

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 547 (341 + 391)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛЕНФОСФОНАТОВ С МЕТИЛАКРИЛАТОМ

*К. А. Макаров, С. Д. Шенков, В. М. Игнатьев,
С. В. Круглов, А. Ф. Николаев*

Было показано, что замена винильного радикала при фосфоре 1,3-алкадиеновым значительно увеличивает способность фосфорсодержащих мономеров к сополимеризации [1, 2].

Константы сополимеризации r_1 и r_2 ДЭБФ и ДББФ (M_1)
с МА (M_2) в массе в присутствии 0,5 вес.% ДАК при 70°

M_1	M_2	r_1	r_2	$1/r_2$
ДЭБФ	МА	$0 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,5$	0,0952
ДББФ	МА	$0 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,5$	0,1205

В данном сообщении приводятся результаты сополимеризации диэтилового и дигидрилового эфиров 3-метилбутадиен-1,2-фосфоновой кислоты (ДЭБФ и ДББФ соответственно) с метилакрилатом (МА). В литературе отсутствуют какие-либо данные о способности к сополимеризации фосфорсодержащих алленов.

Экспериментальная часть

ДЭБФ и ДББФ получены по методике [3] и имели константы, соответствующие литературным данным [3, 4]. Оба мономера очищали с применением колонки Видмаря высотой 10 см, что позволило получить их хроматографически чистыми [5]. МА очищали обычным методом [6]. Сополимеризацию проводили в блоке в стеклянных ампулах при $70 \pm 0,1^\circ$ в присутствии 0,5 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в среде аргона. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением из раствора в хлороформе *n*-гексаном, сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию фосфора, определяемого калориметрическим методом.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведен ИК-спектр сополимера ДЭБФ — МА. В спектре сополимера отсутствует интенсивный пик в области 1950—1960 cm^{-1} , характерный для алленовой группировки ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), что указывает на участие эфиров 3-метилбутадиен-1,2-фосфоновой кислоты в реакции сополимеризации.

Наличие в сополимере фосфорсодержащих звеньев подтверждается характерным поглощением в области 1300—1250 cm^{-1} (поглощение группы $\text{P}=\text{O}$) и в области 1163 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$). Поглощение в области 1730 cm^{-1} характерно для сложноэфирной карбонильной группы МА. Ин-

тенсивное поглощение в области 3000–2800 и 1500–1300 cm^{-1} возникает за счет валентных и деформационных колебаний метильной и метиленовой групп. На рис. 2, кривая I представлена зависимость выхода сополимера от состава исходной смеси. Выход сополимера уменьшается с увеличением концентрации фосфорсодержащего мономера в исходной смеси.

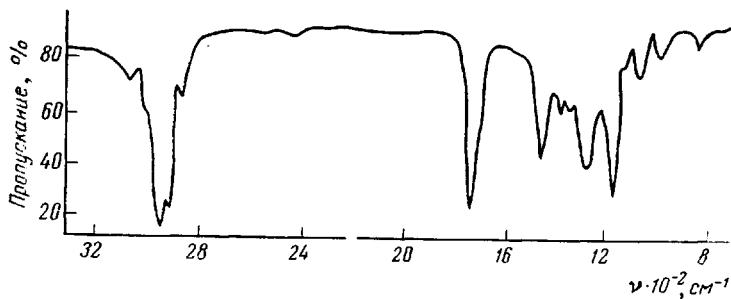


Рис. 1. ИК-спектр ДЭБФ – МА сополимера

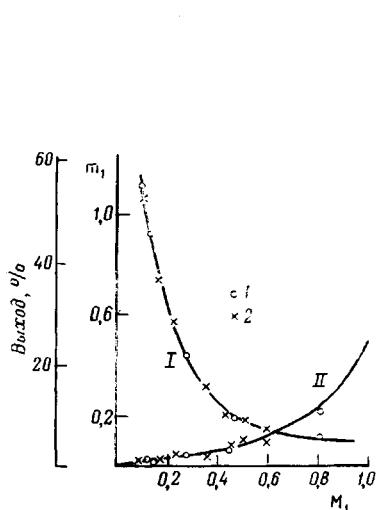


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров (I) и выхода (II) от со-става исходной смеси

0,5 вес.% ДАК, время — 2 часа, 70°. m₁ — мольная доля ДЭБФ (ДББФ) в сополимере; M₁ — в исходной смеси; 1 — ДЭБФ, 2 — ДББФ

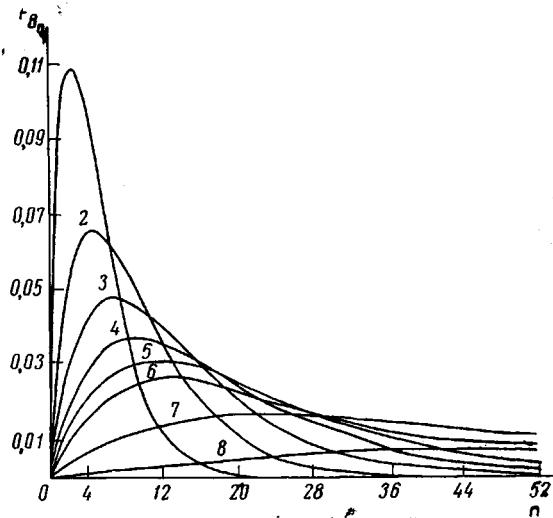


Рис. 3. Внутримолекулярное распределение звеньев МА в сополимере ДЭБФ – МА

МА в исходной смеси (мол. доли): 1 — 0,2; 2 — 0,4; 3 — 0,6; 4 — 0,8; 5 — 1,0; 6 — 1,2; 7 — 2,0; 8 — 5,0; F_{Bn} — мольная доля звеньев МА, составленных из n мономерных единиц; n — число молекул МА, вошедшее в звено

Кривые для системы ДЭБФ – МА и ДББФ – МА практически совпадают. Из рис. 2, кривая II видно, что при любом составе исходной смеси сополимер значительно обеднен фосфорсодержащим компонентом (содержание фосфора от 0,5 до 2,9 вес. %, что соответствует содержанию фосфорорганического компонента от 1,16 до 9,4 мол. %). Сополимеры представляют собой белые или бесцветные каучукоподобные вещества, хорошо растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, осаждающиеся алифатическими углеводородами и спиртами. С уменьшением мольной доли МА в сополимере растворимость в вышеназванных растворителях увеличивается. Увеличение растворимости, вероятно, можно объяснить тем, что с уменьшением мольной доли МА в исходной смеси уменьшается средняя длина звеньев, в виде которых этот мономер входит в сополимер (рис. 3), т. е. увеличивается склонность мономеров к чередованию в макромолекулах.

Константы сополимеризации, рассчитанные по интегральному уравнению Майо — Льюиса на ЭВМ приведены в таблице, из которой видно, что растущий полимерный радикал, заканчивающийся звеньями ДЭБФ (ДББФ), реагирует только с «чужим» мономером ($r_1 = 0$). Подтверждением служит и то обстоятельство, что гомополимеры ДЭБФ и ДББФ не удалось получить нагреванием при 70° в течение 50 час. в присутствии ДАК (1 вес. %). Растущий полимерный радикал, оканчивающийся звеном МА, реагирует со «своим» мономером примерно в 11 раз быстрее, чем с мономером ДЭБФ. Из сравнения значений $1/r_2$ видно, что ДББФ несколько более активен по отношению к радикалу МА, чем ДЭБФ.

Выходы

1. Вычислены константы сополимеризации диэтилового и бутилового эфиров 3-метилбутадиен-1,2-фосфоновой кислоты (M_1) с метилакрилатом (M_2) $r_1 = 0$, $r_2 = 10,5$ и $r_1 = 0$, $r_2 = 8,3$ соответственно, что указывает на незначительную активность фосфорсодержащего компонента при сополимеризации с метилакрилатом.

2. Показано, что замена алкадиеновой группы на алленовую в фосфорсодержащих мономерах снижает их сополимеризационную способность с метилакрилатами.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
16 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, Т. К. Соловьев, Высокомолек. соед., Б11, 712, 1969.
2. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, С. Д. Шенков, И. С. Охрименко, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б11, 913, 1969.
3. В. М. Игнатьев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 37, 1898, 1967.
4. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. М. Яковенко, Ж. общ. химии, 35, 1210, 1965.
5. В. М. Игнатьев, И. А. Зейлигер, Л. Н. Воробьев, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 39, 2433, 1969.
6. П. Вацулек, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.

УДК 541.64

ЗАКОН ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

О. Л. Кухто, В. Я. Дударев, Б. Н. Сынзыныс

Известно, что ангармонизм колебаний атомов определяет теплопроводность, тепловое расширение и другие свойства кристаллов. Термодинамика связывает коэффициент объемного расширения α_v кристаллов с теплоемкостью C_v , так называемым законом Грюнайзена

$$\alpha_v = \gamma_g \frac{C_v}{B_t V}, \quad (1)$$

где B_t — объемный изотермический модуль, равный обратной величине сжимаемости, а V — удельный объем.

Для металлических и ионных кристаллов экспериментальные данные в широком интервале температур хорошо согласуются с уравнением (1)