

# ОБ АКТИВНОСТИ ХЛОРАНГИДРИДА 2-МЕТИЛБУТАДИЕН-1,3-ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО СТИРОЛОМ

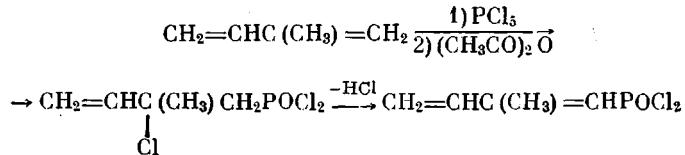
*Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, Т. К. Соловьева*

1,3-Диеновые фосфиновые кислоты и их производные в данном аспекте не изучались. Вместе с тем исследование полимеризации и сополимеризации и фосфорсодержащих мономеров с сопряженными кратными связями представляет значительный интерес с точки зрения модификации полимеров и создания более эластичных материалов со специфическими свойствами.

В данном сообщении приводятся результаты сополимеризации хлоран-тидрида 2-метилбутадиен-1,3-фосфиновой кислоты со стиролом.

## **Экспериментальная часть**

Хлорангидрид 2-метилбутадиен-1,3-фосфиновой кислоты (ХМБФ) был синтезирован нами по схеме [4]:



и имел следующие константы: т. кип.  $77,5^{\circ} / 2$  мм.,  $n_D^{20}$  1,5400,  $d_4^{20}$  1,2887. Стирол освобождали от ингибитора многократной промывкой 10%-ным раствором едкого натра, промывали водой, сушили и перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип.  $52-53^{\circ} / 50$  мм. и  $n_D^{20}$  1,5470.

Сополимеризацию проводили в блоке в стеклянных ампулах в присутствии динитрила азойомасляной кислоты (ДАК) (0,5% от суммарной загрузки мономеров) при  $75 \pm 0,1^\circ$  в атмосфере очищенного аргона. Сополимер очищали переосаждением из раствора в метиленхлориде сухим серным эфирем и сушили при  $40^\circ$  в вакууме до постоянного веса. Степень превращения определяли гравиметрическим методом.

Состав сополимеров ХМФ со стиролом и количество непрерагировавших компонентов рассчитывали по содержанию фосфора и углерода и степени конверсии. Содержание фосфора определяли колориметрически. Для расчета констант сополимеризации использовали средний состав сополимера, определенный из результатов анализа на фосфор и углерод.

## **Результаты и их обсуждение**

Константы сополимеризации ХМБФ со стиролом  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали по интегральному уравнению Майо и Льюиса [5], Штрайхмана [6] с предварительным расчетом  $P$  аналитическим и графическим методами из частных интегральных уравнений состава, а также по методу Файнемана и Росса [7] с построением прямой по методу наименьших квадратов. Полученные значения  $r_1$  и  $r_2$  приведены в таблице.

На основании данных таблицы по методу Алфрея и Прайса были рассчитаны удельная активность ХМБФ ( $Q_1$ ) и полярность его радикала ( $e_1$ ) при использовании соответствующих значений для стирола ( $Q_2 = 1$ ,  $e_2 = -0,8$ ) [8].

Нами выбраны значения  $r_1 = 1,35$  и  $r_2 = 0,30$ , определенные по Файнеману и Россу, так как этот метод является самоконтролируемым и при расчете по методу наименьших квадратов дает минимальную ошибку графического варианта. Из результатов определения  $r_1$  и  $r_2$  видно, что ХМБФ является более активным мономером, чем стирол, при взаимодействии с обоими типами макрорадикалов, т. е. сополимер всегда содержит фосфорсодержащий мономер.

**Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  и факторы активности  $Q_1$  и  $e_1$ , полученные при радикальной сополимеризации ХМБФ ( $M_1$ ) и стирола ( $M_2$ ) в массе в присутствии 0,5% ДАК при 75°**

$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$Q_1$	$e_1$	Метод расчета констант
1,35	0,30	0,41	1,560	0,150	[7]
1,38	0,24	0,33	1,713	0,205	[6]
1,30	0,25	0,33	1,640	0,206	[5]

Принимая во внимание, что мономер стирола активнее его радикала, по значениям  $r_1$  и  $r_2$  следует полагать, что относительная активность мономера ХМБФ больше, чем его радикала. Высокое значение  $Q_1$  для ХМБФ также свидетельствует о значительной стабилизации соответствующего ему радикала и, следовательно, уменьшении его активности.

Стабилизация возникающего аллильного радикала, очевидно, обусловлена эффектом сопряжения с возможным участием фосфорилдихлоридной группировки. Наложение сильного отрицательного индукционного эффекта группы  $\text{POCl}_2$  уменьшает электронную плотность конъюгированной системы и, вероятно, может служить объяснением положительному значению  $e_1 = 0,150$ , найденному нами для радикала ХМБФ.

### Выводы

Определены константы сополимеризации и факторы активности хлорангидрида 2-метилбутадиен-1,3-фосфиновой кислоты ( $M_1$ ) при сополимеризации со стиролом ( $M_2$ ) в массе при 75° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты:  $r_1 = 1,35$ ,  $r_2 = 0,30$ ;  $Q_1 = 1,560$ ,  $e_1 = 0,150$ .

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
5 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Arkus, R. I. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607.
2. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, И. Г. Сафаралиева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2028.
3. О. А. Исхаков, Е. В. Кузнецова, Г. М. Елисеева, Высокомолек. соед., Б10, 32, 1968.
4. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 35, 1577, 1965.
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
6. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншеййт, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.
7. F. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
8. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.