

Все опыты проводили в среде инертного газа. В качестве полимерного объекта использовали разветвленный ПАС с молекулярным весом 30 000—40 000. Полимер получен радиационной полимеризацией мономера в комплексе с  $ZnCl_2$  до 60%-ной конверсии, выделен в виде белого порошка, хорошо растворим в метаноле, диметилформамиде, плохо — в воде, нерастворим в эфире, ацетоне.

Диэтиламид БФК [6] получали из 1,3-бутиленхлорфосфита [7] и диэтиламина; т. кип. 87—88°/8 мм;  $n_D^{20}$  1,4620.

Гексаметилтриамид фосфористой кислоты — т. кип. 30—32°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4660 и гексаэтилтриамид — т. кип. 108—110°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4578 получали из треххлористого фосфора и соответствующего амина [6].

Реакция ПАС с диэтиламидом БФК. Смесь 0,5 г ПАС, растворенного в 10 мл диметилформамида с 1,9 мл фосфамида (1:1,1), нагревали в колбе Кляйзена, приемник охлаждали сухим льдом. Полимер выделяли осаждением из реакционной смеси в эфир. Полимер сушили в вакууме над пятиокисью фосфора.

Продолжительность, температура реакции и содержание фосфора в полученных продуктах даны в табл. 1, 2.

Реакция ПАС с гексаметилтриамидом фосфористой кислоты. Аналогичным образом из 0,55 г ПАС и 7 г триамида (3 молекулы на 1 звено ПАС) получали полифосфит в виде порошка с содержанием фосфора 11,3% (по теории 13,3%).

ИК-спектры полифосфитов снимали на ИКС-22 в области 900—4000  $\text{cm}^{-1}$  с образцов в виде таблетки с КВт.

Термогравиметрический и дифференциальный анализы проводили в среде воздуха на электронных термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция), скорость нагревания 4,5 град/мин, навеска 400 мг.

### Выводы

1. Изучено фосфорилирование полиаллилового спирта амидаами кислот трехвалентного фосфора. Получены не известные ранее средние полимерные фосфиты с высоким содержанием фосфора.

2. Показано, что в зависимости от соотношения полиаллилового спирта и фосфорилирующего агента можно получить полимеры с различными свойствами.

3. Проведена оценка термостойкости полученных полифосфитов.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
6 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Петров, Э. Е. Нифантьев, Т. Н. Лысенко, В. П. Евдаков, Ж. общ. химии, 31, 2377, 1961.
2. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Поляк, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 299, 1967.
3. Э. Е. Нифантьев, А. П. Гусев, В. В. Тарасов, Ж. общ. химии, 36, 1124, 1966.
4. Э. Е. Нифантьев, Н. Л. Иванова, Вестник МГУ, 4, 104, 1968.
5. Э. Е. Нифантьев, Н. Л. Иванова, И. Ф. Фурсенко, Ж. общ. химии, 39, 854, 1969.
6. А. Е. Арбузов, В. М. Зороastrova, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 789.
7. А. Е. Арбузов, В. М. Зороastrova, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 536.

УДК 541.64:547.538.141

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИНЫ ГИДРОФИЛЬНОЙ ЧАСТИ НЕИОННОГО ЭМУЛЬГАТОРА НА ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

**A. B. Зуйков, И. А. Грицкова, Е. Б. Малюкова,  
Ж. А. Бедина, С. С. Медведев**

Исследование влияния длины гидрофильной части молекулы эмульгатора на основные закономерности процесса полимеризации стирола, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК), проводили на

ряде синтезированных для этой цели поверхностно-активных веществ (ПАВ), представляющих собой продукты конденсации цетилового спирта и окиси этилена.

Число присоединенных групп окиси этилена меняли от 8 до 40. Катализатором служил NaOH в количестве 0,1% к весу цетилового спирта. Синтез осуществляли в токе азота при 130° и давлении 1,5—2 атм. О чистоте продуктов судили по измерению удельной электропроводности, которая изменялась в пределах (1,1—1,3)  $10^{-5}$  ом<sup>-1</sup> мм<sup>-1</sup>. Характеристика синтезированных эмульгаторов приведена в табл. 1.

Методики проведения полимеризации и определения мицеллярных весов полимеров описаны в работе [1].

Во всех опытах по определению скорости полимеризации выход полимера пропорционален времени и не зависит от изменяющейся в процессе полимеризации концентрации мономера до относительно высоких степеней конверсий (50—60%).

Как следует из экспериментальных данных, начиная с определенной степени окисиэтилирования (20 групп окиси этилена), реализуется эмульсионный механизм полимеризации, причем скорость процесса (при по-

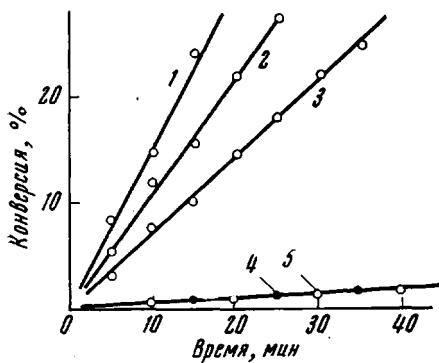


Рис. 1

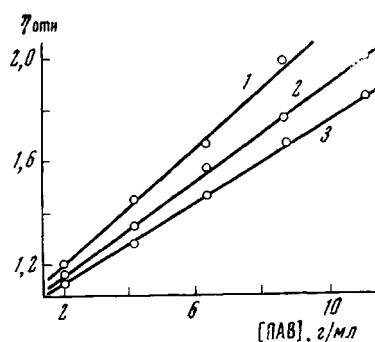


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени для C-40 (1), C-30 (2), C-20 (3), C-8 (4) и полимеризации стирола в массе (5). Соотношение эмульгатор / мономер  $2,04 \cdot 10^{-4}$  моль ПАВ / мл стирола, ДАК —  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/мл стирола; 50°

Рис. 2. Зависимость  $\eta_{\text{отн}}$  от водных растворов эмульгаторов с различной степенью окисиэтилирования от концентрации ПАВ в растворе для C-40 (1), C-30 (2), C-20 (3)

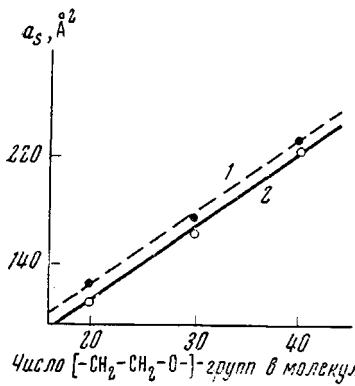


Рис. 3

Рис. 3. Изменение площадей, занимаемых молекулами эмульгаторов с различной степенью окисиэтилирования в мицеллах (1) и на поверхности латексных частиц (2) в зависимости от длины гидрофильной части молекулы

стоянной мольной концентрации эмульгатора) возрастает с увеличением длины гидрофильной части (рис. 1). В связи с этим интересны данные по изменению мицеллярных весов (или чисел агрегации) и площади, занимаемой молекулами эмульгаторов в мицеллах  $a'_s$ , и на поверхности латексных частиц  $a_s$  в зависимости от длины гидрофильной части молекулы, приведенные в табл. 2.

Величина  $a'_s$  была рассчитана, исходя из предположения о сферической форме мицелл эмульгатора, которое подтверждается постоянством эффективного удельного объема, рассчитанного по уравнению Гута и Симха [2], связывающему объемную долю дисперсных латексных частиц с относительной вязкостью растворов эмульгаторов  $\eta_{\text{отн}}$  (рис. 2 и 3).

Площади, занимаемые молекулами эмульгатора в адсорбционном слое, определяли методом адсорбционного титрования [3].

Как следует из табл. 2, площади, приходящиеся на молекулу в мицеллах эмульгатора, сопоставимы с площадями, занимаемыми ими в адсорбционном слое.

Таблица 1

Характеристика синтезированных эмульгаторов\*

Эмульгатор	Число групп окиси этилена	Молекулярный вес
C-8	8	595
C-20	20	1123
C-30	30	1564
C-40	40	2004

\* Исходное вещество — цетиловый спирт.

Сопоставление кинетических данных с измерениями мицеллярных весов показывает, что возрастание скорости полимеризации со степенью оксиэтилирования связано с увеличением площади, занимаемой молекулой эмульгатора в адсорбционном слое.

### Выводы

- Исследована эмульсионная полимеризация стирола, инициированная динитрилом азоизомасляной кислоты, в присутствии цетиловых спиртов различной степени оксиэтилирования.
- Установлено, что, начиная со степени оксиэтилирования 20, реализуется эмульсионный механизм полимеризации.
- Показано, что увеличение скорости полимеризации со степенью оксиэтилирования эмульгатора связано с увеличением площади, занимаемой молекулой эмульгатора в адсорбционном слое.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27 VIII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- А. В. Зуйков, Диссертация, 1969.
- С. С. Воядский, Коллоидная химия, изд-во «Химия», 1964.
- Р. Э. Нейман, Коагуляция синтетических латексов, Изд-во Воронежского университета, 1967.

УДК 541.8 : 539.2

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В НАПОЛНЕННЫХ РАСТВОРАХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ИХ РАССЛОЕНИЯ

Е. Д. Яхнин, О. И. Любомирова

Ранее было показано [1—3], что в процессах структурообразования в наполненных растворах кристаллизующихся полимеров большую роль играет выделение новой полимерной фазы. В системе возникает единая минерально-полимерная структура повышенной прочности, величина которой зависит от количества выделившейся полимерной фазы и намного превышает прочность структуры из частиц того же наполнителя в истинном растворе полимера. Так, выделение полимерных кристалликов в наполненных спиртовых растворах полиамида приводит [1, 2] к увеличению проч-