

с выходом 33—44% соответствующие полидиметилсилокси(силоксан)-(диэтилфосфон)бутаны.

3. В присутствии влаги воздуха продукты присоединения гидролизуются с образованием полисилоксандиолов.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Казанский научно-исследовательский
технологический институт
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию
29 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Stiles, W. E. Vaughan, F. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., 80 714, 1958.
2. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Ж. общ. химии, 29, 3305, 1959.
3. А. Н. Пудовик, О. С. Шульгина, Ж. общ. химии, 39, 1014, 1969.
4. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, О. С. Дурова, Ж. общ. химии, 31, 2656, 1961.
5. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Л. Б. Браинин, Авт. свид. 242388, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 15, 72.
6. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Л. Б. Браинин, Авт. свид. 242389, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 15, 72.
7. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Л. Б. Браинин, А. А. Файзуллин, Высокомолек. соед., А11, 2018, 1969.
8. А. П. Крешков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская, Л. В. Мышляева, С. В. Сявцило, В. Т. Мышляева, Руководство по анализу кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 383.
9. Ю. Я. Михайленко, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, ЛЦБТИ, 1958, вып. 3, 59.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 91.
11. А. П. Крешков, Кремнийорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1956, стр. 171.
12. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1456.

УДК 541.64:547(35+32)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА И *n*-БУТИЛВИНИЛХЛОРИДА ОЛОВА

В. А. Яшков, В. В. Мальцев, Н. А. Платэ

Одной из возможностей химической модификации поливинилхлорида является, как известно, сополимеризация хлористого винила с другими виниловыми мономерами. Продолжая исследование закономерностей совместной полимеризации винилхлорида (ВХ) и ненасыщенных органических производных олова [1], мы обратились к системе винилхлорид — *n*-бутилвинилдихлорид олова, имея в виду выяснение влияния заместителей у атома олова на характер радикальной сополимеризации этого мономера по сравнению с описанным нами ранее процессом сополимеризации винилхлорида с винилтриэтилоловом [1].

Синтез *n*-бутилвинилхлорида олова (БВДХО) и попытка его сополимеризации с ВХ описаны [2, 3], но отсутствуют какие бы то ни было данные о химическом строении продукта сополимеризации, его сополимерном характере и о закономерностях этого процесса.

В настоящей статье излагаются результаты работы в этом направлении.

Экспериментальная часть

Использовали мономеры ВХ — хроматографически чистый и БВДХО чистоты 98,6% (криоскопия).

Сополимеризацию проводили в вакуированных ампулах при 60° в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) (1% по весу мономеров). После двукратного пересаживания в выделенных продуктах определяли содержание олова (по методу Кариуса). Химическое строение продуктов изучали ИК-спектроскопически и с помощью гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии. Сополимерный характер продуктов исследовали путем турбидиметрического титрования растворов полимеров в тетрагидрофуране (концентрация 0,02 вес.%, осадитель метанол).

Для приближенной оценки молекулярных весов сополимеров исследовали вязкости их растворов в циклогексаноне.

Результаты и их обсуждение

По данным элементарного микроанализа, продукты сополимеризации, полученные в широком интервале исходных соотношений мономеров, содержат от 3,7 до 12,3 вес.% олова (табл. 1).

Таблица 1

Сополимеризация ВХ и БВДХО
(60°, ДАК, 1 вес.%)

Состав мономерной смеси, мол. %		Время, часы	Выход, вес. % от смеси мономеров	Sn, вес. %		Состав сополимера, мол. %			
ВХ	БВДХО					ВХ		БВДХО	
96,6	3,4	2,5	6,2	3,7	3,9	97,9	97,8	2,1	2,2
95,0	5,0	3,0	6,0	5,2	5,4	97,0	96,9	3,0	3,1
93,4	6,6	4,0	2,6	7,0	7,8	95,8	95,2	4,2	4,8
92,0	8,0	12	7,8	8,2	8,4	95,0	94,8	5,0	5,2
90,0	10,0	25	8,5	9,6	9,9	94,0	93,7	6,0	6,3
88,9	11,1	18	3,7	10,2	10,3	93,5	93,4	6,5	6,6
85,0	15,0	49	0,88	11,5	12,3	92,4	91,7	7,6	8,3
70,0	30,0	110	—	—	—	—	—	—	—

При изучении ИК-спектров продуктов сополимеризации, содержащих не менее 10 вес.% олова, обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей Sn—C (например полоса при 1080 см⁻¹), и полосы поглощения, соответствующие бутильной группе (например при 880, 1380, 1464 см⁻¹). В то же время на спектрах отсутствует полоса поглощения, соответствующая связи винил — Sn (480 см⁻¹). На спектре мономера БВДХО эта полоса имеет большую интенсивность (рис. 1). Одновременно на спектрах полимера присутствуют все максимумы поглощения, характерные для ПВХ.

Характер мессбауэровских спектров (рис. 2) продуктов сополимеризации указывает на наличие в этих продуктах оловоорганических групп строения R₂SnCl₂ (где R — алкил или арил). Наблюдающееся в спектре квадрупольное расщепление с Δ = 2,7 м.м/сек и изомерным сдвигом 1,42 м.м/сек является характерным признаком наличия группировок



Таким образом, данные по химическому составу и строению продуктов совместимой полимеризации ВХ и БВДХО позволяют считать, что эти продукты содержат оловоорганические звенья строения C₄H₉SnCl₂.

Результаты турбидиметрического титрования ряда продуктов совместной полимеризации (рис. 3) свидетельствуют об однородности состава

этих продуктов. Последовательное четырехкратное пересаживание продукта с последующим определением олова показало, что содержание олова не изменяется.

Совокупности приведенных выше данных позволяют рассматривать полученные продукты совместной полимеризации как сополимеры ВХ с БВДХО.

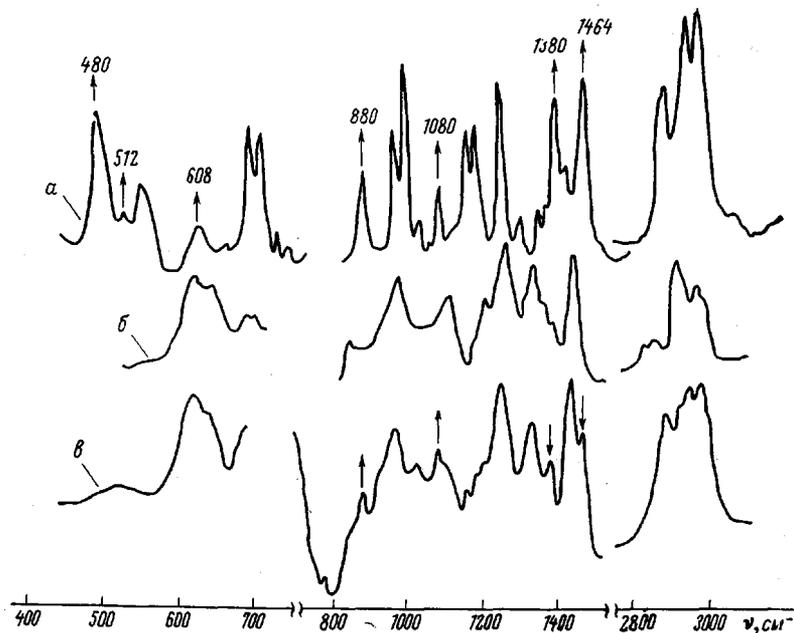


Рис. 1. ИК-спектры *n*-бутилвинилдихлорида олова (а), ПВХ (б) и сополимера ПВХ с БВДХО (в)

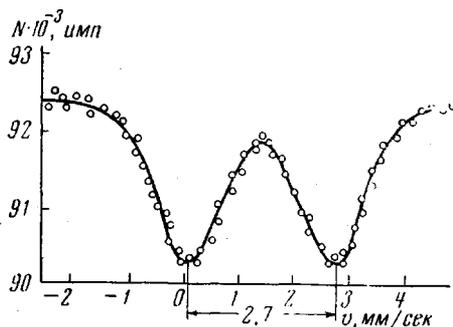


Рис. 2. Мессбауэровский спектр сополимера ПВХ с БВДХО

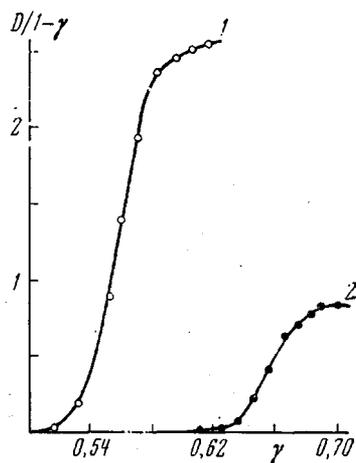


Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования: 0,02%-ного раствора ПВХ (1) и 0,02%-ного раствора продукта сополимеризации ВХ с БВДХО (2)

На основании данных химического микроанализа сополимеров была построена кривая состава сополимеров (рис. 4) и рассчитаны величины относительных реакционных способностей для ВХ (M_1) и БВДХО (M_2) с использованием методов Файнемана — Росса [5] и Джоши — Капура [6] ($r_1 = 1,5 \pm 0,2$ и $r_2 \rightarrow 0$) (рис. 5).

Сравнение полученных величин r_1 и r_2 с соответствующими величинами для системы ВХ — триэтилвинилолово (ТЭВО) ($r_1 = 1,2 \pm 0,3$, $r_2 \rightarrow 0$) [1] позволяет рассматривать БВДХО как сомономер примерно такой же активности, как и триэтилвинилолово.

Необходимо, однако, отметить, что при сополимеризации ВХ с БВДХО при соотношениях ВХ/БВДХО < 4 , т. е. при содержании БВДХО в мономерной смеси выше 20 мол.%, полимерного продукта не образуется.

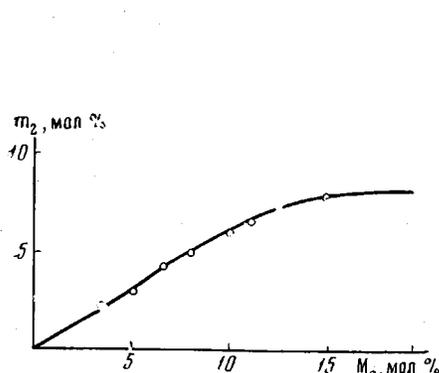


Рис. 4. Кривая состава сополимеров ВХ с БВДХО (M_2 — содержание БВДХО в исходной смеси мономеров, m_2 — содержание БВДХО в сополимере)

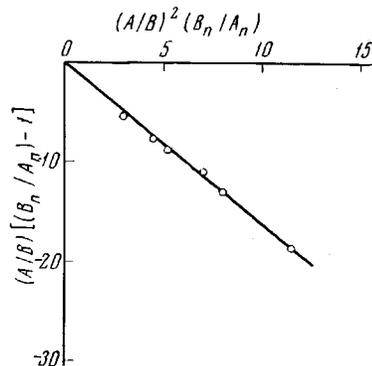


Рис. 5. Определение констант сополимеризации ВХ и БВДХО по уравнению Файнмана — Росса

В то же время при сополимеризации ВХ с ТЭВО полимерный продукт удается получить при содержании ТЭВО в исходной мономерной смеси до 60 мол. %.

Кроме того, как это следует из данных табл. 2, при увеличении содержания БВДХО в мономерной смеси происходит резкое понижение выхода полимеров и приведенной вязкости соответствующих растворов. Одной из причин этого явления могло бы быть образование малоактивного радикала строения

дальнейший рост цепи. (Попытки радикальной гомополимеризации

Таблица 2

Свойства продуктов сополимеризации ВХ и БВДХО *

Состав мономерной смеси, мол. %		Конверсия, вес. %	Содержание Sn, вес. %	Состав сополимера, мол. %		[η]	\bar{M}_w	Число звеньев БВДХО
ВХ	БВДХО			ВХ	БВДХО			
100	—	34,8	—	100	—	0,49	44 500	
98,9	1,1	22,9	1,7—1,8	99,0	1,0	0,31	28 000	4
96,6	3,4	17,8	3,7—3,9	97,8	2,2	0,21	20 000	6
93,4	6,6	2,6	7,0—7,8	95,2	4,8	0,16	14 500	9

* 60°, ДАК — 1% от смеси мономеров, продолжительность 4 часа.

БВДХО не привели к успеху.) В этом случае продукты реакции должны были бы представлять собой последовательность звеньев ВХ, заканчивающуюся звеном БВДХО.

Оценка молекулярных весов сополимеров в сопоставлении с содержанием в них Sn (от 1,7 до 7,8 вес.%) показала (табл. 2), что на одну макро-

молекулу приходится в среднем от четырех до девяти оловоорганических звеньев при изменении молекулярного веса ПВХ от 28 000 до 14 500 соответственно.

Эти данные показывают, что при сополимеризации ВХ с БВДХО происходит многократное чередование присоединения звеньев обоих мономеров, т. е. имеет место истинная сополимеризация.

Возможно, что при сополимеризации БВДХО выполняет роль добавки, понижающей активность макрорадикалов или мономеров за счет комплексообразования.

Выводы

1. Осуществлена радикальная сополимеризация винилхлорида с *n*-бутилвинилхлоридом (БВДХО) и доказан сополимерный характер образующихся продуктов.

2. Определена кривая состава сополимеров и оценены относительные активности сомономеров, оказавшиеся равными $r_1 = 1,5 \pm 0,2$ и $r_2 \rightarrow 0$.

3. Показано, что в макромолекулах сополимера содержится до десяти оловоорганических звеньев и высказано предположение о причинах понижения молекулярного веса продуктов и отсутствия полимеризационного эффекта при содержании БВДХО >20 мол. %.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Плата, Т. Б. Заварова, В. В. Мальцев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. А. Каргин, *Высокомолек. соед.*, А11, 803, 1969.
2. S. D. Rosenberg, A. J. Gibbons, H. E. Ramsden, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2137, 1957.
3. H. Ramsden, S. Plains, Пат. США 3143531, *Chem. Abstrs*, 61, 13488, 1964.
4. В. И. Гольданский, В. В. Храпов, О. Ю. Охлобыстин, В. Я. Рочев, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York — London, 1968, ch. VI, p. 336.
5. M. Fineman, S. Ross, *J. Polymer Sci.*, 5, 259, 1950.
6. R. Joshi, S. Kapur, *J. Polymer Sci.*, 14, 507, 1954.