

акция протекает значительно быстрее. С увеличением содержания эпихлоргидрина в исходной смеси с 3 до 10 молей на 1 моль диамина наблюдалось возрастание эпоксидных чисел продуктов реакции. То же происходило и при увеличении концентрации едкого натра в системе до определенного предела (8 молей на 1 моль диамина). При повышении температуры реакции с 10 до 60° наблюдалось резкое понижение эпоксидных чисел продуктов реакции.

Полученные аминоэпоксиды в зависимости от соотношения исходных компонентов и условий синтеза обладали самоотверждающей способностью при комнатной или при повышенной (до 100°) температуре, причем у продуктов на основе парафенилендиамина эта способность проявлялась слабее. Например у олигоаминоэпоксида, полученного из 8 молей эпихлоргидрина и 1 моля гексаметилендиамина, после выдержки в течение 10 суток при комнатной температуре наблюдалось уменьшение эпоксидного числа с 48 до 30, а у олигоаминоэпоксида на основе парафенилендиамина с тем же мольным соотношением исходных реагентов после выдержки в аналогичных условиях — с 55 до 50. Было также показано, что продукты, полученные при более высоких температурах и при меньшем избытке эпихлоргидрина, отвечаются быстрее продуктов, полученных при комнатной температуре и с большим избытком эпихлоргидрина. Синтезированные аминоэпоксиды отвечаются также обычными отвердителями эпоксиолигомеров типа полiamинов. Некоторые из полученных олигоаминоэпоксидов после отверждения обладают повышенной теплостойкостью и хорошими физико-механическими показателями. Так, для аминоэпоксида на основе гексаметилендиамина, отверженного при 50° без отвердителей, теплостойкость по Вика составила 180°, твердость по Бринеллю 20 кГ/мм<sup>2</sup> и прочность на сжатие 1500 кГ/см<sup>2</sup>.

### Выводы

Синтезированы новые эпоксиолигомеры из эпихлоргидрина и гексаметилен- или парафенилендиамина. Полученные аминоэпоксиды обладают самоотверждающей способностью. Отверженные продукты имеют повышенную теплостойкость и хорошие физико-механические показатели.

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

Поступила в редакцию  
23 IX 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Валгин, В. В. Коршак, Д. Ф. Кутепов, Высокомолек. соед., 8, 188, 1966.
2. R. Weppler, Angew. Chem., 67, 582, 1955.
3. Пат. США 3320209, 1967; РЖХим 2ПС36III, 1967.

УДК 547.024:678.4:541.6

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СТЕПЕНИ СПИВАНИЯ КАУЧУКОВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИОЛИЗА

*B. T. Козлов, A. Г. Евсеев, Н. Г. Кашевская,  
П. И. Зубов*

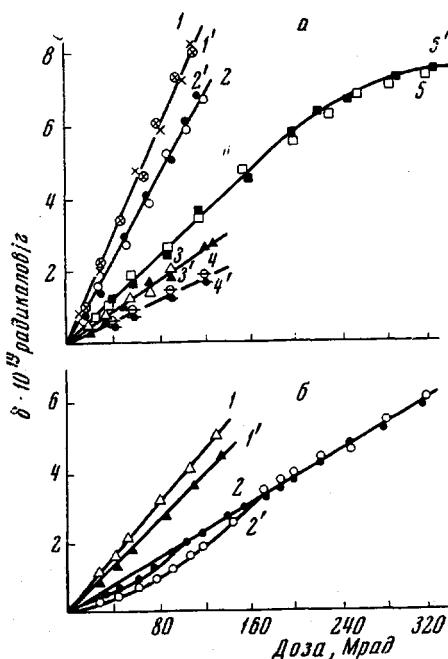
В данной работе сопоставлены процессы накопления радикалов под облучением при 77° К в исходных каучуках НК (98% связей 1,4-цис и 2% связей 3,4-), СКД (95% связей 1,4-цис, 3% связей 1,4-транс и 2% связей 1,2-), СКТВ-0,5 СКФ типа «Вайтон», СКЭП, наирит А(ХК-А)\* и в тех же

\* Пять последних каучуков не отличались от исследуемых в работе [1], где даны их характеристики.

каучуках, предварительно спищих различными дозами в интервале от 10 до 100  $Mrad$  и от  $1,6 \cdot 10^{19}$  до  $\sim 2 \cdot 10^{20}$  сшивок / г.

Способ очистки каучуков и методики низкотемпературного радиолиза и измерения свободных радикалов по спектрам ЭПР были те же, что и в работах [1, 2].

Из рисунка, а видно, что в случае СКТВ-0,5, СКЭП, ЭПТ, НК и ХК-А кривые накопления радикалов при низкотемпературном радиолизе сильно заструктуренных эластомеров (до  $\sim 10^{20}$  сшивок / г) совпадают с соответствующими кривыми для исходных эластомеров.



Накопление радикалов при низкотемпературном ( $77^{\circ}\text{K}$ ) радиолизе исходных и предварительно спищих каучуков:

а: 1 — СКТВ-0,5; 2 — СКЭП; 3 — ЭПТ; 4 — ХК-А; 5 — НК; исходные (1—5) и спищие до  $2 \cdot 10^{19}$  (1'); 5 ·  $10^{19}$  (2'); 7 ·  $10^{19}$  (3'); 9 ·  $10^{19}$  (4') и  $1,2 \cdot 10^{20}$  сшивок/г (5'); б — каучук типа «Вайтон» — исходный (1) и спищый до  $1 \cdot 10^{19}$  сшивок/г (1'); СКД исходный (2) и спищый до  $1 \cdot 10^{20}$  сшивок/г (2')

соответствовать максимальному значению  $G_R$ , получаемому в случае исходного СКД при больших дозах облучения 150—200  $Mrad$ . По-видимому, в случае исходного СКД, молекулы которого практически не имеют боковых групп, в начале радиолиза в системе гибнет некоторое количество возникающих радикалов, затем постепенно, по мере увеличения дозы образуются поперечные сшивки, которые оказывают стабилизирующее действие на радикалы. Последнее подтверждается радиолизом заструктурированного СКД. Если же облучается полимер, у которого в мономерных звеньях есть боковые группы, то предварительное структурирование от  $1,6 \cdot 10^{19}$  до  $1,2 \cdot 10^{20}$  (НК),  $2 \cdot 10^{20}$  (СКТВ-0,5),  $5 \cdot 10^{19}$  (СКЭП),  $7 \cdot 10^{19}$  (ЭПТ),  $9 \cdot 10^{19}$  (ХК-А);  $2 \cdot 10^{19}$  (СКФ типа «Вайтон») сшивок / г не влияет на характер накопления радикалов. Во всех указанных случаях величина  $G_R$  имеет постоянное значение в исследуемом интервале доз облучения.

Меньший радиационный выход радикалов в заструктурированном СКФ типа «Вайтон» (рисунок, б) по сравнению с исходным каучуком можно, вероятно, объяснить изменением молекулярного строения галоида

В случае СКФ типа «Вайтон» и СКД кривые накопления радикалов в заструктуренных (рисунок, б) и исходных образцах не совпадают. Из рисунка, б видно, что кривая накопления радикалов при радиолизе СКД не имеет начального линейного участка до дозы 150  $Mrad$ . Это представляется необычным, поскольку, как правило, кривые накопления радикалов имеют начальный линейный участок, а затем запределяются, что имеет место в случае НК, СКЭП и др. полимеров [1]. С увеличением дозы облучения значения  $G_R$  все время возрастают, например при 20  $Mrad$   $G_R = 0,16$ ; при 40—0,21; при 70—0,24; при 115—0,27; в интервале доз от 150 до 200  $Mrad$   $G_R$  достигает максимального значения, равного 0,30, причем зависимость имеет линейный характер. После этого кривая накопления отклоняется в сторону запределяния концентраций. Если СКД предварительным облучением сильно заструктуривать (концентрация сшивок  $\sim 10^{20}$ ,  $\text{g}^{-1}$ ), то в этом случае кривая накопления радикалов будет близка к обычному типу кривых накопления с начальным линейным участком. Значение  $G_R$  уже при дозах до 50  $Mrad$  будет составлять 0,30, т. е.

значение  $G_R$  уже при дозах до 50  $Mrad$  будет составлять 0,30, т. е.

углеводорода в процессе предварительного радиолиза ( $100 \text{ Mrad}$ ), в результате чего, как указывалось [3], в молекуле возникает заметная ненасыщенность, с которой связано уменьшение выхода радикалов.

Из приведенных данных видно, что процессы гибели радикалов при радиолизе в системах с замороженной подвижностью фрагментов обусловлены теми же структурными особенностями каучуков, как и в других случаях, исследованных в предыдущих работах [1, 2]. В этих работах важная роль в процессах гибели радикалов отводилась стабилизированным ионам.

Природа явлений частичной гибели радикалов при радиолизе СКД, как и в случае фотолиза или разогрева при температурах ниже  $T_c$  [1, 2], по-видимому, общая и обусловлена взаимодействиями радикалов R и ионов типа  $R^+$  и  $R^-$ , возникающих при захвате заряда радикалами [4]. Эти ионы выполняют роль подвижных частиц, способных мигрировать под действием поглощенной энергии излучения, которая преобразуется в энергию электронного возбуждения или частично деградирует в колебательную энергию.

### Выводы

В работе исследовалась кинетика накопления свободных радикалов, образующихся под действием  $\gamma$ -излучений  $\text{Co}^{60}$  при  $77^\circ\text{K}$  в различных по строению сырых (не спищих) и предварительно спищих с помощью излучения в каучуках.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
22 X 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Коэлов, А. Г. Евсеев, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., A11, 467, 1969; 8, 943, 1966; A9, 515, 1967.
2. Г. Ф. Новиков, В. Т. Коэлов, Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, Тезисы Совещания по радиационному модифицированию полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 80; Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1842; Химия высоких энергий, 4, 337, 1970.
3. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, изд-во «Химия», 1966.
4. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, серия химич., 1959, 369.

УДК 541.64:678.86

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ С ДИАЛЛИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ АЛКИЛФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

*И. Н. Файзуллин, Л. М. Лазарева, Э. М. Шагиахметов,  
Е. В. Кузнецов*

В развитие ранее начатых исследований по синтезу фосфорсодержащих полисульфонов [1–3] в настоящей работе изучено взаимодействие двуокиси серы с диаллиловыми эфирами алкилфосфоновых кислот (ЭАФК) следующего строения:  $\text{RPO}(\text{OCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)_n$ .

Указанные эфиры синтезированы реакцией аллилового спирта с соответствующим хлорангидридом в присутствии третичного амина по способу [2]. Очистку эфиров производили многократной перегонкой.

Характеристики ЭАФК приведены в табл. 1.

ЭАФК легко вступают в реакцию с двуокисью серы в условиях, описанных в [2], и образуют полисульфоны по схеме  $n\text{RPO}(\text{OCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2)_n + 2n\text{SO}_2 \rightarrow$  спищый полимер, где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{ClCH}_2, \text{ClCH}_2\text{CH}_2$ .