

лическая вода (с примесью стеклообразной воды), область III — высокоэластический раствор воды в декстстране и кристаллы воды.

Если сопоставить рис. 2 и таблицу данной работы с рис. 4 работы [1], то видно, что кривые концентрационной зависимости T_c системы декстрран — вода, полученные в двух работах, совпадают в пределах ошибок измерений $\sim 5^\circ$. Однако, по данным настоящей работы, понижение $T_{\text{пл}}$ воды (избытка над растворимостью) в системе при уменьшении ее содержания от 100 до 22,5 вес.% составляет $\sim 3^\circ$, что не согласуется с результатами работы [1].

Полагаем, что данные работы [1] для $T_{\text{пл}}$ воды в ее смесях с декстрраном неточны ввиду недостатков методики измерений этой величины в работе [1].

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Институт химии древесины АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
9 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Иоелович, И. Ф. Кайминь, Ф. Ф. Ткаченко, Высокомолек. соед., B17, 249, 1975.
2. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Сб. Термодинамика органических соединений, Горький, 1976, вып. 5, стр. 89.
3. И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, М. С. Шейман, Ю. В. Овчинников, Н. В. Каракин, С. С. Зарудаева, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 2, стр. 98.
4. И. Б. Рабинович, С. С. Зарудаева, А. Н. Мочалов, Н. В. Лукьянова, Е. Б. Пегова, Т. Б. Хлюстова, В. Ф. Урьяш, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1974, вып. 1, стр. 118.
5. И. Б. Рабинович, М. С. Шейман, Л. Я. Цветкова, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1974, вып. 1, стр. 123.
6. С. С. Зарудаева, И. Б. Рабинович, Т. Б. Хлюстова, Т. И. Шипунова, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 65.
7. Л. А. Фаминская, В. А. Маслова, И. Б. Рабинович, В. Н. Зиборова, В. Ф. Урьяш, Б. П. Штаркман, И. Н. Разинская, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 71.

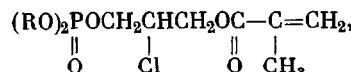
УДК 541.64:547.538.141:546.185

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Ленин А. С.

Ранее сообщалось об исследовании сополимеризации γ -метакрилоил- β -хлорпропиловых эфиров фосфоновых кислот [1]. Были получены сополимеры, обладающие пониженной горючностью и не уступающие по физико-механическим свойствам ПС и ПММА.

Настоящая работа посвящена сополимеризации ряда γ -метакрилоил- β -хлорпропиловых эфиров фосфорных кислот общей формулы



где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{n-C}_3\text{H}_7$, C_6H_5 , со стиролом и метилметакрилатом (ММА) в массе.

Фосфорорганические мономеры (ФОМ) получены по известному способу [2] и имели следующие характеристики: γ -метакрилоил- β -хлорпропилдиэтилфосфат (ФОМ-I): n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 1,2093, ММ: найдено (эбуллиоскопия) 312,27; вычислено

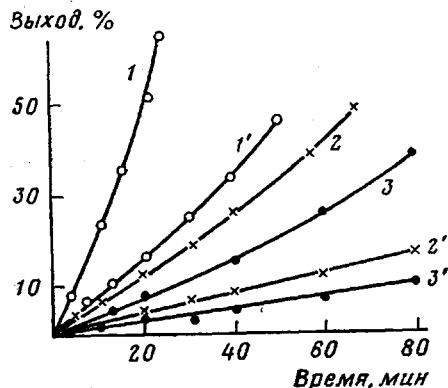


Рис. 1

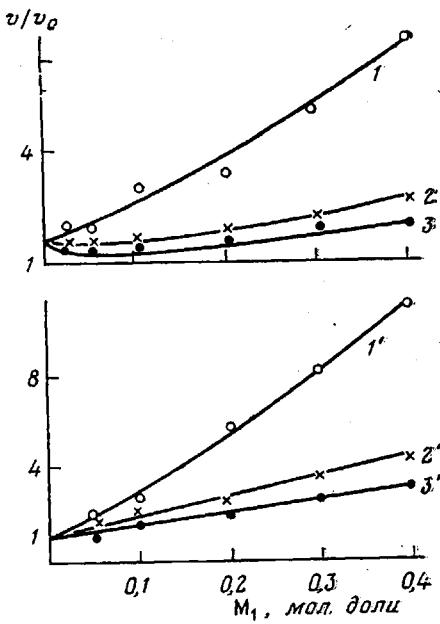


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от времени при сополимеризации 20 мол. % ФОМ-I (1, 1'), ФОМ-II (2, 2'), ФОМ-III (3, 3') с ММА (1-3) и со стиролом (1'-3') при 60°

Рис. 2. Зависимость относительных скоростей сополимеризации от состава мономерной смеси. Обозначение см. рис. 1

314,71. MR_D : найдено 70,21, вычислено 70,87; элементный состав $C_{11}H_{20}O_6PCl$: найдено, %: C 42,30, H 6,27, P 9,90, Cl 11,48; вычислено, %: C 41,98, H 6,41, P 9,84, Cl 11,27.

γ-Метакрилоил-β-хлорпропилдипропилfosфат (ФОМ-II): n_D^{20} 1,4526, d_4^{20} 1,1641, MM: найдено (эбулиоскопия) 341,40, вычислено 342,76. MR_D : найдено 79,62, вычислено 80,17; элементный состав $C_{13}H_{24}O_6PCl$: найдено, %: C 45,32, H 7,16, P 9,11, Cl 10,60; вычислено, %: C 45,55, H 7,06, P 9,04, Cl 10,35.

γ-Метакрилоил-β-хлорпропилдифенилfosфат (ФОМ-III): n_D^{20} 1,5292, d_4^{20} 1,2588, MM: найдено (эбулиоскопия) 408,20 вычислено 410,79. MR_D : найдено 100,74, вычислено 100,96; элементный состав $C_{19}H_{20}O_6PCl$: найдено, %: C 55,70, H 4,61, P 7,61, Cl 8,58; вычислено, %: C 55,54, H 4,87, P 7,55, Cl 8,64. Чистота мономеров (не менее 99,5%) подтверждалась данными ГЖХ. Стирол и ММА очищали стандартными методами [3]. В качестве инициатора использовали ДАК, дважды перекристаллизованный из этанола ($t_{пл}$ 105°), в количестве 0,2 мол. % от смеси мономеров.

Сополимеризацию проводили в массе, зависимость выхода сополимеров от времени изучали гравиметрическим методом. Ампулы со смесью мономеров освобождали от кислорода воздуха многократным замораживанием с последующим вакуумированием и заполнением аргоном. Для прекращения процесса сополимеризации ампулу охлаждали до -70°. Затем сополимер высаждали в этанол, для очистки от мономеров подвергали экстракции смесью этанола с хлороформом и сушили до постоянной массы в вакууме при 40°. Образование сополимеров подтверждено данными турбидиметрического титрования. Состав сополимеров определяли по анализам на фосфор. Расчет констант сополимеризации производили по универсальному методу на ЭВМ «Одра 1204» [4]. Характеристические вязкости $[\eta]$ определяли из 1%-ных растворов сополимеров в гексаметилфосфортриамиде при 30° на вискозиметре Уббелоде. Эффективные константы передачи цепи на мономеры определяли по методу Майо [5].

Зависимость выхода сополимеров от времени (рис. 1) имеет линейный характер до 20–30%-ной конверсии, далее общая скорость процесса возрастает, вероятно, вследствие проявления гель-эффекта.

При исследовании зависимости относительной скорости сополимеризации от соотношения сомономеров (рис. 2) установлено, что с увеличением доли фосфорсодержащего компонента (M_1) общая скорость сополимеризации увеличивается независимо от его природы. Однако из сравнения от-

Таблица 1

Константы сополимеризации r_1 и r_2 , факторы Q_1 и e_1 фосфорорганических мономеров

M_1	M_2	r_1	r_2	r_1r_2	$1/r_2$	Q_1	e_1
ФОМ-I	Стирол	0,37±0,01	0,64±0,08	0,237	1,563	0,60	+0,40
		0,22±0,03	0,47±0,02	0,103	2,128	0,64	+0,71
		0,65±0,04	0,22±0,04	0,143	4,546	1,50	+0,60
ФОМ-II	MMA	0,73±0,03	1,20±0,13	0,876	0,833	—	—
		0,57±0,01	0,81±0,01	0,462	1,235	—	—
		0,33±0,03	0,76±0,05	0,251	1,316	—	—

Таблица 2

Характеристические вязкости растворов сополимеров ФОМ (M_1) с MMA

M_1	Количество фосфора в сополимере, %	[η], дЛ/г	M_1	Количество фосфора в сополимере, %	[η], дЛ/г
ФОМ-I	1,19	1,15	ФОМ-III	1,48	0,75
	2,70	1,58		1,52	0,79
	3,60	1,75		2,74	1,18
ФОМ-II	1,69	1,02	ФОМ-III (сополимеризация в растворе)	1,86	1,00
	2,84	1,24		3,16	0,95
	4,14	1,83		3,49	0,67
				5,05	0,47

носительных скоростей в системах стирол и MMA, ФОМ можно расположить в следующий ряд: ФОМ-I>ФОМ-II>ФОМ-III, т. е. с увеличением объема заместителей в фосфорной группировке общая скорость сополимеризации уменьшается. Такая закономерность отмечалась и при сополимеризации других фосфорсодержащих метакрилатов [6, 7].

Из значений констант сополимеризации (табл. 1) следует, что фосфорсодержащие макрорадикалы предпочтительнее присоединяются к стиролу и MMA ($r_1 < 1$), а радикалы ПС и ПММА — к фосфорсодержащим мономерам ($r_2 < 1$).

Активность ФОМ (по $1/r_2$) к противоположным по полярности радикалам ПС и ПММА возрастает в ряду ФОМ-I<ФОМ-II<ФОМ-III и, следовательно, в большей степени определяется сопряженностью двойной связи фосфорсодержащих метакрилатов Q_1 , чем ее полярностью e_1 . Величины Q_1 и e_1 характеризуют ФОМ как электроноакцепторные мономеры со значительной степенью сопряженности двойных метакрилатных связей. Большой разностью в полярностях сомономеров можно объяснить высокую степень чередования мономерных звеньев при сополимеризации ФОМ со стиролом, имеющим электронодонорный характер ($e_2 = -0,8$). Действительно, чередование по r_1r_2 тем выше, чем больше величина e_1 . В системах с MMA, где различие в полярностях двойных связей сомономеров незначительно, степень чередования гораздо ниже и наименьшая при сополимеризации ФОМ-I, имеющего значение e такое же, как и у MMA (+0,40).

Зависимости составов сополимеров от составов мономерных смесей для рассмотренных пар мономеров, кроме ФОМ-I — MMA, имеют точки азеотропа. Кривые состава, рассчитанные по значениям констант сополимеризации, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это видно из рис. 3, где представлены кривые состава для систем со стиролом.

При сравнении величин, характеризующих реакционные способности изученных фосфатов с исследованными ранее фосфонатами [1], можно

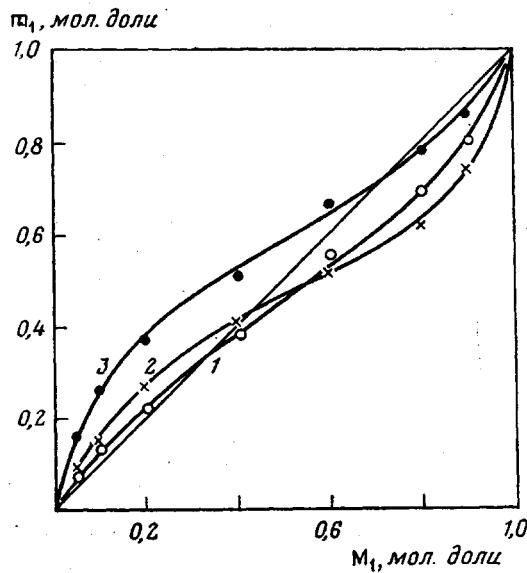


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров стирола от состава мономерной смеси: 1 — ФОМ-I; 2 — ФОМ-II; 3 — ФОМ-III; точки — экспериментальные данные

доли звеньев ФОМ в сополимере (табл. 2). Так, для сополимеров MMA $[\eta]=0,79-1,83$ и для сополимеров со стиролом $[\eta]=0,35-0,70 \text{ дL/g}$.

Изменение $[\eta]$ от состава сополимеров симбатно изменению относительных скоростей при сополимеризации от состава исходной смеси. Это, возможно, является следствием значительного возрастания вязкостей сополимеризуемых систем с увеличением содержания в них ФОМ, которые имеют высокие значения динамических вязкостей ($50-60 \text{ мPa}\cdot\text{сек}$, у стирола и MMA — $0,78$ и $0,59 \text{ мPa}\cdot\text{сек}$ соответственно). Было установлено [8], что в ряду метакрилатов с увеличением вязкости системы, вызванной добавлением специальных веществ-загустителей, происходит непрерывное уменьшение отношения k_o/k_p . Такая же закономерность вполне вероятна и в случае рассматриваемых нами фосфорсодержащих метакрилатов, а это приводит, во-первых, к увеличению скорости роста, что отражается на общей скорости процесса (рис. 2) и, во-вторых, к повышению молекулярной массы полимера [9]. В пользу такого утверждения свидетельствует и тот факт, что при сополимеризации ФОМ-III с MMA в растворе ДМФ, когда вязкость системы изменяется незначительно с добавлением ФОМ, величина $[\eta]$ полученных сополимеров уже не возрастает, а убывает с повышением содержания фосфора в сополимере (табл. 2). В этом случае снижение молекулярной массы, по-видимому, происходит вследствие передачи цепи через фосфороганический мономер и ДМФ. Для оценки способности ФОМ участвовать в передаче цепи была определена эффективная константа передачи цепи C_s , полистирольным радикалом через ФОМ-III. Ее величина (0,010) показывает, что исследованные нами ФОМ являются передатчиками средней активности в ряду многих исследованных соединений [10], что отмечалось также и для диеновых [11] и виниловых [12] фосфороганических мономеров.

заключить, что они заметно различаются по своей активности. Так, у фосфонатов величины r_2 в системах со стиролом и MMA > 1, что свидетельствует о более низкой активности их к радикалам ПС и ПММА, невелики и значения удельных активностей Q . Сополимеры фосфонатов со стиролом и MMA всегда обеднены фосфорсодержащей компонентой. Следовательно, замена фосфонатной группировки на фосфатную в исследованных метакрилатах приводит к увеличению их активности в реакциях сополимеризации.

Все полученные сополимеры со степенью превращения до 50–60% растворимы в гексаметилфосфотриамиде. Характеристические вязкости сополимеров $[\eta]$ не зависят от степени конверсии, имеют относительно высокие значения и возрастают по мере увеличения

Поступила в редакцию
14 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Хардин, Ю. Н. Каргин, Н. В. Крюков, Высокомолек. соед., *B19*, 105, 1977.
2. Пат. ФРГ 1050760, Patentblatt, 1959, № 7.
3. Мономеры, Сб. статей под ред. В. В. Коршака, Изд-во иностр. лит., 1951.
4. И. Н. Глушенок, Универсальный метод расчета констант сополимеризации, ЛТИ им. Ленсовета, 1975.
5. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., *65*, 2324, 1943.
6. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Г. М. Лукьяннова, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 533.
7. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Л. И. Головенькина, Высокомолек. соед., *7*, 1248, 1965.
8. A. M. North, J. Polymer Sci., *A1*, 1311, 1963.
9. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 236.
10. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестров, Г. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 104.
11. С. В. Шулындина, В. Ш. Гурская, М. К. Ильина, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Материалы научной конференции АН СССР, Казань, 1970, стр. 210.
12. Я. А. Левин, Г. Б. Фридман, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., *A17*, 845, 1975.

УДК 541.64:536.7:532.77

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УРАВНЕНИЯ СКОТТА ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Тагер А. А., Блинов В. С.

Несмотря на то что многие двухфазные смеси несовместимых полимеров успешно эксплуатируются, вопрос о термодинамической совместимости полимеров не снят с повестки дня и имеет особое значение для прозрачных смесей. Поэтому понятен интерес исследователей к разработке наиболее эффективных методов оценки термодинамической совместимости полимеров. По аналогии с растворами для оценки взаимодействия полимеров друг с другом используют параметр χ_{23}' , который рассчитывают по уравнению Скотта [1]. Недавно такие расчеты были сделаны в работе [2].

Таблица 1

Характеристика полимеров

Полимеры	$M \cdot 10^{-3}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Полимеры	$M \cdot 10^{-3}$	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
НЦ	83	1,59	ПВМА	960	1,06
ПВА	23	1,47	АЦ	81	1,31
ПММА	99	1,16			

Представляло интерес выяснить возможность применения этого уравнения к системам, для которых рассчитаны свободные энергии смешения полимеров по методу, предложенному Тагер с сотрудниками [3–6]. Были выбраны три системы: нитрат целлюлозы (НЦ) – поливинилацетат (ПВА), полиметилметакрилат (ПММА) – полибутилметакрилат (ПБМА) и НЦ – ацетат целлюлозы (АЦ).

Полимеры НЦ и ПВА являются совместимыми в растворе [7], свободная энергия их смешения отрицательна и достаточно велика [3–6]; с помощью электронной микроскопии установлено отсутствие второй фазы