метилового спирта; при этом гомогенность системы сохраняется, так как ПММА полностью растворим в исследуемых смесях метанола с ВК:

СН ₃ ОН, % от веса ВК	0	30	50	70
Привес, %	35	180	204	355
Содержание ВК-групп в сополимере, %	26	64	68	78,5
Конверсия мономера, %	7,7	45	51	89

Результаты показывают, что введение СН₃ОН в систему повышает степень прививки ВК. Соответственно возрастает и степень конверсии

мономера. Последнее обстоятельство могло явиться следствием как увеличения скорости диффузии мономера к реакционным центрам, возникающим при облучении на полимере, так и увеличения числа радикалов в системе за счет радиолитического распада метанола.

Было установлено также, что величина привеса определяется не только величиной поглощенной энергии, но и мощностью дозы (рис. 3). Следует отметить, что в работах, посвященных исследованию привитой сополимеризации, однозначного влияния мощности дозы на эффективность

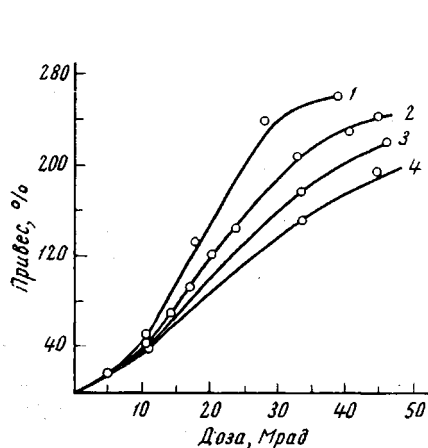


Рис. 3. Влияние мощности дозы на величину привеса в процессе привитой сополимеризации:

1 — 90, 2 — 50, 3 — 40 и 4 — 24 рад/сек

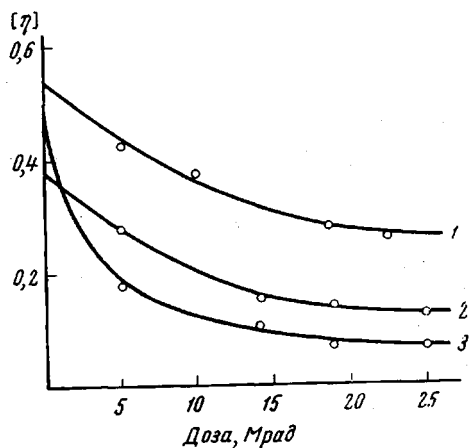


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ от дозы облучения:

1 — поли-ВК, полученный облучением дозой 14 Mrad; 2 — сополимер, полученный облучением исходной смеси дозой 10,6 Mrad; 3 — исходный ПММА

привитой сополимеризации не установлено. Так, при изучении системы винилхлорид — полиэтилен найдено, что увеличение мощности дозы понижает степень прививки [4], а в системе полиэтилен — метилметакрилат — наоборот, увеличивает [5].

Очевидно, это объясняется спецификой изучаемых систем.

Исследование процесса привитой сополимеризации при соотношении ПММА : ВК 1 : 4 в интервале температур от -196 до 0° показало, что образования сополимера в этих условиях не происходит. Облучение проводили при дозе 10 Mrad и мощности дозы 60 рад/сек. При дальнейшем повышении температуры привес увеличивался и при 70° составил 300%.

С повышением дозы характеристическая вязкость растворов сополимеров ПММА с ВК в диметилформамиде уменьшается. Эту закономерность наблюдали как для сополимеров, так и для гомополимеров. Очевидно, уменьшение $[\eta]$ вызывается частичной деструкцией полимеров при облучении. Однако $[\eta]$ раствора ПММА с увеличением дозы понижается на большую величину, чем $[\eta]$ раствора сополимера (рис. 4).

Выводы

1. При облучении смеси полиметилметакрилата и винилкарбоната γ -излучением от источника Co^{60} образуются привитые сополимеры с содержанием винилкарбонатных групп до 74 мол. %.

2. Величина привеса зависит от соотношения компонентов полимер — мономерной смеси, мощности дозы, величины дозы, температуры. Процесс образования сополимера при равных условиях эксперимента идет интенсивнее, чем гомополимеризация винилкарбоната.

3. Введение в исходную смесь CH_3OH в количестве от 30 до 70 вес. % повышает число винилкарбонатных групп, вошедших в сополимер.

4. Полученные привитые сополимеры являются более стойкими к действию γ -радиации, чем исходный полиметилметакрилат.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
4 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Маратова, О. М. Климова, И. К. Карпов. Высокомолек. соед., **Б10**, 566, 1968.
2. A. Charigo, Химия и технология полимеров, 1959, № 1, 27.
3. A. Charigo, Radiation chemistry of polymeric systems., New York — London. Intersci. publ, 1962.
4. Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 176.
5. У. Бёрлент, А. Хофман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 678.746:678.01:54

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

С. Л. Сосин, Е. И. Меренкова

Понижение горючести пенопластов, используемых в качестве теплоизоляционных материалов, достигается в настоящее время введением в полимерные композиции различных антипиренов в виде добавок, состоящих из окислов металлов (сурьмы, висмута), галоид- и фосфорсодержащих соединений.

Кроме того, введение, например, фосфора в состав полимера может быть достигнуто сополимеризацией винильных мономеров с фосфорорганическими непредельными соединениями или фосфорилированием готового полимера [1, 2]. В последнем случае желательно избегать процессов сшивания, наблюдавшихся, например, при фосфорилировании полистирола треххлористым фосфором [3]. Непредельные фосфорорганические соединения являются большей частью малодоступными, способы их получения многостадийны и трудоемки.

Синтезам соединений этого класса и получению полимеров на их основе посвящены работы Колесникова с сотр. [4—6].

Обзор патентов за последние пять лет в области получения полимеров со свойствами самозатухаемости и пониженной горючести сделан Шмидтом [7].

Целью настоящей работы являлась попытка понижения горючести полистирола введением в состав полимера такого широко выпускаемого отечественной промышленностью фосфорсодержащего компонента, как трикрезилфосфат (ТКФ). Полистирол фосфорилировали прививкой к нему ТКФ в результате реакции Фриделя — Крафтса между хлорированным в боковую цепь ТКФ и полистиролом.

Ранее хлорированием ТКФ занимался Воскресенский [8, 9]. Полученный трихлортрикрезилфосфат применялся в качестве пластификатора поливинилхлорида и придавал негорючесть композициям на основе этого полимера. Хлорирование ТКФ проводили при комнатной температуре без катализатора и с катализатором FeCl_3 . В обоих случаях получен хлорированный ТКФ с галоидом в бензольном ядре.

Мы проводили хлорирование ТКФ в условиях, облегчающих вступление галоида в боковую цепь.

ТКФ подвергали фотохлорированию газообразным хлором по методике, описанной в работе [10]. ТКФ с 1% активатора — динитрила азоизомасляной кислоты нагревали до 100° и пропускали ток хлора. Хлорирование