

- бапов, Л. С. Полак, В. А. Кагин. J. Polymer Sci., C23, 147, 1968.
 6. П. П. Нечаев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомолек. соед., Б9, 7, 1967.
 7. M. A. Paul, F. A. Long. Chem. Rev., 57, 1, 1957.
 8. P. Hayden, H. Melville. J. Polymer Sci., 43, 201, 1960.
 9. G. M. Burnett, G. L. Duncan. Makromolek. Chem., 51, 154, 1962.
 10. Н. Н. Творогов. Диссертация, 1967.
 11. H. Hirai, Sh. Okuzawa, T. Ikegami, Sh. Mikishima. J. Faculty of Eng. Univ. of Tokyo, 29, 115, 1966.
 12. F. A. Bovey. J. Polymer Sci., 46, 59, 1960.
 13. J. G. Fox, H. W. Schuerch. Polymer, 3, 575, 1962.

УДК 621.315.616.95:678.1

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРОВ 1,3-ДИЕНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ АЛКИДНЫМИ СМОЛАМИ

*T. A. Загудаева, З. В. Принцева, Л. Н. Машляковский,
И. С. Охрименко*

В настоящее время непредельные фосфорсодержащие соединения привлекают все возрастающее внимание в связи с возможностью их использования для придания огнестойкости и других полезных качеств пластическим массам, каучукам и другим полимерным материалам. В этом аспекте широко исследованы [1, 2] производные кислот фосфора, содержащие винильную группу, в то время как 1,3-диенфосфонаты мало изучены.

Ранее нами было найдено, что фосфорсодержащие олигоэфиры с 1,3-диеновыми группировками образуют в условиях радикальной полимеризации весьма жесткие хрупкие полимерные стекла и пленки пониженной горючести [3].

Если допустить, что жесткость и низкая эластичность полученных полимеров обусловлены структурой трехмерной матрицы, а не химической природой олигомера, то можно было ожидать существенного улучшения физико-механических свойств при введении в пространственную сетку более гибких звеньев, нарушении регулярности структуры и уменьшении числа сшивок в единице объема [4].

Нами проведены опыты по сополимеризации диэтиленгликолового олигоэфира 2-метилбутадиен-1, 3-фосфоновой кислоты (ДОМФ) с ненасыщенной алкидной смолой 135 с целью получения предварительных данных о суммарном влиянии отмеченных выше факторов на свойства образующегося сополимера. Выбор смолы 135 был обусловлен ее широким применением для пластификации ряда высокомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть и результаты

ДОМФ был синтезирован взаимодействием 2-метилбутадиен-1,3-фосфонилхлорида с диэтиленгликолем по методике [3]; d_4^{20} 1,2247, n_D^{20} 1,5240, M 1050 (найдено методом обратной эбуллиоскопии [5]), что соответствует коэффициенту поликонденсации ~ 5 .

Смолу 135 — глицерофталат, модифицированный дегидратированным касторовым маслом (бромное число 53,2 г Br₂ / 100 г) — использовали промышленной марки.

Опыты по полимеризации проводили в тонких пленках (80—100 мк), которые получали испарением 60%-ных растворов в растворителе РКБ-1 (смесь ксилол:бутанол 1 : 1) на горизонтальной поверхности стекла. Кинетику полимеризации исследовали гравиметрическим методом по выходу нерастворимого полимера после 6 час. экстракции в приборе Сокслета. Для построения кривых использовали средние значения из трех независимых определений.

Полимеризация ДОМФ, в отличие от акрилатов [4], в присутствии гидроперекиси кумола (ГК) не ингибируется атмосферным кислородом (рис. 1). Процесс развивается без индукционного периода и достигает максимальной глубины превращения через 20–30 мин.

Установлено, что введение ингибитора радикальной полимеризации приводит к появлению времени индукции τ , пропорционального концентрации ингибитора, и замедлению скорости структурообразования. Последнее указывает на то, что действие ингибитора не ограничивается моментом времени τ , а распространяется и на более глубокие стадии формирования пространственно-сетчатого полимера.

Это подтверждается плохой «перекрываемостью» [4] гидрохинона инициатором: кинетические кривые 2 и 3 (рис. 1) заметно отличаются от

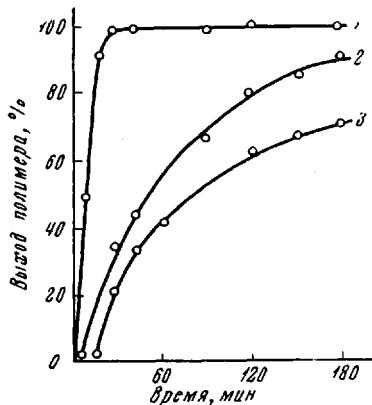


Рис. 1. Влияние концентрации ингибитора (гидрохинон) на скорость полимеризации ДОМФ (120°, 3 вес.% ГК). Содержание ингибитора (вес. %): 1 — 0, 2 — 0,5, 3 — 1,0

теоретических, которые при идеальном «перекрывании» напоминают кривую неингибираванной полимеризации, смещенную по оси абсцисс на время τ . При концентрации гидрохинона 3 вес.% и более образования полимера не наблюдалось.

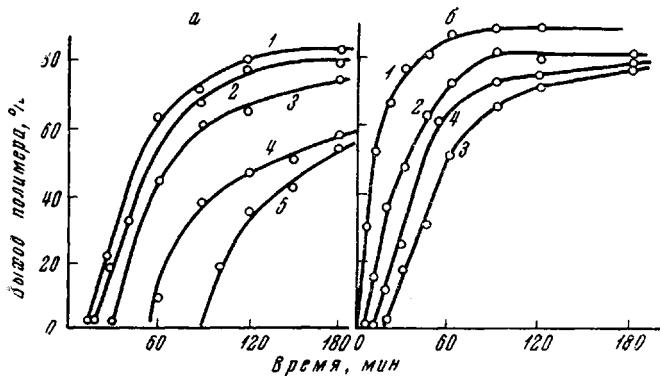


Рис. 2. Сополимеризация ДОМФ с алкидной смолой 135 при 120° (1а–3а, 1б–4б) и 100° (4а, 5а).

Количество ГК (вес. %): 1а — 3 + 0,25 вес.% линолеата Со; 2а, 4а, 1б — 4б — 3; 3а, 5а — 0. Весовое отношение ДОМФ : смола 135: 1а — 5а, 3б — 1 : 1; 1б — 0; 2б — 1 : 3; 4б — 3 : 1

Сополимеризацию ДОМФ проводили с алкидной смолой 135. ДОМФ во всех опытах использовали одной партии с содержанием гидрохинона 0,5 вес. %. При 75° после 4 час. нагревания ни с одним из инициаторов (ГК, перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты) не было получено пространственного сополимера.

Сравнительные опыты по сополимеризации при 100 и 120° показали, что повышение температуры резко сокращает индукционный период и повышает скорость превращения (рис. 2, а); лучшим инициатором оказалась ГК, так как она образует гомогенные растворы, и отверждение протекает равномерно во всем объеме пленки.

Поэтому влияние состава исходной смеси ДОМФ: смола 135 на скорость сополимеризации изучали при инициировании ГК и температуре 120°.

Из данных, приведенных на рис. 2, б, видно, что скорость сополимеризации полифункционального 1,3-диенфосфоната с алкидной смолой уменьшается при увеличении концентрации ДОМФ. По-видимому, наблюданную аномалию при соотношении ДОМФ:смола 135, равном 3 : 1, можно объяснить более высокой реакционной способностью ДОМФ, перекрывающей действие ингибитора. Однако возможны и другие объяснения. Более детальное описание процесса совместной полимеризации требует дополнительного количественного изучения.

Рис. 3. Зависимость физико-механических свойств сетчатых сополимеров от содержания фосфора

А — гибкость по ГОСТ 6806-53 (мм);
Б — твердость по ПМТ-3 (кГ/мм²); В —
скорость горения (г/мин)

На рис. 3 показана зависимость некоторых из исследованных физико-механических свойств полученных сетчатых сополимеров от количества ненасыщенной алкидной смолы. Отчетливо видно, что введение в структуру трехмерной сетки сополимера более гибких звеньев уже в количестве 25 вес. % резко повышает эластические свойства сетки, в то время как изменение твердости происходит более плавно. Огнестойкость сополимеров, наоборот, возрастает с увеличением содержания фосфора.

Таким образом, результаты, полученные при сополимеризации ДОМФ с ненасыщенной алкидной смолой 135, показывают, что свойства получаемых полимерных материалов можно целенаправленно изменять путем соответствующих изменений в структуре сетки.

Выводы

1. На примере сополимеризации диэтиленгликолового олигоэфира 2-метилбутадиен-1, 3-фосфоновой кислоты с алкидной смолой 135 показана принципиальная возможность получения на основе олигомерных 1, 3-диенфосфонатов гибких сетчатых полимеров и пленок, обладающих пониженной горючестью.

2. Изучено влияние ряда факторов на совместную полимеризацию ДОМФ с ненасыщенной алкидной смолой.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
8 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. N a m e t z. Industr. and Engng Chem., 59, 99, 1967.
2. Е. Л. Г е ф т е р, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
3. Л. Н. М а ш л я к о в с к и й, Б. И. И о н и н, И. С. О х р и м е н к о, Сб. Химия органических соединений фосфора, изд-во «Наука», 1967, стр. 244.
4. А. А. Б е р л и н, Т. Я. К е ф е л и, Г. В. К о р о л е в, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
5. О. Г. Т а р а к а н о в, И. Г. Г у с е в, Пласт. массы, 1961, № 11, 47.