

Растворимый аминированный полимер представлял собой светло-коричневый порошок, растворимый в бензоле, хлористом метилене, плохо — в метаноле и нерастворимый в воде и *n*-гексане, плавился в интервале 146—153° и имел молекулярные веса 12000—16000 (определялись эбулиоскопическим методом).

Выводы

1. Изучено аминирование полиметиленферроценилена N,N,N',N'-тетраметилдиаминометаном в растворе уксусной кислоты, солянокислым диметиламином в растворе бензола и комплексом $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ в растворе хлористого метиlena.

2. Установлено, что лучшим аминирующим реагентом является комплекс N,N,N',N'-тетраметилдиаминометана с хлористым алюминием в растворе хлористого метиlena.

3. При оптимальных условиях аминирования полиметиленферроценилена комплексом $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{AlCl}_3$ в растворе хлористого метиlena (40°, продолжительность 4 часа, мольное соотношение полимер I : комплекс IV 1 : 1) выход растворимого аминированного полимера составил 85 %. Содержание азота в аминированном полимере не превышало 3,69 %, т. е. на три элементарных звена исходного полимера приходится две группы $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
3 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Jones, S. J. Goetz, J. Polymer Sci., 25, 201, 1957.
2. W. O. Kenyon, G. P. Waugh, J. Polymer Sci., 32, 83, 1958.
3. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, т. 1, 2. изд-во «Мир», 1967.
4. E. W. Neuse, E. Quio, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 15028, 1966.
5. Д. Леднице, Ш. Р. Хаузер, Синтез органических препаратов, об. 12, изд-во «Мир», 1964, стр. 73.
6. C. R. Hauser, I. K. Lindsay, J. Organ. Chem., 21, 382, 1956.

УДК 541.64:66.095.264

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

*H. A. Венгерова, B. P. Георгиева, B. П. Зубов,
B. A. Кабанов, B. A. Каргин*

В ряде работ [1—5] было показано, что скорость радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров, содержащих основные функциональные группы (метилметакрилата, акрилонитрила, аллилацетата и др.) возрастает в присутствии неорганических комплексообразователей, являющихся кислотами Льюиса (ZnCl_2 , AlBr_3 и др.). Представляло интерес исследовать влияние протонных кислот, способных образовывать солевые комплексы с мономерами, на радикальную полимеризацию. Возрастание скорости полимеризации в присутствии концентрированной серной кислоты отмечено нами ранее [6].

В данной работе исследована фотополимеризация метилметакрилата (MMA) в присутствии серной и фосфорной кислот. Зависимости

скоростей полимеризации и молекулярных весов от состава смесей мономер — кислота приведены на рис. 1. Инициирование осуществляли УФ-светом в системе MMA — H_2SO_4 без сенсибилизатора ($\lambda = 313 \text{ мкм}$), а в системе MMA — H_3PO_4 как в отсутствие ($\lambda = 313 \text{ мкм}$), так и в присутствии сенсибилизатора (бензила) ($\lambda = 365 \text{ мкм}$). Специальными опытами было установлено, что в смесях MMA и H_3PO_4 бензил устойчив, и его УФ-спектр заметно не отличается от спектра в органических растворителях. Как видно из рис. 1, скорости полимеризации и молекулярные веса образующегося полиметилметакрилата (ПММА) возрастают при увеличении соотношения кислота — мономер в системе MMA — H_3PO_4 во всем изученном интервале составов, а в системе MMA — H_2SO_4 — вплоть до мольного

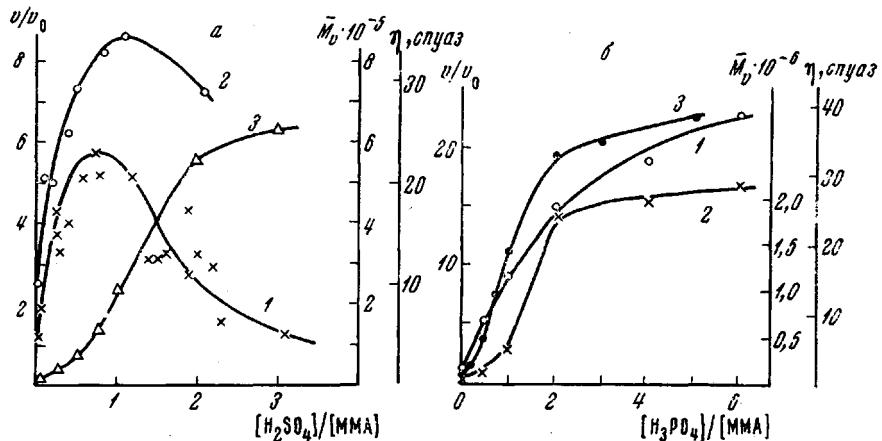


Рис. 1. Зависимости относительной скорости конверсии (v/v_0) фотоинициированной полимеризации MMA (1); молекулярного веса (M_p) ПММА (2) и вязкости (η) исходной смеси при 20° (3) от мольного соотношения MMA — 100%-ная H_2SO_4 (а) и MMA — 88%-ная H_3PO_4 (б)

Температура полимеризации 20° (а) и 25° (б); а — в отсутствие сенсибилизатора ($\lambda = 313 \text{ мкм}$); б — в присутствии в качестве сенсибилизатора бензила ($3,37 \cdot 10^{-4} \text{ моля}$, $\lambda = 365 \text{ мкм}$)

соотношения $H_2SO_4 : MMA = 1 : 1.5$. Симбатность изменения скорости и молекулярного веса, наблюдаемая в обеих системах, а также качественное совпадение зависимостей скоростей полимеризации от состава смесей при полимеризации в отсутствие и присутствии фотосенсибилизатора (бензила) в системе MMA — H_3PO_4 указывает на то, что наблюдаемые эффекты нельзя объяснить возрастанием скорости фотоинициирования. Механизм возрастания скорости полимеризации и молекулярных весов в присутствии кислот может состоять в химической активации кислотами мономера или растущего макрорадикала. Комплекс MMA с H_2SO_4 состава 1 : 1 был обнаружен методом ИК-спектроскопии (спектры записывали в германиевой кювете). Спектр этого комплекса характеризуется сдвигом частот валентных колебаний группы $C=O$ в длинноволновую область на 55 см^{-1} , что указывает на протонирование карбонильной группы. Одновременно наблюдается сдвиг полосы поглощения $C=C$ -связи также в сторону больших длин волн (на 10 см^{-1}) по сравнению с исходным MMA. Последний факт указывает на возможность заметного изменения активности мономера или растущего радикала под влиянием кислоты. Другой причиной наблюдаемых эффектов может быть то, что при введении в MMA кислот константа обрыва цепи уменьшается, например вследствие увеличения вязкости системы. Действительно, при увеличении соотношения кислота — мономер вязкость смеси монотонно возрастает (в 15 раз в смеси со 100%-ной H_2SO_4 состава 1 : 1 и в 30 раз в смеси с 88%-ной H_3PO_4 того же состава) и ход вязкости в общем симбатен ходу

скорости полимеризации и величинам молекулярных весов ПММА (рис. 1).

Для оценки возможных вкладов обоих механизмов была изучена полимеризация MMA в присутствии серной кислоты концентрации от 70 до 100% (при большем разбавлении система расслаивается). Меняя кон-

центрацию кислоты, можно независимым образом варьировать как ее функцию кислотности (а значит, и концентрацию протонированных сложноэфирных групп), так и вязкость системы. Полученные данные приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, корреляция между функцией

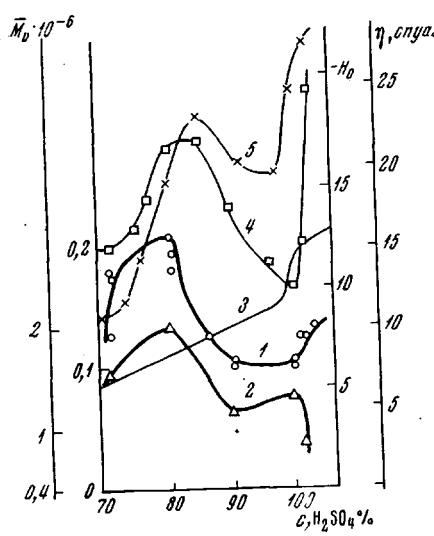


Рис. 2

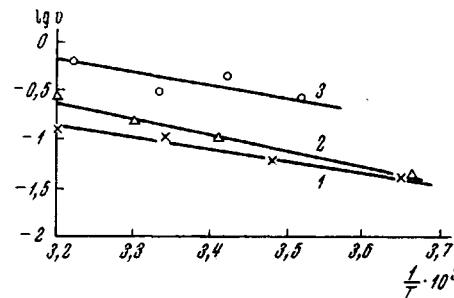


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости скорости конверсии фотоинициированной полимеризации MMA ($\lambda = 313 \text{ мк}, 20^\circ$) в равномольной смеси H_2SO_4 — MMA (1); молекулярного веса (\bar{M}_v) ПММА (2); функции кислотности Гамметта ($-H_0$) серной кислоты (3); вязкости (η) равномольной смеси H_2SO_4 — MMA (4); вязкости (η) H_2SO_4 (5) от концентрации (c) серной кислоты

Рис. 3. Зависимости скорости конверсии MMA от температуры:

1 — полимеризация MMA в массе; 2 — в равномольной смеси H_2SO_4 — MMA, 3 — в равномольной смеси H_3PO_4 — MMA

кислотности H_2SO_4 , с одной стороны, и скоростью полимеризации и молекулярным весом, с другой, отсутствует. С ростом концентрации кислоты ее функция кислотности плавно возрастает [7] (рис. 2, кривая 3), в то время как скорость полимеризации и молекулярный вес образующегося ПММА описываются сложными кривыми с максимумом в области 80%-ной H_2SO_4 (соответствует гидрату $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Ход этих кривых хорошо коррелирует с зависимостями вязкости серной кислоты (рис. 2, кривая 5) или ее смесей с MMA (рис. 2, кривая 4) от количества воды. Такое соответствие, по-видимому, указывает на то, что в присутствии кислоты может меняться константа обрыва цепей. Однако абсолютные значения вязкости смесей мономер — кислота относительно невысоки (они, например, на несколько порядков ниже значений вязкости, при которых проявляется гель-эффект, если роль загустителя играет ПММА).

Далее изучены суммарные энергии активации фотополимеризации и зависимости микротактичности ПММА от температуры. В том случае, если кислоты играют роль только вязких растворителей, можно было, с одной стороны, ожидать изменения брутто-энергии активации полимеризации, что обычно наблюдается при полимеризации в вязких средах [8—10] и объясняется диффузионным контролем реакций обрыва и роста цепи. С другой стороны, температурная зависимость микротактичности получаемых полимеров, определяемая разностью энергий активации элементарных реакций изо- и синдиоприсоединения мономера к растущему радикалу, не должна заметно меняться. Полученные данные представлены на рис. 3 и в таблице.

Оказалось, что скорость полимеризации в присутствии как серной, так и фосфорной кислоты в исследованном интервале температур подчиняется уравнению Аррениуса, и определенные значения энергии активации (5,0 ккал/моль в случае H_3PO_4 и 4,9 ккал/моль в случае H_2SO_4) близки к энергии активации чистого мономера (4,6 ккал/моль). Однако, как видно из таблицы, заметная температурная зависимость микроструктуры ПММА, полученного в присутствии H_2SO_4 , отсутствует, в отличие от обычной радикальной полимеризации, где полученная величина $E_{изо} - E_{синдио} \approx 1$ ккал/моль хорошо совпадает с литературной [11—13]. Этот факт, несомненно, указывает на участие кислоты, связанной с активным центром роста цепи, в элементарных актах роста.

Содержание изо- (*i*), гетеро- (*h*) и синдиотактических (*s*) триад в ПММА *

Температура полимеризации, °C	ПММА, полученный в отсутствие комплексообразователя			ПММА, полученный в присутствии 100%-ной H_2SO_4 (MMA : $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$)		
	<i>i</i> , %	<i>h</i> , %	<i>s</i> , %	<i>i</i> , %	<i>h</i> , %	<i>s</i> , %
100	10	37	53	—	—	—
60	9	28	63	—	—	—
40	—	—	—	9	32	59
20	5	30	65	8	31	61
-10	3	25	72	9	30	61

* Спектры записаны на приборе JNM-C-60 в 6%-ном растворе в CHCl_3 при 70°.

Причины влияния кислот на скорость полимеризации, молекулярные веса и микроструктуру образующегося полимера являются предметом дальнейших исследований.

Выводы

- Показано, что скорость радикальной полимеризации метилметакрилата и молекулярные веса образующихся полимеров возрастают в присутствии серной и фосфорной кислот.
- Изучена полимеризация метилметакрилата в смесях с серной кислотой различной концентрации.
- Определены энергии активации фотополимеризации метилметакрилата в H_2SO_4 (4,9 ккал/моль) и в H_3PO_4 (5 ккал/моль) и разность энергий активации изо- и синдиоприсоединений мономера (~ 0 ккал/моль).
- Высказано предположение, что наблюдаемые факты обусловлены участием кислоты в элементарных актах роста цепи.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., Sect. A., **241**, 364, 1226, 1957.
- M. Imoto, T. Otsu, S. Shemizu, Makromolek. Chem., **65**, 174, 180, 194, 1963.
- В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Е. Голубев, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **B9**, 667, 1967.
- В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **B9**, 299, 1967.
- В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, В. А. Ка-

- бапов, Л. С. Полак, В. А. Кагин. J. Polymer Sci., C23, 147, 1968.
 6. П. П. Нечаев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов. Высокомолек. соед., Б9, 7, 1967.
 7. M. A. Paul, F. A. Long. Chem. Rev., 57, 1, 1957.
 8. P. Hayden, H. Melville. J. Polymer Sci., 43, 201, 1960.
 9. G. M. Burnett, G. L. Duncan. Makromolek. Chem., 51, 154, 1962.
 10. Н. Н. Творогов. Диссертация, 1967.
 11. H. Hirai, Sh. Okuzawa, T. Ikegami, Sh. Mikishima. J. Faculty of Eng. Univ. of Tokyo, 29, 115, 1966.
 12. F. A. Bovey. J. Polymer Sci., 46, 59, 1960.
 13. J. G. Fox, H. W. Schuerch. Polymer, 3, 575, 1962.

УДК 621.315.616.95:678.1

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРОВ 1,3-ДИЕНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ АЛКИДНЫМИ СМОЛАМИ

*T. A. Загудаева, З. В. Принцева, Л. Н. Машляковский,
И. С. Охрименко*

В настоящее время непредельные фосфорсодержащие соединения привлекают все возрастающее внимание в связи с возможностью их использования для придания огнестойкости и других полезных качеств пластическим массам, каучукам и другим полимерным материалам. В этом аспекте широко исследованы [1, 2] производные кислот фосфора, содержащие винильную группу, в то время как 1,3-диенфосфонаты мало изучены.

Ранее нами было найдено, что фосфорсодержащие олигоэфиры с 1,3-диеновыми группировками образуют в условиях радикальной полимеризации весьма жесткие хрупкие полимерные стекла и пленки пониженной горючести [3].

Если допустить, что жесткость и низкая эластичность полученных полимеров обусловлены структурой трехмерной матрицы, а не химической природой олигомера, то можно было ожидать существенного улучшения физико-механических свойств при введении в пространственную сетку более гибких звеньев, нарушении регулярности структуры и уменьшении числа сшивок в единице объема [4].

Нами проведены опыты по сополимеризации диэтиленгликолового олигоэфира 2-метилбутадиен-1, 3-фосфоновой кислоты (ДОМФ) с ненасыщенной алкидной смолой 135 с целью получения предварительных данных о суммарном влиянии отмеченных выше факторов на свойства образующегося сополимера. Выбор смолы 135 был обусловлен ее широким применением для пластификации ряда высокомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть и результаты

ДОМФ был синтезирован взаимодействием 2-метилбутадиен-1,3-фосфонилхлорида с диэтиленгликолем по методике [3]; d_4^{20} 1,2247, n_D^{20} 1,5240, M 1050 (найдено методом обратной эбуллиоскопии [5]), что соответствует коэффициенту поликонденсации ~ 5 .

Смолу 135 — глицерофталат, модифицированный дегидратированным касторовым маслом (бромное число 53,2 г Br₂ / 100 г) — использовали промышленной марки.

Опыты по полимеризации проводили в тонких пленках (80—100 мк), которые получали испарением 60%-ных растворов в растворителе РКБ-1 (смесь ксилол:бутанол 1 : 1) на горизонтальной поверхности стекла. Кинетику полимеризации исследовали гравиметрическим методом по выходу нерастворимого полимера после 6 час. экстракции в приборе Сокслета. Для построения кривых использовали средние значения из трех независимых определений.