

углеводорода в процессе предварительного радиолиза (100 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 γ -излучений Co^{60} при 77°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 $\text{R} = \text{CH}_3, \text{ClCH}_2, \text{ClCH}_2\text{CH}_2$.

Таблица 1

Диаллиловые эфиры алкилфосфоновых кислот RP(OCH₂CH = CH₂)₂



R	T, кип., °C/мм	n_{D}^{20}	Содержание P, %		Вы- ход, %	Литературные данные			Лите- рату- ра
			вычис- лено	найдено		T, кип., °C/мм	n_{D}^{20}	выход	
CH ₃	100—102/ 11—12	1,4479	17,61	17,45 17,53 14,42	60	100—102/12	1,4479	86	[2]
CH ₂ Cl	128—130/12	1,4541	14,72	14,47 13,50	70	128—130/12	1,4541	76	[2]
CH ₂ CH ₂ Cl	102—104/0,1	1,4673	13,80	13,43	75	123/1—2	1,4622	61	[4]

Таблица 2

Полисульфоны диаллиловых эфиров алкилфосфоновых кислот

R в поли- сульфоне	T, разл., °C	Содержание P, %		Содержание S, %		Выход, %
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	125—130	10,40 9,91 9,70	10,69	21,50 21,21 17,76	21,05	95
CH ₂ Cl	152—154	9,60 8,22	9,16	17,63 18,68	19,91	83
CH ₂ CH ₂ Cl	150—152	8,64	8,79	18,41	18,15	96

Полученные полисульфоны представляют собой белые порошки, не растворимые во многих органических растворителях и плавящиеся с разложением.

Характеристики полученных полисульфонов приведены в табл. 2.

По данным элементарного анализа полисульфоны состоят из звеньев исходных мономеров в соотношении 1 : 2. В ИК-спектрах имеются интенсивные полосы поглощения, характерные для сульфогрупп (1300 cm^{-1}) и связи сера — углерод (665 cm^{-1}).

Специфичной особенностью реакции двуокиси серы с непредельными органическими соединениями является наличие так называемой «предельной температуры», выше которой образование полисульфонов не происходит [5].

Величина этой температуры обусловливается строением исходного непредельного органического соединения и мало зависит от условий реакции.

Аналогичные выводы были сделаны ранее [1] при изучении взаимодействия некоторых непредельных фосфорорганических соединений с двуокисью серы.

С этой точки зрения представляется интересным исследование влияния строения молекулы ЭАФК (ее алкильной части) на величину предельной температуры и на скорость образования полисульфонов.

Определение величины предельной температуры проводили графическим методом на основании данных весового анализа.

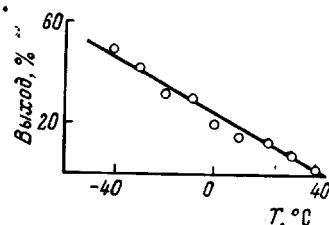
Отрезок, отсекаемый по оси абсцисс прямой зависимости выхода полисульфона от температуры, принимали за величину предельной температуры. В качестве примера на рис. 1 дан типичный случай такого определения.

ния. Найденные значения предельных температур приведены ниже.

R в полисульфоне	$-CH_3$	$-CH_2Cl$	$-CH_2CH_2Cl$
«Предельная температура», $^{\circ}C$	40—45	25—30	10—15

Приведенные данные наглядно свидетельствуют о влиянии строения исходного фосфороганического мономера на величину предельной температуры, которая уменьшается с увеличением длины цепи алкильной части ЭАФК: $CH_3 > CH_2Cl > CH_2CH_2Cl$.

Рис. 1. Зависимость выхода полисульфона диаллилметилфосфоната от температуры реакции. Продолжительность реакции 30 мин.



Реакция образования полисульфонов ЭАФК идет с большой скоростью и практически через 10—20 мин. достигается максимальный выход конечного продукта при заданной температуре. В качестве иллюстрации на рис. 2 приводятся типичные кривые зависимости выхода полисульфона от времени реакции при различных температурах. Следует отметить, что характер кривых зависимости выхода от времени при различных температурах не изменяется. По мере удаления температуры реакции от «предельной» увеличиваются выходы полисульфонов.

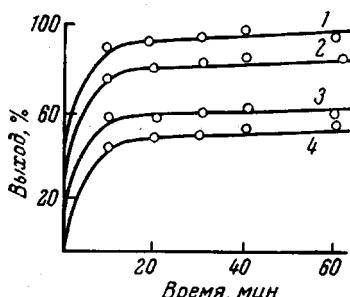


Рис. 2. Зависимость выхода полисульфона диаллилхлорэтилфосфоната от продолжительности реакции:

1 — 60 , 2 — -40 , 3 — -20 ,
4 — -10°

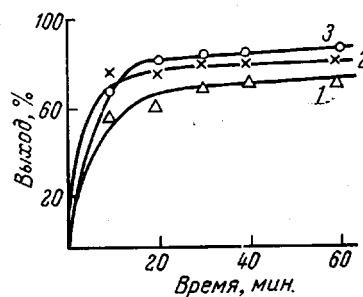


Рис. 3. Зависимость выхода полисульфона от продолжительности реакции при -40° :

1 — диаллилметилфосфонат, 2 — диаллилхлорметилфосфонат, 3 — диаллилхлорэтилфосфонат

С целью изучения влияния строения ЭАФК на скорость реакции была изучена зависимость выхода полисульфонов от продолжительности реакции при постоянной температуре и прочих равных условиях. Как видно из рис. 3, с увеличением молекулярного веса ЭАФК наблюдается тенденция к некоторому увеличению выхода полисульфона, особенно через 30 мин. после начала реакции.

Экспериментальная часть

Полисульфон ЭАФК. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, отводом для подачи двуокиси серы и капельной воронкой, вносят 200 мл толуола. Колбу помещают в криостат и пропускают двуокись серы до полного насыщения толуола. Через капельную воронку постепенно вводят охлажденную до температуры ре-

акции смесь 0,1 моля ЭАФК и 5% гидроперекиси изопропилбензола (от веса ЭАФК) в 100 мл толуола.

Наблюдается выделение обильного белого осадка, который после удаления избытка SO_2 отфильтровывают, промывают толуолом и сушат в вакууме до постоянного веса.

Выводы

1. Изучено влияние температуры реакции на скорость образования полисульфонов диаллиловых эфиров метил-, хлорметил- и хлорэтилфосфоновых кислот.

2. Показано, что величина «предельной температуры» зависит от строения исходных диаллиловых эфиров алкилфосфоновых кислот.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Файзуллин, Диссертация, 1966.
2. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, А. А. Гусев, Высокомолек. соед., 7, 1440, 1967.
3. Е. В. Кузнецов, И. Н. Файзуллин, Труды Казанского химико-технологического ин-та им. С. М. Кирова, 1967, № 36, 397.
4. Е. Л. Гефтер, Пласт. массы, 1961, № 11, 38.
5. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джениканс, П. Оквон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 548.75+548.33:678.664

КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ НЕКОТОРЫХ БЛОК-ПОЛИЭФИРУТАНОВ НА ОСНОВЕ ДВУХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМОРФНЫХ БЛОКОВ

В. И. Коваленко, Л. И. Маклаков, Г. Б. Голдобина

В работе рассматривается кристаллизация блок-полиэфируретанов (блок-ПЭУ), блоки которых представляют собой полиэфиры молекулярного веса ~ 2000 , причем каждый из них способен кристаллизоваться в двух различных модификациях.

В качестве основного метода исследования был выбран метод ИК-спектроскопии. Известно [1], что вид ИК-спектра кристаллического полимера в определенной степени зависит от способа упаковки макромолекул в кристаллите. Таким образом, ИК-спектр позволяет достаточно легко различать кристаллические модификации одного и того же полимера. При этом используется ряд полос, характерных для данного кристаллического состояния полимера. При исследовании использовали также рентгеновский метод, однако малое количество рефлексов, их взаимное наложение в некоторых случаях затрудняют анализ.

Таблица 1
Выбор температур кристаллизации
блок-ПЭУ

T_{kp} , °C	Кристалличность полиэфиров	
	$n\text{-ПФА}, T_{пл}$ 152°	ПЭА, $T_{пл}$ 52°
10	β-форма	β-форма
27	β-форма	$\alpha+\beta$ -форма
40	β-форма	α-форма
60	β-форма	Расплав
90	β-форма	Расплав
130	α-форма	Расплав

(ПЭА) $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}[\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n\text{H}$ [3]. Полиэфируретан на основе только блоков $n\text{-ПФА}$ ($n\text{-ПФАУ}$) был исследован ранее [2, 4]. Было показано, что упаковка цепей $n\text{-ПФАУ}$ в кристаллитах та же, что и в $n\text{-ПФА}$. Полиэтиленгликольадипат-

В качестве одного блока был взят поли-1,4-бис-(β-гидроксиэтокси)фениленадипат $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}[\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n\text{H}$ ($n\text{-ПФА}$) [2]; второй блок — полиэтиленгликольадипат