

## Методическая часть

Синтез смешанного полисахарида, содержащего элементарные звенья аминосахаров. К 1 г тозилцеллюлозы, охлажденной до  $-10^{\circ}$  в стальном автоклаве емкостью 100 мл, приливали 50 мл абсолютного метанола, насыщенного сухим аммиаком. Насыщение метанола проводили в течение часа при  $-40^{\circ}$  (соотношение метанол :  $\text{NH}_3 = 1:1$  по объему). Аммиак предварительно высушивали над щелочью и щелочью с поташом. По окончании реакции продукт промывали смесью эфир : метанол = 1 : 1, сушили до постоянного веса и анализировали.

## Выводы

1. Взаимодействием 2(3)-O-тозилцеллюлозы с раствором аммиака в метаноле осуществлен синтез смешанного полисахарида, содержащего элементарные звенья аминосахаров.
2. Методом количественной хроматографии на бумаге исследован состав полученного полисахарида. Показано, что замещение вторичных тозилоксигрупп аммиаком протекает преимущественно через промежуточную стадию образования 2,3-ангидроциклов с последующим раскрытием и обращением конфигурации у  $C_3$ . Количество элементарных звеньев 3-альтразамина составляет около 80% от количества тозилоксигрупп в тозиловом эфире целлюлозы.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
28 II 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Полухина, В. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А10, 2039, 1968.
2. E. W. Bodusote, H. H. Haworth, E. L. Hirts, J. Chem. Soc., 1934, 151.
3. Г. Н. Смирнова, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Cellulos. Chem. Technol., 1, 11, 1967.
4. W. H. Meyers, G. J. Robertson, J. Amer. Chem. Soc., 65, 8, 1943.
5. Z. Dische, E. Bozenfreund, J. Biol. Chem., 184, 517, 1950.

---

УДК 66.095.26:678(76+762)-13

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,3-ДИ-(ДИЭТИЛФОСФОН)-1,3-БУТАДИЕНА С ДИЕНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**С. В. Шулындина, С. В. Яковлева, Х. Г. Санатуллин,  
Б. Е. Иванов**

Если фосфорсодержащие винильные полимеры исследованы довольно подробно [1], то относительно получения и свойств полидиенов, содержащих фосфор, в литературе имеется мало сообщений и они в основном патентного характера [2—7]; содержание фосфора в описанных полимерах незначительно (обычно не более 3%). Отмечается, что в ряде случаев введение фосфора придает каучукам и вулканизатам на их основе ряд ценных свойств [6].

С целью получения фосфорсодержащих каучуков нам представлялось интересным исследовать полимеризацию и сополимеризацию с бутадиеном и изопреном 2,3-ди-(диэтилфосфон)-1,3-бутадиена (ДЭФБ).

## Экспериментальная часть

Бутадиен очищали многократной перегонкой в вакууме. После очистки по данным хроматографического анализа бутадиен содержал 99,4% основного вещества, 0,1% пропана, 0,1% *n*-бутана и 0,4% бутиленов. Кислорода в очищенном бутадиене не было обнаружено.

Изопрен очищали 10%-ным раствором едкого натра, промывали водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли над натрием;  $n_D^{20}$  1,4218; по литературным данным [8]  $n_D^{20}$  1,4216.

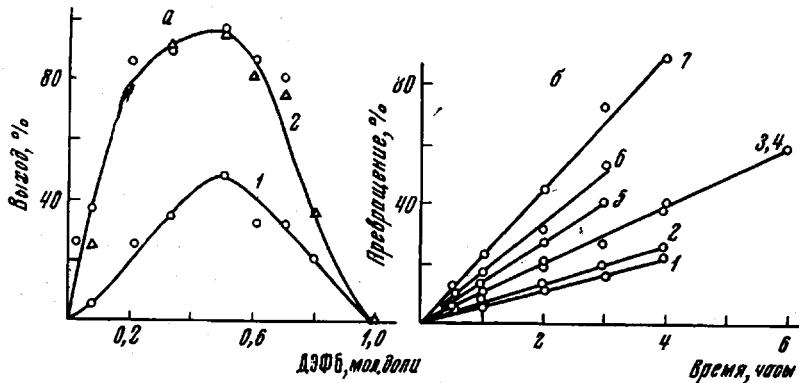


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров:

а — от состава исходной смеси мономеров в системах: ○ — ДЭФБ — изопрен; △ — ДЭФБ — бутадиен; продолжительность полимеризации (часы): 1 — 2,5; 2 — 24; б — от концентрации инициатора при 70° и температуры реакции в системе ДЭФБ — бутадиен. Содержание ДЭФБ в исходной смеси мономеров 33 мол.%; [ПБ] (вес. %): 2 — 0,5, 3 — 1; 5 — 2; 6 — 3; [ПБ] — 2 вес.%; 1 — 60; 4 — 70; 7 — 80°.

ДЭФБ получали по методике [9] из бутин-2-диола-1,4 и хлорангидрида диэтилфосфористой кислоты. ДЭФБ очищали многократной фракционированной перегонкой. Отбирали фракцию, кипящую при 142—144° / 5·10<sup>-2</sup> мм,  $n_D^{20}$  1,4638,  $d_4^{20}$  1,1402. Перекись бензоила (ПБ) очищали осаждением из хлороформа метанолом и сушили в вакууме.

Сополимеризацию ДЭФБ с дивинилом или изопреном проводили в блоке при 70° в присутствии 2% ПБ (от общего веса мономеров).

Точно дозированные навески мономеров и ПБ вносили в стеклянные ампулы, которые затем охлаждали жидким азотом и многократно вакуумировали, проводя поочередно замораживание и оттаивание реакционной смеси. После вакуумирования ампулы заливали и помещали в терmostатируемый сосуд, в котором осуществлялось механическое перемешивание реакционной смеси в ампулах. Температуру поддерживали с точностью ±0,2°. По окончании полимеризации ампулы вскрывали и образовавшийся каучукоподобный сополимер тщательно промывали большим количеством этилового спирта для удаления непрореагировавших мономеров и ПБ. Полноту очистки сополимеров от непрореагировавших мономеров контролировали ИК-спектроскопией по отсутствию поглощения при 1580  $\text{см}^{-1}$ , характерного для соединенных двойных связей в ДЭФБ.

Полимеры сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Кинетику сополимеризации изучали гравиметрическим методом. Состав сополимера определяли по содержанию фосфора.

## Результаты и их обсуждение

Исследование полимеризации ДЭФБ показало, что ДЭФБ не подвергается гомополимеризации как в присутствии радикальных инициаторов, так и под действием различных ионных катализаторов ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Na}$  и др.) при температурах до 150°. Лишь в присутствии анионных инициаторов образуется небольшое количество темноокрашенной смолы.

Кроме того, ДЭФБ легко вступает в реакцию сополимеризации с бутадиеном или изопреном под действием радикальных инициаторов (ПБ). Поэтому настояще сообщение посвящено, в основном, изучению кинетики сополимеризации данных мономеров и определению констант сополимеризации. Следует отметить, что бутадиен и изопрен практически не образуют твердого полимера при условиях опыта (70°, ПБ).

При изучении зависимости выхода сополимера от состава исходной смеси было найдено, что наблюдается максимум выхода сополимера при мольном соотношении мономеров, равном 1:1 (рис. 1, а), причем при данном соотношении мономеров выход сополимера достигает практически 100%.

Кинетические кривые сополимеризации системы ДЭФБ — бутадиен в зависимости от концентрации ПБ и температуры полимеризации представлены на рис. 1, б. С увеличением продолжительности реакции выход сополимера увеличивается. Скорость сополимеризации в системах ДЭФБ — бутадиен и ДЭФБ — изопрен практически одинакова.

Скорость реакции закономерно возрастает с увеличением концентрации ПБ и во всем исследованном интервале превращения пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора, что указывает на бимолекулярный обрыв цепи.

На основании кинетических данных была определена эффективная энергия активации реакции сополимеризации, равная 18,4 ккал/моль.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров представлена на рис. 2, из которого видно, что экспериментальные точки удовлетворительно совпадают с расчетной кривой. Сополимеризацией ДЭФБ с бутадиеном или изопреном были получены сополимеры, содержащие от 7 до 48 мол.% звеньев ДЭФБ (содержание фосфора в сополимерах изменяется до 6 до 16%).

Образование азеотропного сополимера происходит при содержании 37,5 мол.% ДЭФБ в исходной смеси (по уравнению Уолла [10]  $M_1^0 = 0,375$ ).

Рис. 2. Влияние состава исходной смеси мономеров на состав сополимеров:

1 — система ДЭФБ — изопрен; 2 — система ДЭФБ — бутадиен (на рисунке представлена рассчитанная кривая уравнения состава сополимера для  $r_1 = 0$ ,  $r_2 = 0,4$ ).  $M_1$  — мольная доля ДЭФБ в исходной смеси мономеров;  $m_2$  — мольная доля ДЭФБ в сополимере (по оси вместо  $m_2$ ;  $M_2$  следует читать  $m_1$ ;  $M_1$ )

Константы сополимеризации мономеров определяли по интегральному уравнению Майо и Льюиса [11] графическим путем (табл. 1).

Полученные константы представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что полимерный радикал ДЭФБ реагирует лишь с чужим мономером и не присоединяет свой мономер, т. е. ДЭФБ не способен к гомополимеризации. Полимерные радикалы бутадиена и изопрена также предпочтительнее реагируют с ДЭФБ ( $r_2 < 1$ ), но могут частично присоединять и свой мономер. Константы сополимеризации бутадиена и изопрена с ДЭФБ практически одинаковы, что обычно наблюдается при сополимеризации данных реагентов с общим мономером [12] и указывает на одинаковую реакционную способность радикалов.

Данные ИК-спектроскопии показали, что при сополимеризации исследованных мономеров происходит исчезновение в ДЭФБ полос поглощения при 1580 и 3105  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям сопряженных двойных связей ДЭФБ и концевых  $=\text{CH}_2$ -групп, соответственно. Этот факт указывает на участие ДЭФБ в сополимеризации по сопряженным  $\text{C}=\text{C}$ -связям.

Было установлено также отсутствие в сополимерах 1,2- и 3,4-присоединения; относительно структур 1,4-*цис*- и 1,4-*транс* однозначно решить вопрос пока не удалось, так как там, где должно быть поглощение, соот-

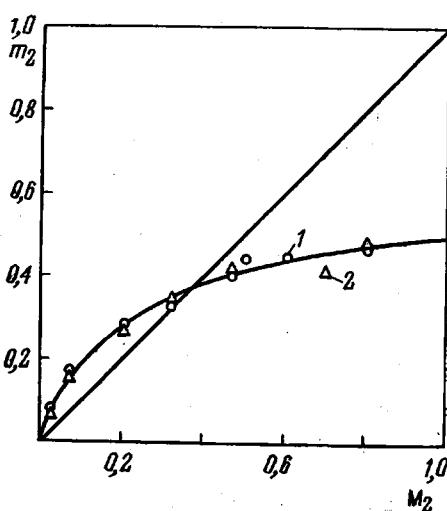


Рис. 2. Влияние состава исходной смеси мономеров на состав сополимеров:

1 — система ДЭФБ — изопрен; 2 — система ДЭФБ — бутадиен (на рисунке представлена рассчитанная кривая уравнения состава сополимера для  $r_1 = 0$ ,  $r_2 = 0,4$ ).  $M_1$  — мольная доля ДЭФБ в исходной смеси мономеров;  $m_2$  — мольная доля ДЭФБ в сополимере (по оси вместо  $m_2$ ;  $M_2$  следует читать  $m_1$ ;  $M_1$ )

Константы сополимеризации мономеров определяли по интегральному уравнению Майо и Льюиса [11] графическим путем (табл. 1).

Полученные константы представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что полимерный радикал ДЭФБ реагирует лишь с чужим мономером и не присоединяет свой мономер, т. е. ДЭФБ не способен к гомополимеризации. Полимерные радикалы бутадиена и изопрена также предпочтительнее реагируют с ДЭФБ ( $r_2 < 1$ ), но могут частично присоединять и свой мономер. Константы сополимеризации бутадиена и изопрена с ДЭФБ практически одинаковы, что обычно наблюдается при сополимеризации данных реагентов с общим мономером [12] и указывает на одинаковую реакционную способность радикалов.

Данные ИК-спектроскопии показали, что при сополимеризации исследованных мономеров происходит исчезновение в ДЭФБ полос поглощения при 1580 и 3105  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих валентным колебаниям сопряженных двойных связей ДЭФБ и концевых  $=\text{CH}_2$ -групп, соответственно. Этот факт указывает на участие ДЭФБ в сополимеризации по сопряженным  $\text{C}=\text{C}$ -связям.

Было установлено также отсутствие в сополимерах 1,2- и 3,4-присоединения; относительно структур 1,4-*цис*- и 1,4-*транс* однозначно решить вопрос пока не удалось, так как там, где должно быть поглошение, соот-

Таблица 1

Данные для расчета констант сополимеризации ДЭФБ ( $M_1$ ) и бутадиена (изопрена) ( $M_2$ )

Опыт, № *	Число молей в исходной смеси $\cdot 10^2$		Выход сополимера, %	Содержание F, % в сополимере (среднее)	Состав сополимера, мол. %		Число молей в оставшейся смеси $\cdot 10^2$	
	$M_1$	$M_2$			$m_1$	$m_2$	$M_1$	$M_2$
1	0,301	1,200	39,8	12,35	28,0	72,0	0,157	0,832
2	0,383	0,800	32,8	13,35	33,0	67,0	0,255	0,539
3	0,486	0,321	38,3	15,21	45,5	54,5	0,317	0,118
4	0,525	0,129	22,3	15,32	46,5	53,5	0,425	0,015
5	0,331	1,333	15,9	13,13	27,0	73,0	0,271	1,169
6	0,411	0,852	12,6	14,30	33,5	66,5	0,358	0,748
7	0,515	0,222	12,8	15,27	41,0	59,0	0,458	0,140
8	0,356	0,085	25,0	16,10	48,0	52,0	0,278	0,0006

\* Опыты 1—4 — система ДЭФБ — изопрен, 5—8 — система ДЭФБ — бутадиен.

вествующее этим структурам, накладывается поглощение фосфорильных групп ДЭФБ.

Сополимеры ДЭФБ с бутадиеном или изопреном представляют собой белые или слегка окрашенные каучукоподобные вещества. Они не растворяются в эфире, спиртах, гептане, бензоле. В последнем очень сильно набухают, частично растворимы в диоксане и диметилформамиде, причем состав сополимера одинаков как в растворимой фракции, так и в остатке, что указывает на гомогенность состава сополимера.

Таблица 2

Константы сополимеризации мономеров при  $70^\circ$

Мономер $M_1$	Мономер $M_2$	$r_1$	$r_2$
ДЭФБ	Бутадиен	$0 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,03$
ДЭФБ	Изопрен	$0 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,05$

Полученные фосфорсодержащие каучуки обладают высокоэластическими свойствами: температуры стеклования их порядка  $-50$ — $-40^\circ$ , температуры текучести  $50$ — $40^\circ$ .

Сополимеры не поддерживают горения и обладают очень хорошим эффектом самозатухания — гаснут буквально сразу по вынесении из пламени.

### Выводы

1. Исследована радикальная сополимеризация и изучены условия получения сополимеров 2,3-ди-(диэтилфосфон)-1,3-бутадиена с бутадиеном и изопреном. Получены каучуки с высоким содержанием фосфора.

2. Определены относительные активности мономеров в обеих системах.

3. Установлено, что полимерный радикал 2,3-ди-(диэтилфосфон)-1,3-бутадиена не присоединяет свой мономер. Активность радикалов бутадиена и изопрена в исследуемой сополимеризации практически одинакова.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
29 II 1968

## ЛИТЕРАТУРА

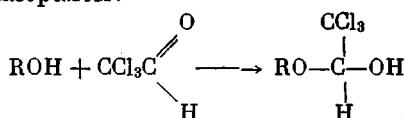
1. Е. Л Гефтер, Фосфорогорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
2. S. L. Parkes, пат. США 2382812, 1945; Chem. Abstrs, 39, 5121, 1945.
3. G. M. Kosolapoff, пат. США 2389576, 1945; Chem. Abstrs, 40, 1536, 1946.
4. S. B. Dickey, H. W. Coover, пат. США 2559854, 1951; Chem. Abstrs, 45, 8840, 1951.
5. W. B. McCragg, пат. США 2671077, 1954; Chem. Abstrs, 48, 6737, 1954.
6. Л. М. Короткина, В. В. Виноградова, Г. Г. Карелина, Каучук и резина, 1962, № 4, 1.
7. С. В. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. С. Дьячков, Докл. АН СССР, 176, 346, 1967.
8. Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 120.
9. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 33, 708, 1963.
10. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
11. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
12. G. E. Ham, Copolymerization, N. Y., 1964, p. 713.

УДК 678.664:678.01:54

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЛОРАЛЕМ СПИРТОВ

*B. A. Орлов, O. Г. Тараканов, C. A. Соколов*

Одним из способов уменьшения горючести полиуретанов является модификация полиолов хлоралем:



В данной работе исследовали термостабильность уретанов на основе хлоралированных спиртов. В качестве объектов исследования были взяты уретаны, синтезированные из изопропилового и *n*-бутилового спиртов, их хлоралированных аналогов и толуилендиизоцианата (ТДИ) с соотношением изомеров 2,4 и 2,6, равным 65 : 35.

Из рис. 1 и 2 видно, что стабильность уретанов на основе хлоралированных спиртов ниже, чем уретанов из обычных спиртов. Но температура, соответствующая началу разложения, у них практически одинакова. При анализе данных, приведенных на рис. 1, необходимо учитывать, что потеря веса на один акт распада уретановой группы у уретанов из хлоралированных спиртов будет больше, чем у уретанов из обычных спиртов, так как молекулярный вес отщепляющейся группы у первых уретанов примерно в два раза выше, чем у вторых.

Изучение кинетики газовыделения уретанов на основе хлоралированных спиртов (рис. 3, кривые 1, 2) показало, что этот процесс автокаталитический. Кинетика потери веса этих образцов имеет аналогичный характер. Ранее [1] было установлено, что понижение энергии активации распада некоторых полиуретанов обусловлено катализитическим влиянием парамагнитных частиц, образующихся в образцах при деструкции. Изучение кинетики изменения концентрации парамагнитных частиц в остатках модифицированных уретанов показало, что с определенного момента времени концентрация их резко увеличивается (рис. 3, кривые 3, 4), причем начало ускорения процесса газовыделения совпадает с увеличением парамагнитного поглощения деструктированных остатков. Этот результат говорит о том, что образующиеся при деструкции парамагнитные частицы, вероятно, катализируют процесс распада уретановых групп. Была снята кинетика газовыделения уретана на основе полуацетала хло-