

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРАНГИДРИДА
2-МЕТИЛБУТАДИЕН-1,3-ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

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

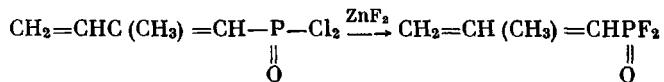
Фосфорсодержащие сополимеры метилметакрилата представляют определенный практический интерес, благодаря таким свойствам, как пониженная горючность, хорошая адгезия к металлам и др. [1—3].

Сополимеризация алкенилфосфонатов с метилметакрилатом (ММА) с целью модификации свойств полиметилметакрилата изучалась рядом авторов. Было установлено, что в сополимерах содержание фосфорсодержащей компоненты значительно меньше, чем в исходных смесях мономеров, что можно было объяснить низкой сополимеризационной способностью фосфонатов с аллильными [4] или α -ацетоксивинильными группировками [5].

Подтверждением низкой сополимеризационной способности алкенилфосфонатов явились найденные значения величин констант сополимеризации диэтиловинил- и диэтилаллилфосфонатов r_1 с метакриловой кислотой r_2 , которые оказались равными соответственно $r_1 = 0,15$ и $0,04$ при $r_2 = 7,9$ и $6,1$.

Ранее нами было показано, что переход от фосфорсодержащих виниловых мономеров к их диеновым аналогам сопровождается увеличением сополимеризационной способности последних [6], в связи с чем целью настоящей работы было изучение сополимеризации этих диеновых производных фосфиновой кислоты с MMA. В литературе такие продукты сополимеризации не описаны.

Фторангидрид-2-метилбутадиен-1,3-фосфиновой кислоты (ФМБФ) был получен по схеме [7]



имел следующие показатели: т. кип. $29^\circ/2$ мм; d_{4}^{20} 1,1631; n_D^{20} 1,4445.

MMA очищали двукратной перегонкой в вакууме, n_D^{20} 1,4151.

Сополимеризацию проводили в растворителе (этанол, 30 вес.% от суммарного количества мономеров) в присутствии 0,5 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при $80 \pm 0,1^\circ$. Сополимеры очищали переосаждением из растворов в метиленхлориде сухим серным эфирем и сушили при 40° в вакууме до постоянного веса. Процесс прекращали по достижению 50—60% конверсии, константы сополимеризации рассчитывали на малых степенях превращения (2—3%) по дифференциальному уравнению и на больших (выше 12%) по интегральному уравнению состава сополимера.

Количество непрореагировавших мономеров в пробе определяли хроматографическим методом на хроматографе «Хром-2» с пламенноионизационным детектором (сорбент — хромосорб W , диаметр частиц 0,2—0,3 мм, стационарная фаза — 10% полиэтиленгликолякарилата, температура колонки 100°) по описанной ранее методике [8].

На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые, полученные при сополимеризации MMA и ФМБФ (мольное соотношение 1:1). Мольные концентрации MMA и ФМБФ могут

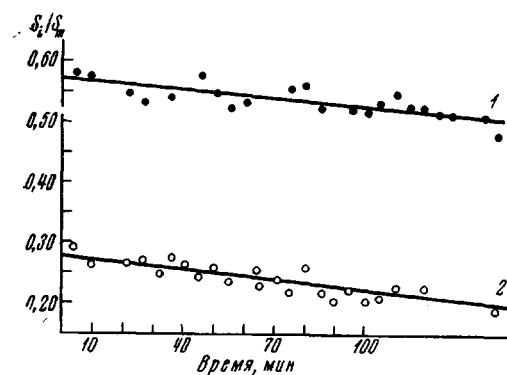


Рис. 1. Изменение концентрации мономеров во времени при сополимеризации ФМБФ (1) и MMA (2) при 80° . $c_i = K_i(S_i/S_m)$, $K_1 = 0,0193$, $K_2 = 0,02015$

быть получены для любого момента времени умножением отношения площадей S_i/S_m (где S_i/S_m — соотношение площадей пика i -мономера и метки на хроматограмме) на калибровочные коэффициенты K_1 и K_2 , соответственно.

На рис. 2, а, б представлены данные расчета констант сополимеризации по двум методам Майо и Льюиса [9] и Файнемана — Росса [10].

Как видно из рис. 2, а, область пересечения прямых дает следующие значения констант сополимеризации: ФМБФ (M_1) — $r_1 = 1,34$; ММА (M_2) — $r_2 = 0,24$.

Полученные значения находятся в хорошем соответствии с величинами, найденными по методу Файнемана — Росса (рис. 2, б)

$$r_1 = 1,4; \quad r_2 = 0,2$$

Найденные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 показывают, что в системе ММА — ФМБФ не образуется сополимера азеотропного состава. Сополимер будет всегда обогащен фосфорсодержащим мономером (ФМБФ), который присоединяется более активно к своему собственному радикалу, чем к радикалу ММА ($r_1 > 1, r_2 < 1$). Образующиеся сополимеры состоят из полимерных цепей, характеризующихся некоторой тенденцией к чередованию звеньев ($r_1 \cdot r_2 = 0,284$).

Кроме того, из значений констант r_1 и r_2 следует, что фосфорсодержащие 1,3-диеновые мономеры обладают значительно повышенной по сравнению с алкенилфосфонатами способностью сополимеризоваться с ММА. Увеличение активности ФМБФ может быть обусловлено сопряжением кратных

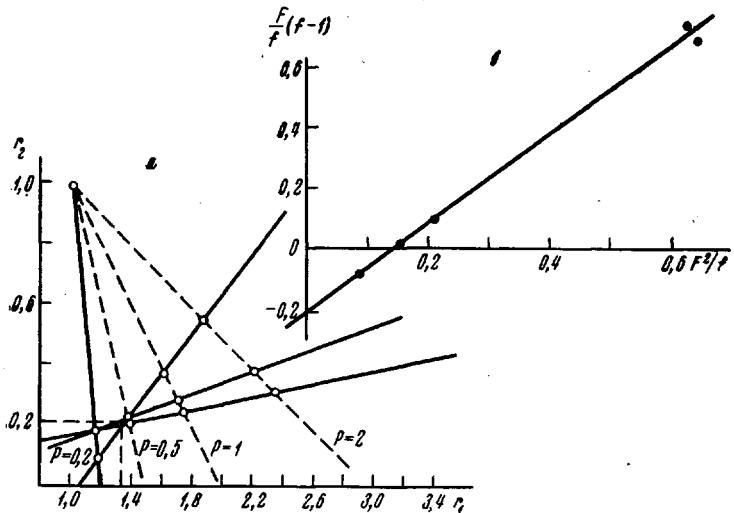
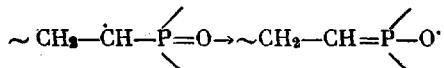
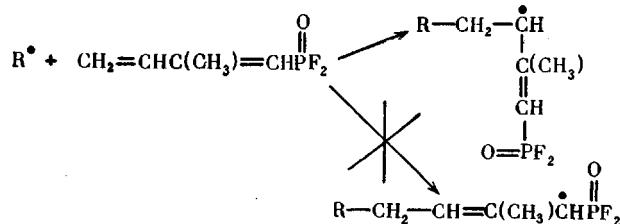


Рис. 2. Определение констант сополимеризации ФМБФ с ММА графическим методом по интегральному (а) и дифференциальному (б) уравнениям состава сополимера

связей не только друг с другом, но, возможно, в некоторой степени, и с дифторфосфиновой группировкой. Необходимо также отметить, что в случае фосфорсодержащих 1-замещенных бутадиенов-1,3 образующийся аллильный радикал отличается по активности от радикалов винилфосфонатов, которые могут быть переведены в неактивную форму в соответствии со схемой [11]



Подобная инактивация, по-видимому, не осуществляется в 1,3-диенфосфонатах, так как радикальная полимеризация их как и большинства 1-замещенных бутадиенов-1,3 протекает в положение 3,4, а не в положение 1,4



Выводы

Определены константы сополимеризации фторангидрида 2-метилбутадиен-1,3-fosфиновой кислоты с метилметакрилатом (ММА), оказавшиеся равными

$$r_1 = 1,3 \pm 0,1; \quad r_2 = 0,2 \pm 0,01$$

в растворителе этилбензоле при 80°. Показано, что замена винильной группы на 1,3-диеновую в фосфорсодержащих мономерах существенно повышает реакционную способность последних при сополимеризации с MMA.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
13 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1966.
2. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1913, 1965.
3. Н. А. Кривошеева, А. И. Разумов, Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягофарова, Высокомолек. соед., 8, 1960, 1966.
4. Л. А. Елисеева, И. М. Шермергоро, Б. Я. Гельбаум, Т. А. Ягофарова, Высокомолек. соед., Б11, 104, 1969.
5. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, Высокомолек. соед., 6, 737, 1964.
6. Л. Н. Машляковский, Н. А. Макаров, Т. К. Соловьева, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б11, 712, 1969.
7. Л. Н. Машляковский, Е. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, И. С. Охрименко, Сб. Химия органических соединений фосфора, Изд-во АН СССР, 1967, стр. 238.
8. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., Б10, 757, 1968.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
10. F. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
11. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 3, 459, 1961.

УДК 541.64:547:024

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИНГИБИТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

A. M. Толкс, B. C. Пудов

Для измерения скоростей зарождения цепных радикальных реакций широко используется ингибиторный метод [1]. Он основан на том, что при достаточной концентрации ингибитора с ним взаимодействуют все образую-