

его с ПХМС в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса нами были получены полимеры с достаточно высоким содержанием альдегидных групп — до 1,5—1,6 ммол/г. Участие альдегидных групп в реакции Фриделя — Крафтса с соседними ароматическими ядрами затрудняет дальнейшее увеличение степени иммобилизации СА.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Ямков, В. Е. Тихонов, В. А. Даванков, Высокомолек. соед., A21, 1838, 1979.
2. V. A. Davankov, M. P. Tsyrupa, S. V. Rogozhin, Angew. Makromolec. Chem., 53, 19, 1976.

УДК 541.64:547.341

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ 1,3-БУТАДИЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Березина Г.Г., Машляковский Л.Н., Охрименко И.С.,
Лебедев В.Б.*

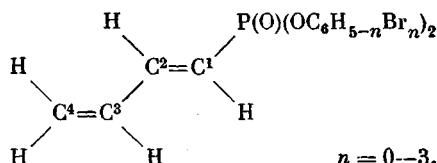
Фосфорсодержащие бутадиены с двумя фосфоновыми группировками в положениях 2 и 3 диеновой системы не способны к гомополимеризации [1]. Напротив, диалкиловые эфиры 2-метил-1,3-бутадиенфосфоновой кислоты образуют растворимые полимеры с высоким выходом [2—4]. Полимеризация производных 1,3-бутадиенфосфоновой кислоты в литературе практически не отражена. В данном сообщении приводятся результаты исследования радикальной полимеризации бис-(бромфенил)фосфено-1,3-бутадиенинов (БФБ) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{Br})\text{CH}(\text{Br})(\text{OR})_2$, где R=С₆H₅ (БФБ-1), 4-C₆H₄Br (БФБ-2), 2-C₆H₄Br (БФБ-3), 2,4-C₆H₃Br₂ (БФБ-4), 2,4,6-C₆H₂Br₃ (БФБ-5), 4-C₆H₅Br (БФМБ-фосфонат с 2-метил-1,3-бутадиеновым радикалом), микроструктуры и свойства полученных полимеров.

Синтез мономеров и их очистка описаны нами ранее [5]. Кристаллические продукты дополнительно перекристаллизовывали из смеси бензол: гексан (объемное соотношение 1 : 1). Строение и чистоту мономеров подтверждали с помощью элементного анализа, тонкослойной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Для полимеризации использовали свежеочищенные мономеры с константами, приведенными в работе [5].

ДАК очищали перекристаллизацией из метанола. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в среде бензола или в массе в атмосфере воздуха. Конверсию определяли гравиметрически, полимер очищали переосаждением серным эфирем из растворов в хлороформе с последующей сушкой в вакууме до постоянной массы. Вязкость определяли в хлороформе при 20° в вискозиметре Уббелоде. Термомеханические кривые получали на консистометре Хеппера при нагрузке 2,45·10⁻⁴ н/м² (162·10⁻⁴ н/м² для БФБ-5) и скорости нагревания 1 град/мин, кривые термораспада — на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин.

ИК-спектры снимали в виде растворов в хлороформе на спектрофотометре ИКС-14А в области частот 600—3600 см⁻¹, спектры ЯМР ¹Н и ¹³C растворов в СCl₄ или в CdCl₂ — на приборах НА-100 «Varian» и CFT-20, хим. сдвиги ¹Н и ¹³C считали относительно тетраметилсилиана; хим. сдвиги ³¹P растворов полимеров в хлороформе определены относительно 85% H₃PO₄ методом прямого резонанса на приборе, созданном в ЛТИ им. Ленсовета, рабочая частота 11,7 Мгц.

Изучение ЯМР-спектров мономеров свидетельствует о том, что они состоят из одного изомера с транс-конфигурацией



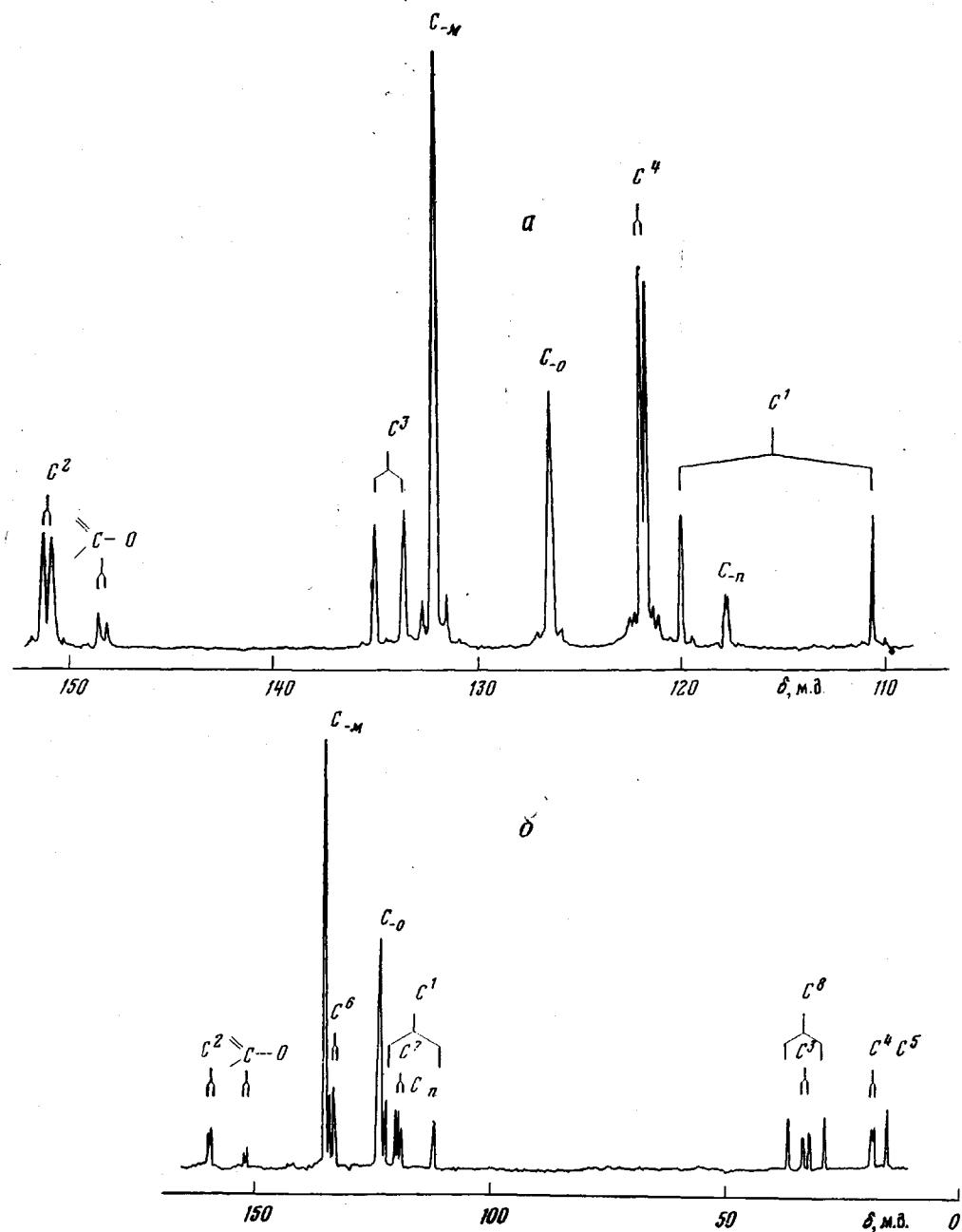


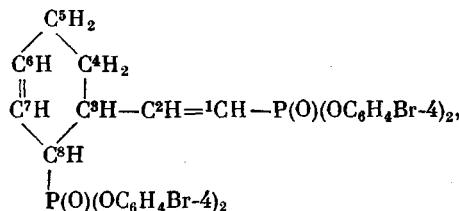
Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C : мономер БФБ-2 (а), димер БФБ-2 (б)

Это подтверждается значением константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{HH}}$ протонов у двойной связи в α,β -положении к фосфору, равной 17,0 гц, константы протон-фосфорного взаимодействия $^3J_{\text{HP}} - 23,0$ гц (при *транс*-расположении протона и фосфорсодержащей группы эта величина составляет 39—50 гц), а также присутствием в спектрах только одного сигнала для каждого из протонов и атомов углерода диеновой системы [5]. На рис. 1 приведен спектр ЯМР ^{13}C БФБ-2. БФБ легко полимеризуются в присутствии кислорода и в атмосфере инертного газа, образуя во всех слу-

таях растворимые полимеры. Результаты радикальной полимеризации в бензоле в инертной атмосфере в идентичных условиях приведены на рис. 2. Как видно из этих данных, реакционная способность фосфорсодержащих бутадиенов ниже, чем у соответствующего изопренового аналога. С увеличением числа электроотрицательных атомов брома в бензольном кольце скорости полимеризации существенно возрастают в ряду БФБ-1 < БФБ-2 < БФБ-3 < БФБ-4 < БФБ-5. Активность БФБ-5 с тремя атомами брома в кольце максимальна и почти в пять раз больше, чем у незамещенного фосфоната БФБ-1 (рис. 2, кривые 1 и 6). Влияние галогена в орто-положении более сильное по сравнению с пара-положением.

Увеличение реакционной способности мономеров с ростом электроноакцепторности заместителей у фосфора обусловлено повышением полярности диеновой системы и соответственно увеличением констант скоростей роста цепи [6]. Рост полярности при переходе от БФБ-1 к БФБ-5 подтверждается смещением сигналов протонов и ^{13}C в спектрах ЯМР в слабое поле и увеличением разности химических сдвигов ^{13}C атомов углерода в положениях 1 и 4 от 3,9 м.д. для БФБ-1 до 8,6 м.д. для БФБ-4 [5]. Скорость полимеризации коррелирует с частотами валентных колебаний Р=O в ИК-спектрах мономеров, значениями химических сдвигов в α -положении к фосфору, а также с σ -константами Гамметта. Реакционная константа $\rho=0,73$, найденная по этой зависимости, характерна для гомолитических реакций [7] и близка к значению $\rho=0,76$, установленному для понизации замещенных бензолфосфоновых кислот, что свидетельствует о способности фосфоновой группы к передаче электронных эффектов заместителей.

Полученные полимеры представляют собой белые жесткие массы, растворимые в хлороформе, дихлорэтане, бензоле и нерастворимые в углеводородах, серном эфире, ацетоне и воде. Более низкие значения предельных конверсий при полимеризации БФБ в растворе частично могут быть обусловлены димеризацией мономеров. Возможность осуществления этой реакции доказана выделением и идентификацией димера



образовавшегося при хранении БФБ-2 в бензоле в присутствии ингибитора. (Т. пл. 148–149°. Найдено, %: Р 6,52; 6,63; Br 33,30; М=860±40. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Br}_4\text{O}_6\text{P}_2$. Вычислено, %: Р 6,97; Br 35,99; М=888.) На рис. 1, б приведен спектр ЯМР ^{13}C димера БФБ-2.

При полимеризации в бензоле (70°, [M]-1 моль/л, [ДАК]=0,02 моль/л, конверсия 70–90%) образуются довольно низкомолекулярные продукты: значения $[\eta]$ в хлороформе при 20° равны 0,04–0,08 дл/г. Однако полимеризация в массе при 75° позволяет получать значительно более высокие

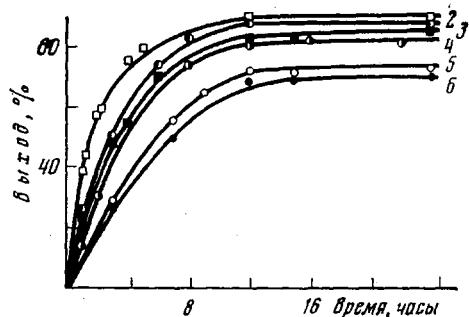


Рис. 2. Полимеризация в бензоле в атмосфере азота при 70°, [M]=1,0 моль/л; [ДАК]=0,02 моль/л:
1 — БФБ-5, 2 — БФБ-4, 3 — БФМБ, 4 — БФБ-3,
5 — БФБ-2, 6 — БФБ-1

Химические сдвиги ядер фосфора ^{31}P , тепло- и термостойкие характеристики фосфорсодержащих полидиенов

Полимер	Химический сдвиг * δ в различных структурах, м. д.		Содержание структур, %		T_c , °C	T_t , °C	Γ_{10} , °C **	Γ_{50} , °C ***
	3,4-	1,4-	3,4-	1,4-				
ПБФБ-1	-10,2	-20,8	42	58	47	64	403	436
ПБФБ-2	-10,0	-21,1	41	59	80	108	365	408
ПБФБ-3	-	-	-	-	55	107	332	378
ПБФБ-4	-10,5	-22,2	39	61	83	112	332	383
ПБФБ-5	-8,0	-21,0	57	43	180	233	310	365

* Химические сдвиги даны относительно 85% H_3PO_4 .

** Температура 10%-ной деструкции; *** 50%-ной деструкции.

комолекулярные полимеры: для ПБФБ-1 и ПБФБ-2 значения характеристических вязкостей в тех же условиях на порядок выше —0,99 и 0,92 дл/г. Соответственно разности между температурами стеклования и текучести, найденными из термомеханических кривых (таблица), увеличиваются

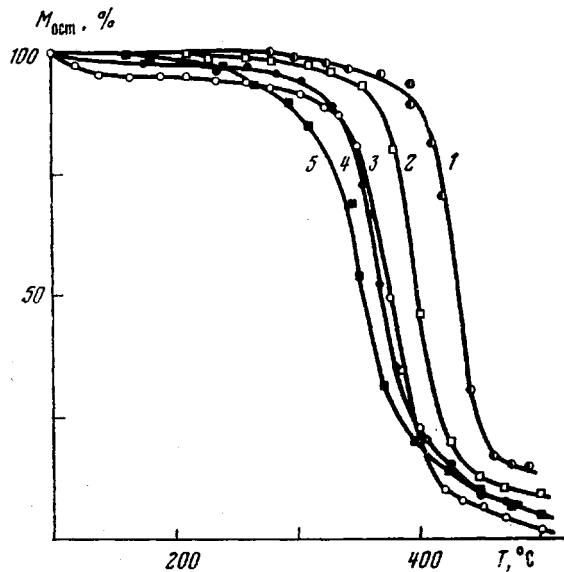
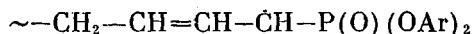


Рис. 3. Термогравиметрические кривые полимеров:
1 — ПБФБ-1, 2 — ПБФБ-2, 3 — ПБФБ-4, 4 — ПБФБ-3, 5 — ПБФБ-5, $M_{ост}$ — остаточная масса

в случае блочных полимеров до 60–70°. Величины T_c и T_t смещаются в область более высоких температур при увеличении степени замещения водорода на бром в бензольных кольцах вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия и уменьшения подвижности макромолекул. Более симметричное строение мономера БФБ-2 по сравнению с *o*-замещенным БФБ-3 способствует более плотной упаковке макромолекул и, как следствие, повышению T_c от 55 до 80°. По этим же причинам БФБ-2 — кристаллический продукт, в то время как БФБ-3 — жидкость.

В спектрах ЯМР ^{31}P полимеров наблюдаются два сигнала ядер фосфора (таблица), соответствующие 3,4- и 1,4-конфигурации звеньев [4]. Существенным отличием фосфорсодержащих полидиенов от полидиенов с другими полярными заместителями является присутствие в их макромолекулах 40–60% 3,4-звеньев, в то время как в последних содержание 3,4-звеньев

составляет обычно 0—20%. Повышенное содержание 3,4-звеньев, по-видимому, обусловлено большими стерическими препятствиями фосфорсодержащей группировки и меньшей ее способностью к стабилизации растущего аллильного макрорадикала структуры



по сравнению с углеродсодержащими заместителями.

Полученные полимеры стабильны при нагревании в атмосфере воздуха до 310—405° (рис. 3, таблица). В области 360—440° происходит глубокое разложение фосфорсодержащих полидиенов и при 500° потеря массы составляет 70—80%. Уменьшение термостойкости при введении атомов брома согласуется с более низкой энергией разрыва связи C—Br (301,2 кДж/моль) по сравнению с энергией связи C—Н (431 кДж/моль). Все полученные полимеры мгновенно затухают при вынесении из пламени.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
3 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Шулымдин, С. В. Яковлева, Х. Г. Санатуллин, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., B11, 272, 1969.
2. Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, Л. В. Богданова, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., B17, 563, 1975.
3. Л. Н. Машляковский, С. Г. Бодров, И. С. Охрименко, Высокомолек. соед., B17, 715, 1975.
4. Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, А. В. Догадина, Б. И. Ионин, С. А. Смирнов, Высокомолек. соед., A18, 308, 1976.
5. Л. Н. Машляковский, Г. Г. Березина, В. А. Захаров, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 49, 54, 1979.
6. Ю. Л. Спирин, Реакции полимеризации, «Наукова думка», 1977, стр. 69.
7. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1966, стр. 38.

УДК 541.64:547.39

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ 1,2,5-ТРИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИРЕИДОЛА-4 И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Кудайбергенов С. Е., Шаяхметов Ш. Ш., Бектурров Е. А.

Полиамфолиты — интересный класс полиэлектролитов — имеют большое значение в живой природе. Поскольку большинство изученных полiamфолитов в изоэлектрической точке становятся нерастворимыми [1], то исследование амфотерных полиэлектролитов, растворимых в указанной области, представляет несомненный интерес. Следует также отметить, что в настоящее время практически не изучены гидродинамические и конформационные параметры полимерных амфолитов вблизи изоэлектрической точки.

Полиамфолиты на основе 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 (ПП) и акриловой кислоты (АК) синтезированы методом радикальной сополимеризации в растворе диметилформамида в присутствии инициатора ДАК (0,1% от веса мономеров) при 60°. Полученные сополимеры состава 78 ПП : 22 АК, 53 ПП : 47 АК, 20 ПП : 80 АК и 40 ПП : 60 АК многократно переосаждали из раствора в ДМФ диэтиловым эфиром и сушили до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу при комнатной температуре. Состав сополимеров определяли элементным анализом и методами потенциометрического и кондуктометрического титрования. Фракционирование сополимера со-