

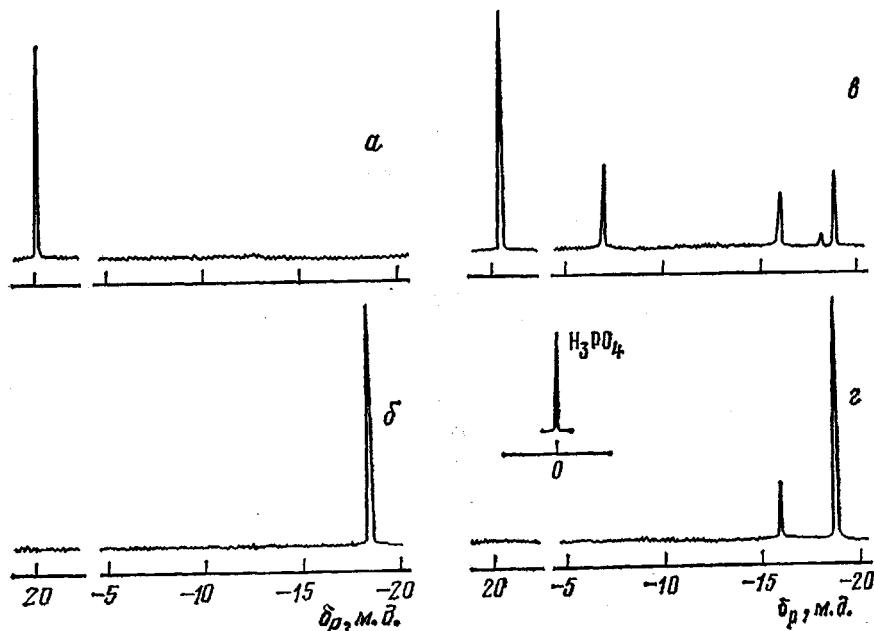
УДК 541.64 : 547.241

ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСШИХ ЦИКЛОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОФОСФАЗЕНА

*Киреев В. В., Сулковски В., Митропольская Г. И.,
Биттирова Ф. А.*

При исследовании процесса получения полидихлорфосфазена (ПХФ) блочной термической полимеризацией гексахлорциклофосфазена (ГХФ) с неполной конверсией рядом авторов было отмечено, что выделяемый после прекращения процесса возвратный ГХФ подвергается последующей полимеризации со значительно большей скоростью [1].

Ранее было установлено, что добавление к ГХФ некоторого количества высших хлорциклофосфазенов (ВХЦФ) приводит к увеличению скорости его полимеризации [2, 3], при этом на начальных стадиях процесса наблюдали изменение относительного содержания ВХЦФ в реакционной смеси [3–5]. Наличие в возвратном ГХФ примесей ВХЦФ, образовавшихся при его первичной полимеризации, может быть одной из причин повышения скорости повторной полимеризации ГХФ.



ЯМР-³¹P-спектры: *a* – исходный ГХФ, *b* – полидихлорфосфазен, полученный полимеризацией ГХФ до конверсии 40–60% и освобожденный от хлорциклофосфазенов, *δ* – смесь хлорциклофосфазенов, выделенных после экстракции полимеризационной смеси кипящим гексаном, *ε* – то же после полной возгонки ГХФ и тетрамера

Второй возможной причиной ускорения полимеризации возвратного ГХФ могут явиться содержащиеся в нем примеси фосфорильных фосфатных соединений, образовавшихся при полимеризации вследствие побочных гидролитических реакций. Это предположение согласуется с ускоряющим влиянием на процесс полимеризации ГХФ небольших количеств воды [6] и полифосфорной кислоты [7].

Нами проведено ЯМР-³¹P-спектроскопическое исследование ГХФ, выделенного экстракцией гексаном из реакционной смеси после его полимеризации в вакуумированных стеклянных ампулах при 250° до конверсии 40–60%.

Анализ возвратного ГХФ по данным ЯМР-³¹P-спектроскопии

Хлорциклофосфазен $(\text{PNCI}_2)_n$ с n	δ_{P} , м. д.	Содержание гомологов в возвратном ГХФ, %
3	19,57	65–70
4	-6,95	8–12
5	-17,65	0–3
6	-16,08	5–10
≥ 7	-18,76	7–15

Как следует из рисунка и данных таблицы, полученный экстракцией смеси после полимеризации остаток содержит только 65–70% ГХФ, остальное – смесь высших циклических гомологов, которые полностью отсутствовали в исходном ГХФ (рисунок). Следовательно, в процессе блочной термической полимеризации чистого ГХФ происходит образование ВХЦФ, наличие которых в возвратном ГХФ и является причиной повышенной способности последнего к термической полимеризации. Очевидно, что высшие циклические гомологи образуются в полимеризационной смеси по механизму расширения циклов, предложенному в работе [4] и включающему аномальное взаимодействие растущего катиона азофосфония с циклом; в результате этого взаимодействия в цикл «встраивается» концевой фрагмент макрокатиона, а последний укорачивается на одно звено —P=N— .

Большая активность возвратного ГХФ по сравнению со специально приготовленными смесями ГХФ и высших хлорциклофосфазенов [3] может быть обусловлена тем, что в возвратном после полимеризации ГХФ содержится полный набор гомологов ВХЦФ в оптимальном соотношении [4].

Однако появление в составе полимеризуемого ГХФ высших хлорциклофосфазенов обусловлено степенью очистки исходного ГХФ. При полимеризации ГХФ, очищенного повторной сублимацией и еще одной перекристаллизацией с добавкой окиси алюминия, образования заметных количеств ВХЦФ не наблюдали [4], а еще более тщательно очищенный ГХФ в отсутствие следов кислорода до 300° полимеризуется очень медленно [8].

Исходный ГХФ получали известным методом [9] и очищали путем двухкратной вгонки при 80° и давлении 133 Па. Получали соединение с $T_{\text{пл}}=113,5^\circ$, характеризующееся синглетом на ЯМР-³¹P-спектре при 19,9 м.д.

Полимеризацию ГХФ проводили в стеклянных ампулах, предварительно обработанных в течение суток хромовой смесью, тщательно вымытых водой и высушенных при 120°.

Заполненные требуемым количеством ГХФ ампулы после вакуумирования при 0,133 Па в течение 40 мин запаивали под вакуумом. Полимеризацию осуществляли при 250° до резкого повышения вязкости реакционной смеси (20–40 ч, конверсия 40–60%). По окончании полимеризации ампулы вынимали, охлаждали и содержимое растворяли в бензole. Раствор отделяли от нерастворившегося полимера дегидратацией, далее из раствора высаждали ПХФ петролейным эфиром с т. кип.

40–70°. От раствора отгоняли бензол и петролейный эфир, получая непрореагировавший ГХФ, который далее высушивали в вакууме, определяли состав методом ЯМР-³¹Р-спектроскопии и подвергали полимеризации в чистом виде и в смеси с исходным ГХФ.

Состав смеси возвратного ГХФ определяли методом ЯМР-³¹Р-спектроскопии. ЯМР-³¹Р-спектры были сняты на приборе «Bruker HX-90», рабочая частота 36,43 МГц для растворов в бензоле с использованием 85%-ной фосфорной кислоты в качестве внешнего эталона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олкок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976, 563 с.
2. Киреев В. В., Митропольская Г. И. А. с. 697529 (СССР). Опубл. в Б. И. 1979, № 42.
3. Митропольская Г. И. Диссертация на соискание уч. ст. канд. химич. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1979, 136 с.
4. Киреев В. В., Коршак В. В., Митропольская Г. И., Сулковски В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 24, № 1, с. 100.
5. Allen G., Lewis C. J., Todd S. M. Polymer, 1970, v. 11, № 1, p. 31.
6. Allcock H. R., Gardner J. E., Smeltz K. M. Macromolecules, 1975, v. 8, № 1, p. 36.
7. Reynard K. A., Gerber A. H. Pat. 4139598 / (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1976, v. 76, 69799.
8. Colclough R. O., Gee G. J. Polymer Sci., 1968, v. 16, № 11, p. 3639.
9. Живухин С. М., Киреев В. В., Попилин В. П., Колесников Г. С. Ж. неорганич. хими, 1970, т. 15, № 5, с. 1229.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт полимеров Польской АН, Забже

Поступила в редакцию
3.XI.1980

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕД НА СТОЙКОСТЬ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ К ДЕЙСТВИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Баринов В. Ю.

Эксплуатация изделий из полимерных материалов происходит, как правило, при совместном действии механических нагрузок и активных сред. В процессе растяжения полимеров в жидкой среде величина напряжения меньше, чем после такой же деформации на воздухе [1]. Известно, что степень уменьшения растягивающего напряжения пропорциональна содержанию в полимере сорбированной жидкости [2]. Однако количественное описание влияния степени набухания на напряжение в образце при вытяжке отсутствует.

Настоящая работа посвящена изучению влияния объемного содержания физически активной жидкости на стойкость кристаллизующихся полимеров к действию механических нагрузок при растяжении до малых относительных деформаций.

В качестве объектов исследования использовали кристаллизующиеся полимеры: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и ПП. Образцы получали при формировании из расплава. Степень кристалличности χ ПЭ и ПП определяли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20 по методике, описанной в работе [3]. Для исследуемых образцов получены следующие значения χ : 0,29 (ПЭНП), 0,60 (ПЭВП), 0,65 (ПП). В работе использовали физически активные к исследуемым полимерам полярные и неполярные среды: ацетон, хлороформ, диоксан, дихлорэтан, бензол, четыреххлористый углерод. Низкомолекулярные вещества выбраны таким образом, чтобы равновесные значения степени набухания полимеров в них значительно отличались. Перед проведением механических испытаний образцы выдер-