Образовавшийся полимер отмывали несколькими порциями воды, предварительно охлажденной льдом, до отрицательной реакции на Cl. Остатки воды отгоняли в вакууме при комнатной температуре, и полимер оставляли в эксикаторе над P_2O_5. При нагревании в вакууме от полимера было отогнано 2,2 *г* циклического продукта. Получено 12,81 *г* полимера (61%).

Найдено, %: C 27,65; H 3,10; F 37,55; N 4,34; P 9,90. $C_7H_{10}F_6NO_3P$. Вычислено, %: C 27,91; H 3,32; F 37,87; N 4,65; P 10,30.

Синтез *бис*-(гептафторбутил)диметиламидофосфата. К 49,25 *г* диметиламидодихлорфосфата в 100 *мл* абсолютного диэтилового эфира при охлаждении льдом прибавляли при перемешивании в течение 1 часа 0,608 моля гептафторбутилата натрия в 750 *мл* диэтилового эфира, затем температуру реакционной смеси доводили до комнатной и кипятили с обратным холодильником в течение 0,5 часа. Осадок отфильтровывали, эфир отгоняли на водяной бане. Разгонкой в вакууме получено 122,1 *г* соединения II (82%); т. кип. 86—87°/3 *тор*.

Найдено, %: C 24,55; H 1,84; F 53,85; N 2,31; P 5,98. $C_{10}H_{10}F_{14}NPO_3$. Вычислено, %: C 24,53; H 1,64; F 54,39; N 2,86; P 6,34. n_D^{20} 1,3325; d_4^{20} 1,5611; MR_D 64,35 (вычислено 64,41). (При вычислении величины MR_D использовано значение атомной рефракции азота для третичных аминов, равное 2,840 [8].)

Термические перегруппировки II. 81 *г* соединения II нагревали в запаянной ампуле из стекла пирекс 17 час. при 260—270°. Образовавшуюся смесь продуктов реакции разгоняли при атмосферном давлении на две фракции: фракцию с т. кип. 120—160° (25 *г*) и фракцию с т. кип. 160—200° (43 *г*). Из второй фракции, состоявшей (по данным ГЖХ) в основном из исходного продукта и *трис*-(гептафторбутил)фосфата, последний выделяли препаративной хроматографией на хроматографе ПАХВ-04, фаза — 15% СКТ и 5% НСКТ-33 на целите 545, длина колонки 3 *м*, диаметр 20 *мм*, температура колонки 100°, скорость газа 1,2 *л/мин*, газ-носитель — водород. Было получено 4,5 *г трис*-(гептафторбутил)фосфата с n_D^{20} 1,3110 (лит. данные [7] n_D^{20} 1,3108).

25 *г* фракции I растворяли в 80 *мл* диэтилового эфира и через раствор при охлаждении льдом пропускали сухой газообразный HCl до прекращения выпадения осадка солянокислого амина. Осадок отфильтровывали, промывали 30 *мл* эфира и высушивали в вакууме. Получено 3,45 *г* солянокислого гептафторбутилдиметиламина.

Найдено, %: C 22,63; H 3,03; F 51,92; N 5,47; Cl 13,21. $C_6H_9ClF_7N$. Вычислено, %: C 22,77; H 3,42; F 52,47; N 5,31; Cl 13,47.

ИК-спектры полученных соединений сняты на приборе ИКС-22 на призме из NaCl в пределах 700—5000 $см^{-1}$. Спектры ЯМР-F^{19} сняты на приборе Bruker Spectrospin HX-90 на частоте 84,67 *Мгц*.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию 18 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский*, Высокомолек. соед., *A15*, 2453, 1973.
2. *В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев*, Ж. общ. химии, *40*, 2011, 1970.
3. *Н. А. Яворская, В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев*, Авт. свид., 258294, 1968, Бюлл. изобретений, 1970, № 1, 31.
4. *В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев*, Высокомолек. соед., *A14*, 653, 1972.
5. *Э. Е. Нифантьев*, Химия фосфорорганических соединений, МГУ, 1971, стр. 226.
6. *G. M. Kosolapoff*, Organophosphorus compounds, New York — London, 1950, p. 285.
7. *K. Sellars*, J. Appl. Chem., *6*, 45, 1956.
8. *А. Е. Чичибабин*, Основные начала органической химии, Госхимиздат, 1963, т. 1, стр. 540.

УДК 541.64 : 539.199 : 532.74

О ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПОПЕРЕЧНЫХ РАЗМЕРАХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

В. П. Будтов

Изучение гидродинамических свойств разбавленных растворов полимеров является широко распространенным методом определения структуры молекул [1]. Вычисление молекулярных параметров ведется с использованием теоретических результатов, полученных при рассмотрении движения в непрерывной среде.

Для высокомолекулярных веществ использование гидродинамики сплошной среды не вызывает особых сомнений в связи с большим различием в размерах диффундирующей молекулы и молекул растворителя. Для низкомолекулярных полимеров и олигомеров применение результатов, полученных с использованием гидродинамики сплошной среды,

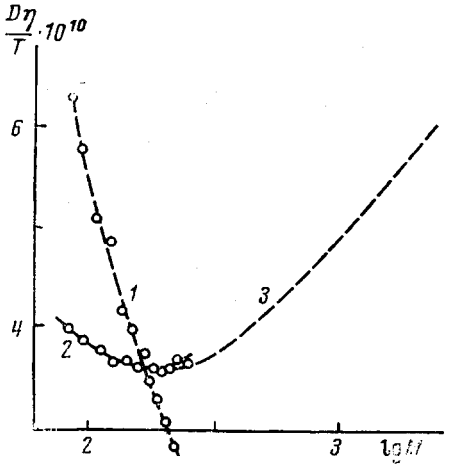

Рис. 1

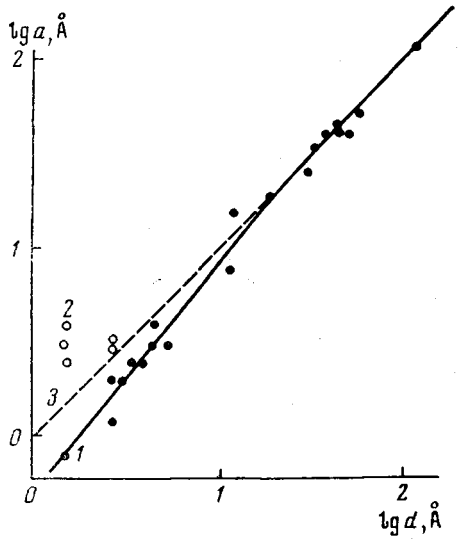

Рис. 2

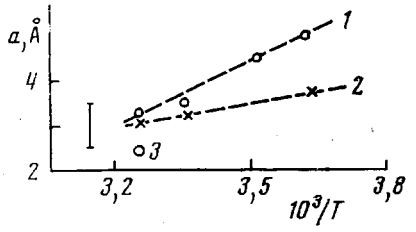

Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $D\eta$ от молекулярной массы для *н*-алканов при бесконечном разведении (*1*) и в массе (*2*, *3*)

Рис. 2. Зависимость эффективного гидродинамического поперечника *a* от геометрического поперечника *d*

1 — в растворителях без специфического взаимодействия, *2* — со специфическим взаимодействием, *3* — при $a = d$

Рис. 3. Зависимость *a* от температуры для растворов амидов (*1*), спиртов (*2*) и в воде (по данным [15]), *3* — спирты в CCl_4. Слева указана погрешность в определении *a*

вызывает большие сомнения, ибо как поперечник, так и длина диффундирующей цепи сравнима с размерами молекул растворителя. Так, например, изовязкостный коэффициент диффузии $D\eta$ (D — коэффициент самодиффузии, η — вязкость среды) нельзя прямо сопоставить со структурой диффундирующей молекулы. Действительно, $D\eta$ для определенных углеводородов в разбавленных растворах уменьшается с ростом длины диффундирующей цепочки в соответствии с результатами макроскопической гидродинамики, в массе эта зависимость выражается кривой с минимумом (рис. 1) [2—4]. Это говорит о том, что в среде, состоящей из цепных молекул, скорость броуновского движения макромолекулы может определяться не макроскопической вязкостью.

Однако было показано в работе [5], что даже в случае, когда скорость броуновского движения определяется не макроскопической вязкостью, основные результаты гидродинамики цепных молекул, основанные на результатах гидродинамики сплошной среды, применимы к анализу диф-

фузионного движения цепных молекул. А именно, для анализа диффузии молекул гексана в гексадекане необходимо учитывать внутримолекулярные гидродинамические взаимодействия так же, как и при диффузии гексана в растворителе, состоящем из сферических молекул, например, тетрахлорметане.

В данной работе проводится анализ зависимости гидродинамического поперечника цепной молекулы, определяемого из данных по коэффициенту поступательного трения, от вандерваальсова поперечника цепи и взаимодействия диффундирующей молекулы с молекулами растворителя. Надо отметить, что аналогичный анализ данных, полученных из значений характеристических вязкостей олигомеров и низкомолекулярных полимеров, хотя принципиально возможен, но чрезвычайно затруднителен [6]. Определение гидродинамического поперечника a цепной молекулы проводили с использованием соотношений для коэффициента поступательного трения f_0 [7]

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} = \begin{cases} \ln\frac{L}{a} + 0{,}57 + 0{,}43\frac{a}{L} & \text{при } 2a < L < A \\ \ln\frac{L}{a} + 0{,}57 + 0{,}25\frac{L-2a}{A} & \text{при } A < L < 2A \\ \ln\frac{A}{a} - 0{,}29 + 1{,}843\sqrt{\frac{L}{A}} & \text{при } 2A < L, \end{cases}$$

где η_0 — вязкость растворителя, L — контурная длина молекулы, A — размер статистического сегмента. Эти соотношения были получены аналитическим описанием (погрешность $\sim \pm 0{,}5\%$) данных расчетов на ЭВМ [7—9] с использованием гидродинамической модели Кирквуда — Райзмана [10] и теоретических результатов при $L \ll A$ и $L \gg A$ ($L \gg a$) [10—12]. Определение значений a проводили с использованием соответствующих построений экспериментальных данных [13]. На рис. 2 приведены зависимости значений a от геометрического поперечника цепи d, которые рассчитывали с использованием длин связей боковых радикалов цепных молекул (брали удвоенную длину бокового заместителя). Описание экспериментальных данных приводится в оригинальных работах [4, 7, 13—21]. Приведенные данные показывают, что при $d > 10$ Å наблюдается хорошее соответствие между значениями a и d. При $d < 10$ Å для цепных молекул в растворителях при отсутствии специфических взаимодействий между диффундирующей молекулой и молекулой растворителя $a < d$. При этом соотношение между такими значениями гидродинамического поперечника $a = a_0$ и d описывается (средний размер молекул растворителя ~ 3—5 Å) соотношением

$$a_0 = \frac{d}{1 + \frac{1{,}26}{d}}$$

При наличии специфических взаимодействий между диффундирующей молекулой и молекулами растворителя (например, водородные связи) $a > d$, и значение a зависит от энергии теплового движения (рис. 3).

Таким образом, уравнения макроскопической гидродинамики позволяют описывать молекулярное движение цепных молекул как больших, так и малых размеров. Однако определяемый гидродинамический поперечник при $d < 10$ Å является функцией межмолекулярного взаимодействия и геометрического поперечника цепной молекулы. В этом как раз и заключается несовершенство гидродинамики сплошной среды при описании поступательного движения цепных молекул.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию 10 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель*, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
2. *D. McCall, D. Douglass, M. Anderson*, J. Chem. Phys., *30*, 771, 1959.
3. *A. Doolittle*, J. Appl. Phys., *22*, 1031, 1471, 1951.
4. *О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов*, Сб. Ядерно-магнитный резонанс, ЛГУ, 1970, № 4, стр. 83.
5. *В. П. Будтов*, Ж. физ. химии, *48*, 485, 1974.
6. *В. П. Будтов*, Высокомолек. соед., *Б16*, 430, 1974; Ж. физ. химии, *48*, 2805, 1974.
7. *В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Н. К. Яновская*, Ж. физ. химии, *48*, 265, 1974.
8. *R. Burchart, J. Merril*, J. Chem. Phys., *46*, 1985, 1967.
9. *E. Paul, R. Mazo*, J. Chem. Phys., *48*, 1405, 1968.
10. *Д. Райзман, Д. Кирквуд*, Сб. Реология, ред. Ф. Эйрих, Изд-во иностр. лит., 1962.
11. *W. Stockmayer, J. Hearst*, J. Chem. Phys., *73*, 1155, 1969.
12. *О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер*, Высокомолек. соед., *3*, 1863, 1962.
13. *В. Н. Цветков*, Успехи химии, *38*, 1674, 1969.
14. *Е. В. Корнеева*, Диссертация, 1973.
15. *C. Cary-Bobo, H. Water*, J. Phys. Chem., *73*, 217, 1960.
16. *Г. М. Павлов, С. Я. Магарик, Г. А. Фомин, В. М. Ямщиков, Г. А. Андреева, В. С. Сказка, И. Г. Кириллова, В. Н. Цветков*, Высокомолек. соед., *А15*, 1697, 1973.
17. *В. А. Маринин*, Ж. физ. химии, *2*, 988, 1953.
18. *I. Zeigler, L. Preund, H. Benoit, W. Kern*, Makromolek. Chem., *37*, 217, 1960.
19. *S. Klasson, W. Kern, P. Norberger, H. Heitz*, Makromolek. Chem., *87*, 1, 1965.
20. *I. Cowie, S. Bewater*, J. Polymer Sci., *C30*, 85, 1970.
21. *S. Rossi, U. Bianchi, V. Magnusso*, J. Polymer Sci., *30*, 175, 1958.

УДК 541.64 : 547.279.3

ВЛИЯНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ БИССУЛЬФИДОВ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Ю. И. Егоров, Г. М. Прохоров, Р. В. Зайнуллина, О. И. Корчев

Известно, что термоокислительную стабильность ПММА повышают введением в полимер соединений, имеющих в своем составе сульфидную серу, например алкилтиоалкилметакрилатов или тиометакрилатов [1, 2]. Мы исследовали возможность использования для этой цели добавок низкомолекулярных алифатических биссульфидов, а также смеси биссульфидов, полученных из узкой фракции (230—240°) концентратов нефтяных меркаптанов.

ММА очищали обычным методом [3]. Для полимеризации использовали фракцию с $T_{кип}$ = 42°/100 *тор*. ДАК многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянной массы; $T_{пл}$ = 103,5°.

Биссульфиды: C_5H_{11} — S — C_4H_8 — S — C_5H_{11} — 1,4-*бис*-(*н*-амилтио)бутан (I) ($T_{кип}$ 163—164°/1,5 *тор*, d_4^{20} 0,9467, n_D^{20} 1,4911); C_8H_{17} — S — C_2H_4 — S — C_8H_{17} — 1,2-*бис*-(*н*-октилтио)этан (II) ($T_{пл}$ = 29—30°, n_D^{30} 1,4832), $C_{12}H_{25}$ — S — C_2H_4 — — $SC_{12}H_{25}$ — 1,2-*бис*-(*н*-додекантио)этан (III) ($T_{пл}$ = 52—53°) синтезировали из соответствующих меркаптанов и дигалоидалканов в спиртово-щелочном растворе, очищали либо вакуумной перегонкой, либо перекристаллизацией. Чистоту биссульфидов контролировали хроматографически.

Смесь биссульфидов, соответствующую общей формуле $(C_{12}H_{25}S)_2C_2H_4$ (IV), синтезировали из узкой фракции (230—240°) меркаптанов. Меркаптаны переводили в меркаптиды и реакцией с 2,2-дихлорэтаном в спиртово-щелочном растворе превращали в биссульфиды. Выход сульфидов 75—85% от теоретич. Очистку проводили фильтрованием эфирного раствора через окись алюминия. Очищенный продукт (n_D^{20} 1,4996, d_4^{20} 0,9389) представлял собой смесь изомерных биссульфидов, имеющих разветвление