

протекает с такой же скоростью, как и в смесях с высокой концентрацией ДБТД. Возникающие в ходе реакции промежуточные продукты (бензо-тиазилмоно- и полисульфидные подвески) остаются сорбированными на поверхности, что увеличивает вероятность их взаимодействия друг с другом, а следовательно, и эффективность вулканизации полимера.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера и И. Светуна, изд-во «Химия», 1967.
2. А. А. Донцов, С. П. Новицкая, Г. К. Скотникова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., А 11, 2459, 1969.
3. А. А. Донцов, Е. А. Шевченко, С. П. Новицкая, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 1748, 2015, 1964.
4. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Высокомолек. соед., 3, 1746, 1961.
5. А. А. Донцов, А. В. Никаноренкова, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 2023, 1964.
6. J. Aegbacht, Industr. and Engng Chem., 45, 1526, 1953.
7. Д. Г. Киррье, Н. М. Эмануэль, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1969, стр. 194.
8. Е. Н. Кавуц, Диссертация, 1969.
9. А. А. Донцов, В. Э. Михлин, Л. И. Савельева, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 818, 1969.
10. K. A. Jensen, Z. anorgan und allgem. Chem., 252, 227, 1944.
11. L. Ratner, C. G. Moore, M. Porter, B. Saville, The Chemistry and Physics of Rubber-line Substances, London, 1963, p. 532.
12. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед. 3, 310, 1961.

УДК 678.13

О СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРОВ 1,3-ДИЕНФОСФОНАТОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*К. А. Макаров, Л. Н. Машляковский, С. Д. Шенков,
А. Ф. Николаев, И. С. Охрименко*

Ранее нами было показано, что переход от винильных фосфорсодержащих мономеров к их диеновым аналогам приводит к значительному увеличению сополимеризационной способности последних [1]. В данном сообщении приводятся результаты сополимеризации производных 1,3-диен-фосфоновых кислот со стиролом и метилметакрилатом, а также данные о строении и свойствах полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Производные 1,3-диенфосфоновых кислот получали из соответствующих дихлорангидридов [2] по известным методикам реакцией с абсолютным метанолом, этанолом и изопропиловым спиртом. Константы полученных фосфонатов совпадали с описанными в литературе [3].

Стирол (Ст) и метилметакрилат (ММА) очищали обычным способом. Сополимеризацию проводили в блоке и растворителе (этилбензол) в стеклянных ампулах в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (0,5% от суммарной загрузки мономеров) при $75 \pm 0,1^\circ$ в атмосфере аргона.

Сополимеры очищали перекристаллизацией из растворов в ароматических и хлорированных углеводородах в спирт и эфир и сушили при 40° в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементарного анализа. Содержание Р определяли колориметрически.

Обсуждение результатов

Как известно, различные 1-замещенные алкадиены с электронодонорными или акцепторными заместителями в условиях радикальной полимеризации образуют полимеры преимущественно 1,4-строения [4, 5].

Изучение ИК-спектров сополимеров, полученных на основе производных 1,3-диенфосфоновых кислот наряду с данными каталитического гид-

Рис. 1. ИК-спектры мономеров и полимеров:
1 — ММБФ, 2 — диэтилбутадиен-1,3-фосфонат, 3 — диэтилбутадиен-1-фосфонат, 4 — ММБФ — Ст, 5 — ЭМБФ — ММА

Рис. 2. Дериватограммы полимеров:
а — сополимер ЭМБФ — Ст, б — полистирол, в — сополимер ЭМБФ — ММА, г — полиметилметакрилат, ДТА — изменение теплосодержания; ТГ — изменение веса; ДТГ — скорость изменения веса

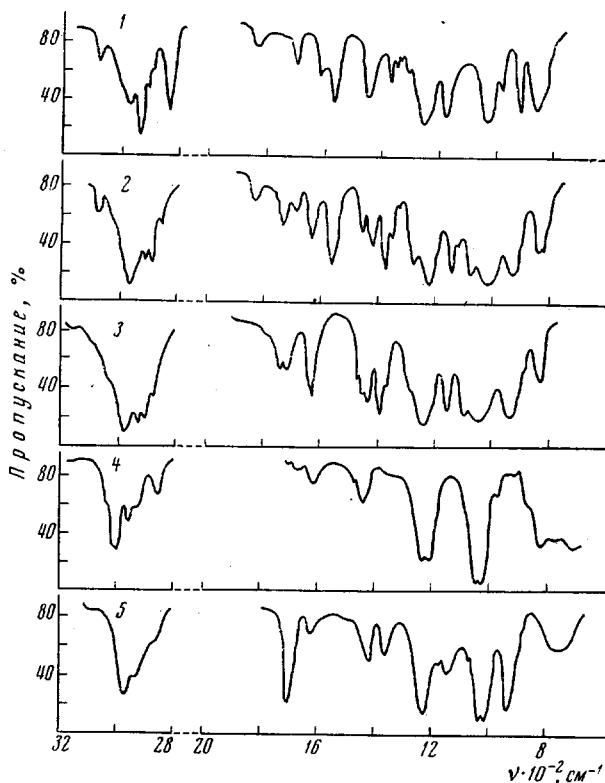


Рис. 1.

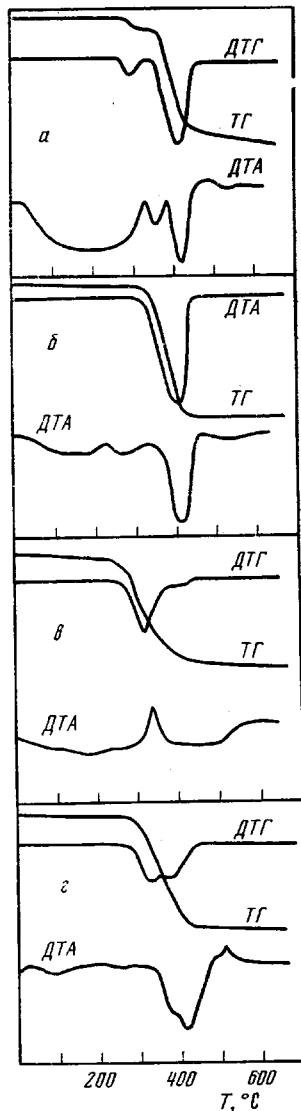


Рис. 2.

рирования исходных мономеров, позволяет сделать вывод, что наличие объемистой фосфонистой группировки на конце конъюгированной системы кратных связей обуславливает вступление фосфорсодержащего мономера в сополимер главным образом в положение 3,4.

Действительно, в ИК-спектрах исходных эфиров изопренфосфоновой и бутадиенфосфоновой кислот (рис. 1, спектры 1, 2) наблюдаются две интенсивные полосы в области 1576—1585 и 1630—1639 cm^{-1} , соответствую-

щие асимметричным и симметричным валентным колебаниям трансонаидных связей $C=C-C=C$ [6], и полосы 3087—3100 и 925 cm^{-1} валентных и соответственно внеплоскостных деформационных колебаний $C-H$ конечной метиленовой группы.

В спектре же сополимеров диалкиловых эфиров 2-метилбутадиен-1,3-фосфоновой кислоты (рис. 1, спектры 4, 5) отсутствуют полосы 3087—3100 и 925 cm^{-1} , а также 1576—1585 cm^{-1} . Поглощение в области 1621 cm^{-1}

**Условия полимеризации и состав сополимеров производных 1,3-диенфосфоновых кислот с Ст и ММА
(75°, мольное соотношение 1 : 1)**

Исходные мономеры		Выход полимера, %	Время, часы	Состав сополимера на начальных стадиях (конверсии 5—10%), мол. %		Характеристика полимера
M_1^*	M_2			m_1	m_2	
ЭМБФ	—	100	6,4	100	—	Твердый прозрачный каучукоподобный продукт
ЭМБФ	ММА	100	27	63,4	36,6	Белый порошок
МБФ	Ст	100	8,2	62,3	37,7	Белый кристаллический порошок
ХМБФ	Ст	100	2	65,1	34,9	Светло-желтый порошок
ФМБФ	Ст	100	2,1	64,2	35,8	Светло-желтый порошок
ХМБФ	ММА	100	2,4	68,4	31,6	Слегка окрашенный твердый полимер
ФМБФ	ММА	100	2	72,6	27,4	Слегка окрашенный порошкообразный продукт
ИМБФ	Ст	100	9,4	52,5	47,5	Белый порошок

* Производные 2-метилбутадиен-1,3-фосфоновой кислоты; ХМБФ — дихлорангидрид; ФМБФ — дифторангидрид; ИМБФ — дигизопропиловый эфир; МБФ — диметиловый эфир бутадиен-1,3-фосфоновой кислоты.

связано с присутствием в структуре полимера фосфорсодержащих звеньев с оставшейся этиленовой связью у атома фосфора. Это следует из сравнения с аналогичными изменениями, наблюдавшимися в ИК-спектрах мономеров (рис. 1, спектр 3), в случае катализитического присоединения 1 моля водорода в положение 3,4 с сохранением α,β -этиленовой связи [7].

Сополимер диметил-2-метилбутадиен-1,3-фосфоната (ММБФ) с Ст (рис. 1, спектр 4) характеризуется также интенсивными полосами 1240 cm^{-1} ($P=O$) и $1033-1058\text{ cm}^{-1}$ ($P-O-C$), что указывает на присутствие фосфорсодержащих звеньев в сополимере, а также полосой 3002 cm^{-1} (CH -колебания бензольного кольца). В спектре сополимера диэтилового эфира 2-метилбутадиен-1,3-фосфоновой кислоты (ЭМБФ) с ММА (рис. 1, спектр 5) присутствует, кроме того, интенсивная полоса 1723 cm^{-1} карбонильной группы.

Как видно из данных по сополимеризации 1,3-диенфосфонатов с Ст и ММА (таблица), независимо от характера заместителя в фосфоновой группировке все сополимеры в значительной мере обогащены фосфорсодержащим мономером ($m_1 = 50-70\%$). Причем содержание фосфонатных звеньев в цепи сополимера максимальное в начале процесса полимеризации с увеличением степени конверсии уменьшается.

Полученные полимеры представляют собой твердые каучукоподобные и более жесткие продукты, прозрачные и светопроницаемые. Они растворяются во многих органических растворителях и плавятся при более низких температурах, чем полистирол и соответственно полиметилметакрилат. Введение фосфонатных звеньев в цепь полистирола и полиметилметакрилата заметно повышает их огнестойкость, причем полимеры, содержащие в структуре фосфор и галоген одновременно (сополимеры с ХМБФ и ФМБФ) практически не горят.

Известно, что огнестойкие свойства фосфорсодержащих полимеров определяются не только содержанием фосфора, но и строением исходных мономеров и полимеров, а также их термостабильностью. Поэтому представляло интерес проследить за изменением термостойкости полистирола и полиметилметакрилата в зависимости от содержания фосфора в сополимере. Термоокислительную деструкцию образцов сополимеров изучали на воздухе на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи, на вески образцов 300—500 мг, скорость подъема температуры 5,8 град/мин (рис. 2). Видно, что с увеличением содержания фосфонатных звеньев в сополимере Ст — ЭМБФ (рис. 3, а) наблюдается некоторое понижение термостабильности образцов в начальный период деструкции при 330°. После уменьшения веса образца на 10 и соответственно на 20% от первоначального, тем в большей степени, чем больше содержание фосфора в сополимере, скорость деструкции понижается. Аналогичная картина наблюдается и для сополимеров ММА — ЭМБФ (рис. 3, б). На кривых ДТГ сополимеров Ст — ЭМБФ (рис. 2, а) наблюдаются два пика с температурой в максимуме соответственно 305 и 420°, в то время как у чистого полистирола имеется один пик с T_{\max} 405°. Начало деструкции фосфорсодержащих сополимеров при более низкой температуре, чем полистирола, по-видимому, объясняется первоначальным разложением диэтилфосфонатной группировки с образованием межмолекулярных ангидридных связей, которые после достаточного накопления способствуют некоторому повышению термостабильности продукта. В случае сополимеров с ММА на кривых ДТГ (рис. 2, б) наблюдается только один пик, видимо, обусловленный тем, что T_{\max} чистого ПММА лежит именно в этой области 310° (рис. 2, г).

Рис. 3. Термогравиметрические кривые полимеров:
а : 1 — полистирол, 2 — сополимер ЭМБФ : Ст = 2 : 8, 3 — сополимер ЭМБФ : Ст = 5 : 5; б : 1 — полиметилметакрилат, 2 — сополимер ЭМБФ : ММА = 3 : 7, 3 — сополимер ЭМБФ : ММА = 5 : 5

Общим для обоих видов сополимеров является то, что процессы, начинающиеся при 310°, характеризуются высокой экзотермичностью. Как видно из кривых ДТА (рис. 2, в, г), этот эффект перекрывает эндотермический пик, наблюдавшийся при деструкции чистого ПММА.

Выводы

- Показано, что при радикальной полимеризации производных 1,3-диенфосфоновых кислот и их сополимеризации в блоке со стиролом и метилметакрилатом образуются полимеры строения 3,4.

- Термографическое изучение образцов показало, что увеличение содержания фосфонатных звеньев в сополимерах сопровождается небольшим уменьшением их термостабильности в начальный период деструкции и значительным замедлением скорости деструкции в конце процесса.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
20 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, Т. К. Соловьева, Высоко-молек. соед., Б11, 712, 1969.
 2. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. органич. химии, 35, 1577, 1965.
 3. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, И. С. Охрименко, Сб. Химия органических соединений фосфора, изд-во «Наука», 1967, стр. 238.
 4. К. Мигата, А. Тегада, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2989, 1966.
 5. Н. Могаветз, У. Рубин, J. Polymer Sci., 57, 687, 1962.
 6. Р. Р. Шагидуллин, А. В. Чернова, Э. А. Ишмаева, А. Н. Пудовик, Докл. АН СССР, 173, 135, 1967.
 7. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, Ж. органич. химии, 37, 1307, 1967.
-

УДК 537.531 : 539.107

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТОКА В ПОЛИМЕРАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ РАДИОЛИЗУ

В. П. Сичкаръ, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов

Известно, что термостимулированный ток (ТСТ) в неорганических полупроводниках и диэлектриках [1] характеризует природу захватывающих центров, а также их распределение по энергии. Установлено, что полимерные материалы, предварительно подвергнутые γ -облучению Co^{60} при низкой температуре, имеют значительный по величине термостимулированный ток, причем кривые ТСТ имеют максимумы [2]. Изучение природы этих максимумов, а также влияния УФ-облучения на термостимулированный ток, позволяет сделать определенные выводы о природе захватывающих центров (ловушек) в полимерах и их распределении по энергии.

Нами были исследованы кривые ТСТ для полимерных пленок ($d = 25-30 \text{ мк}$) полиэтилена высокого давления (ПЭВД), политетрафторэтилена (ПТФЭ), поликарбоната (ПК), предварительно подвергнутых γ -облучению Co^{60} при низкой температуре ($\sim 130^\circ \text{ К}$). Доза облучения составляла 0,45 $M\text{рад}$, скорость нагревания при снятии кривой ТСТ была постоянной и составляла 0,9–1,2 град/мин. Для всех исследованных материалов кривые ТСТ снимали как для откаченного образца, так и для образца с повышенным содержанием растворенного кислорода. В работе [3] было показано, что на кривых ТСТ образцов ПЭВД, имеющих повышенное содержание растворенного O_2 , наблюдается хорошо выраженный дополнительный максимум.

Аналогичные исследования, проведенные на образцах ПТФЭ и ПК, показывают, что кривые ТСТ для этих материалов также имеют аналогичный дополнительный максимум. Мы определили температуры этих максимумов T_{\max} с точностью $\pm 3^\circ \text{К}$, а также кажущуюся энергию активации освобождения носителей тока из ловушек, обусловливающих эти максимумы E , приведенные ниже.

Материал	ПЭВД	ПТФЭ	ПК
T_{\max} , $^\circ\text{К}$	182	176	179
E , эв	0,25	0,24	0,22

(абсолютная погрешность определения E составляла $\pm (0,05-0,07)$ эв).