

где  $\Pi$  — концентрация *n*-ДНБ, а в качестве начальных условий выбрано  $t = 0$ ,  $\Pi = \Pi_0$ ,  $R = 0$  и  $n_c = 0$ . Решение уравнений (6) приводит к выражению

$$\frac{\Pi_0 z - n_c}{\Pi_0(1-z)} = z, \quad (7)$$

где

$$z = R + n_c/\Pi_0$$

Расчетные результаты изменения максимальной концентрации радикалов во времени, сделанные на основании уравнений (7), в сравнении с экспериментом показаны на рис. 3. Между расчетом и экспериментом наблюдается качественное согласование как по характеру зависимости, так и времени достижения  $[R]^{\max}$ , что свидетельствует о пригодности схемы (2) для описания процесса вулканизации. Абсолютное значение расчетных и экспериментальных концентраций радикалов отличается в пределах одного порядка, что с учетом принятых допущений и точности эксперимента можно считать удовлетворительным. Попытка описать процесс вулканизации через рекомбинацию двух радикалов (1) привела к отрицательному результату.

Поступила в редакцию  
10 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вулканизация эластомеров, под. ред. Г. Аллигер, И. Сьетун, «Химия», 1967, гл. 17.
2. В. Гофман, Вулканизация и вулканизующие агенты, «Химия», 1968, гл. 12.
3. Э. Л. Жужгов, Н. В. Струнина, В. Ф. Комаров, С. Ф. Зорик, Ю. Д. Цветков, Кинетика и катализ, 13, 1405, 1972.
4. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1950.
5. J. Pannel, Molec. Phys., 7, 317, 1964.
6. E. C. Jansen, B. J. Bluckburn, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4481, 1969.
7. C. Lagercrantz, Forsch. Nature, 218, 1247, 1968.
8. H. Lemaire, R. Ramasseul, A. Rassat, Molec. Phys., 8, 557, 1964.
9. S. Tarabe, R. Konaka, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5655, 1969.
10. E. G. Jansen, J. L. Gerlock, Nature, 22, 867, 1969.
11. A. B. Sullivan, J. Organ. Chem., 31, 2811, 1966.
12. Л. П. Толстоган, Т. В. Ассонова, А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., Б14, 62, 1972.

УДК 541.64 : 547.241

#### ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛЦИННАМАТА ДИОРГАНОФОСФИТАМИ

**Н. С. Бондарева, Ю. Г. Сантурян, Е. Н. Ростовский**

Реакция присоединения неполных эфиров фосфористой кислоты к различным мономерным непредельным соединениям была открыта Пудовиком в конце сороковых годов, и в дальнейшем изучена Арбузовым и Пудовиком с сотр. [1]. Ими было осуществлено взаимодействие диалкил- и диарилфосфитов с электрофильтальными соединениями в присутствии щелочных катализаторов и с соединениями нуклеофильтального характера в присутствии инициаторов свободно-радикального типа. В дальнейшем эта реакция была распространена на полимеры, в основном каучуки и волокна [2—5]. В радикальных процессах диалкилфосфористые кислоты спо-

собны к отрыву фосфонового водорода от мономерной формы фосфита в присутствии свободных радикалов [6]. Образовавшийся фосфоновый радикал затем инициирует реакцию фосфорилирования.

Настоящее сообщение посвящено изучению возможности получения фосфорсодержащих полимеров путем взаимодействия диорганофосфитов (ДОФ) с полимерным соединением, содержащим углерод-углеродные кратные связи. Известно, что введение фосфора в полимер придает макромолекулам самогасящие свойства [7].

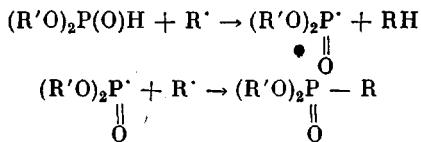
В качестве объекта исследования был взят поливинилциннамат (ПВЦ), растворителем служил сухой толуол. Инициаторы: перекиси бензоила (ПБ), трет. бутила (ПТБ), дикумила (ПДК), циклогексиловый эфир пероксида карбоната (ШПК) и ДАК-

Диметиловый (ДМФ) и диэтиловый эфиры (ДЭФ) фосфористой кислоты [8] получали взаимодействием соответствующих спиртов с треххлористым фосфором в отсутствие оснований; дифенилfosфит (ДФФ) [9] — омылением трифенилового эфира фосфористой кислоты эквимольным количеством воды.

Синтез хлорангидрида коричной кислоты осуществляли действием хлористого тионила на коричную кислоту [10]. ПВЦ получали этерификацией ПВС хлорангидридом коричной кислоты при межфазной конденсации по модифицированному методу Шоттен-Баумана [11]. Реакция проходила на границе раздела фаз в системе, включающей гидрофобный и гидрофильный растворители (бензол и метилэтилкетон соответственно) и водный раствор KOH. Мольное соотношение звено ПВС : хлорангидрид : KOH составляло 1 : 1 : 4. Синтез проводили при 0° в течение 1,5 час. Полученный продукт после выделения осаждением в этиловый спирт очищали трехкратным пересаждением из раствора в диоксане водой, и после высушивания в вакууме полимер был подвергнут элементному и функциональному анализу путем омыления и гидрирования, а также охарактеризован ИК-спектроскопически. Выход ПВЦ составил 70%, степень замещения по омылению 95—96%, ненасыщенность 100% (в расчете на введенные коричные группы,  $[\eta]$  (хлороформ, 20°) — 0,60 дL/g. Найдено, %: C 75,0; H 5,9.  $C_{11}H_{10}O_2$ . Вычислено, %: C, 75,8; H, 5,7. Температура стеклования, определенная по термомеханической кривой); ~90°.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре DS-301. Образцы полимеров готовили в виде таблеток КBr. Были обнаружены полосы валентных колебаний  $C=O$ , сопряженных со связями  $C=C$  ( $1710, \text{cm}^{-1}$ ),  $C=C$  ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ), группа полос в интервале  $800-680 \text{ cm}^{-1}$ , характерных для монозамещенных бензольных ядер.

Фосфорилирование проводили путем многочасового (60—70 час.) нагревания 10%-ного раствора ПВЦ с небольшим избытком диорганофосфитов (10—15%) в атмосфере инертного газа в присутствии радикального инициатора при температуре распада последнего. Инициатор вводили в количестве 1% от веса полимера, так как известно [12], что с увеличением количества радикалов в реакционной смеси присоединение дистиллфосфита по двойным связям уменьшается, по-видимому, вследствие образования устойчивых продуктов рекомбинации по схеме



По окончании реакции продукт присоединения очищали двукратным пересаживанием полимера из хлороформа эфиrom с последующей сушкой в вакууме при 20°. В случае нерастворимых образцов фосфорсодержащей ПВЦ отмывали от ДОФ ацетоном в аппарате Сокслета.

Природа инициаторов влияет на структуру полученных полимеров. В случае перекисных соединений наблюдалось структурирование, тогда как в присутствии ДАК макромолекулы с фосфорными фрагментами в цепи оставались линейными. В отсутствие радикальных инициаторов фосфорилирование ПВЦ не наблюдалось.

Линейный полимер был растворим в бензоле, толуоле, диоксане, хлороформе и не растворялся в серном и петролейном эфирах, метиловом, этиловом спиртах и воде. Полноту реакции фосфорилирования определяли по содержанию фосфора.

ИК-спектральное изучение фосфорилированного ПВЦ показало увеличение интенсивности полос поглощения 1260, 1070, 975  $\text{cm}^{-1}$  за счет вклада колебаний  $\nu_{\text{P=O}}$  и  $\nu_{\text{P-O}}$ . Уменьшение интенсивности полосы 1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) и появление вышеуказанных максимумов подтверждает

предположение о том, что присоединение фосфитов к полимерному винилциннамату протекало за счет раскрытия углерод-углеродных двойных связей.

Повышение температуры реакции до 120° увеличивало эффективность фосфорилирования; с наибольшей скоростью ДЭФ реагировал с макромолекулами винилциннамата при 120° (инициатор — перекись дикумила) (рис. 1). Однако конечный продукт реакции терял растворимость в органических растворителях.

Кинетика реакции зависела от природы заместителей исходных фосфитов (рис. 2). С наибольшей скоростью взаимодействовал ДФФ, с наименьшей — ДЭФ; ДМФ занимал промежуточное положение.

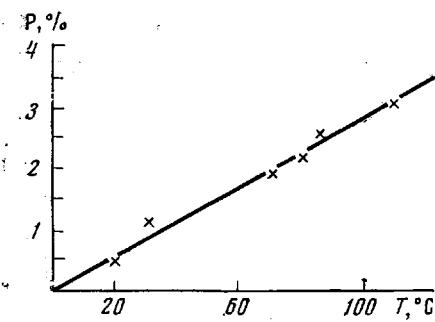


Рис. 1. Зависимость содержания фосфора в ПВЦ от температуры реакции, фосфит — ДЭФ, инициатор — ПДК

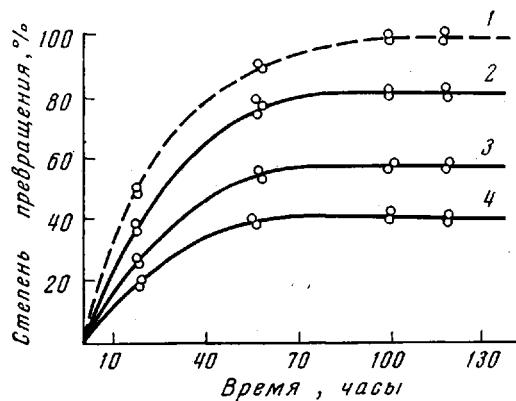


Рис. 2. Влияние природы заместителей в дигранофосфитах на фосфорилирование этилциннамата (1) и ПВЦ (2—4) в присутствии ДАК: 1, 2 — ДФФ, 3 — ДМФ, 4 — ДЭФ

Следует отметить, что присоединение ДФФ к модельному мономерному соединению — этилциннамату проходило со 100%-ной конверсией, а в случае полимера увеличение времени синтеза и концентрации фосфитов не повышало содержания фосфоновых групп.

Введение фосфоновых групп пластифицировало ПВЦ, вызывая уменьшение температуры размягчения на 40—65°, увеличивало характеристическую вязкость (при фосфорилировании ДФФ получен полимер с  $[\eta] = 1,18 \text{ дL/g}$  (хлороформ, 20°)), придавало полимерам самогасящие свойства (они не поддерживают горение в пламени горелки).

Таким образом, процесс фосфорилирования ПВЦ ДОФ приводит к образованию линейного продукта присоединения или трехмерного полимера, который является результатом межмолекулярной рекомбинации полимерных радикалов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 I 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, Реакции и методы исследования органических соединений, книга 19, «Химия», 1968, стр. 30.
2. П. М. Завалин, М. А. Соколовский, Р. С. Тонишева, Ж. прикл. химии, 37, 929, 1964.
3. В. В. Версеньев, П. А. Кирничников, Л. В. Игашкина, Труды Казанского химико-технол. ин-та, 36, 435, 1967.
4. З. А. Розовик, М. А. Тюзанова, Г. А. Габриэлян, Н. Ф. Коннова, Химич. волокна, 1966, № 3, 27.
5. З. В. Борисенко, В. И. Грачев, Е. С. Роскин, И. В. Клименко. Труды ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971, № 13, 163.
6. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Ж. общ. химии, 29, 3342, 1959.

7. Н. С. Бондарева, Диссертация, 1971.
8. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Реакции и методы исследования органических соединений, книга 19, «Химия», 1964, стр. 307.
9. А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 804.
10. Препаративная органическая химия, под ред. В. В. Шпанова и В. С. Володиной, Госхимиздат, 1959, стр. 429.
11. M. Tsuda, пат. США 3329664, 1971.
12. А. А. Бучаченко, Е. И. Сдобнов, С. Р. Рафиков, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1118.

УДК 541.64 : 547.458.81 : 536.6 : 539.3

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИАЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК В КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ НЕСОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ

*В. Г. Тимофеева, Л. М. Марченко, П. В. Козлов*

Известно [1, 2], что пластификация полимеров приводит обычно к уменьшению модуля упругости и прочностных характеристик полимерного материала и увеличению его эластичности. Одновременно с этим пластификация смещает температуры переходов полимера из одного физического состояния в другое в сторону более низких температур.

Открытие структурной (межпачечной) пластификации [3] определило необходимость изучения физико-механических свойств полимеров, пластифицированных по этому типу пластификации, т. е. при введении в полимер ограниченно совмещающихся или вовсе не совмещающихся с ним пластификаторов.

Однако таким исследованиям уделено недостаточно внимания для всех трех физических состояний полимера. Наиболее изучено влияние структурной пластификации на изменение температур переходов жесткоцепных полимеров [4]. Исследовано влияние структурной пластификации на реологические свойства расплавов полимеров [5, 6] и на повышение износостойчивости резин [7]. Обзор работ в области структурной пластификации с некоторыми выводами по этому типу модификации свойств полимеров приведен в работе [8].

Цель данного исследования — сравнительное изучение механических свойств пластифицированных с помощью молекулярной и структурной пластификации [9] триацетатцеллюлозных (ТАЦ) пленок для выявления особенностей их механических свойств в концентрационных областях несовместимости компонентов системы.

ТАЦ-пленки формировали из раствора ТАЦ в смеси метиленхлорида и метанола (9 : 1 по объему) с добавками пластификаторов 0,05—40% от веса ТАЦ. В качестве пластификаторов были использованы: 1-нитро-2-метил-2-пропанол-(НМП), трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), трифенилфосфат (ТФФ) и бутилстеарат (БС). ТАЦ содержал 60,5% связанный уксусной кислоты.

Механические свойства пленок определяли на динамометре типа Шоппер, на фальцере и маятниковом копре. Термомеханические характеристики получали с помощью весов Каргина при нагрузке 160 г/мм<sup>2</sup> в широком интервале температур. Для этого прессовали таблетки диаметром 10 мм и высотой 3 мм под давлением 50 кГ/см<sup>2</sup> и при температуре, близкой к температуре стеклования  $T_c$  образца.

На рис. 1 представлена зависимость  $T_c$  триацетата целлюлозы от концентрации пластификатора. Если принять, как это было показано одним из нас [10], что нарушение прямолинейности в зависимости  $T_c$  от