

8. Кодолов В. И. Горючность и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976, с. 157.
9. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980, с. 130.
10. Linberg B. J., Hedman J. Chem. Scripta, 1975, v. 7, № 2, p. 155.

Ижевский механический институт

Поступила в редакцию  
28.IX.1983.

УДК 541(64+24)

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОВЫШЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

*Аловитдинов А. Б., Мухамедов Г. В., Кучкаров А. Б.*

Нами обнаружена возможность получения ПАН с повышенной ММ в присутствии малых добавок 1-фенилвинилфосфоновой кислоты (ФВФК). В химической литературе подобный способ не имеет аналогии. Известен способ полимеризации акрилонитрила в присутствии оксихлорида фосфора, треххлористого фосфора и дихлорангидрида фенилфосфоновой кислоты [1]. В присутствии этих реагентов полимеризация акрилонитрила при инициировании ДАК в бензоле и хлороформе протекает с деструкцией макромолекул, что приводит к получению ПАН низкой ММ.

Высокомолекулярный ПАН синтезирован нами в присутствии ФВФК в качестве добавки в среде мономера. В стеклянную ампулу помещали 0,1 моля свежеперегнанного акрилонитрила, добавляли ФВФК в количестве от  $10^{-2}$  до  $10^{-8}$  моля и 0,5 вес. % инициатора — перекиси бензоила. С целью полного удаления кислорода воздуха проводили многократное последовательное замораживание и размораживание при остаточном давлении 0,1 Па. Систему заполняли азотом и терmostатировали при  $60 \pm 1^\circ$ . ММ полимера устанавливали вискозиметрическим методом. Полученные данные приведены в табл. 1. Как видно, ничтожно малые количества ФВФК влияют на рост ММ поликарбонитрила и при содержании добавки  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  моля ММ достигает величины  $6,5 \cdot 10^5$ .

В обычных условиях радикальной полимеризации ФВФК не полимеризуется [2]. Это объясняется содержанием двух объемистых заместителей в 1,1- положении винильной группы — фенильного радикала и фосфоновокислой группы, а также полярными факторами. Естественно, что с увеличением содержания ФВФК в составе полимеризующейся смеси скорость полимеризации и ММ падают. При этом получаются сополимеры со строгим чередующимися звеньями мономеров. Причину повышения ММ в присутствии предельно малых количеств ФВФК можно, по-видимому, объяснить способностью ионогенного мономера координировать реагирующие звенья.

Как известно, внутримолекулярное распределение звеньев в макромолекулах сополимеров в общем случае неоднородно не только по массовым значениям, но и по химическому и структурному составу. Поэтому определение функций внутримолекулярного распределения представляет существенный интерес как с теоретической, так и практической стороны. Нами с целью доказательства образования сополимеров ФВФК( $M_1$ ) и MMA( $M_2$ ) строго чередующейся пространственно упорядоченной структуры под влиянием первого ионогенного мономера были проведены эксперименты по определению функционального состава этих сополимеров методом ЯМР.

Таблица 1

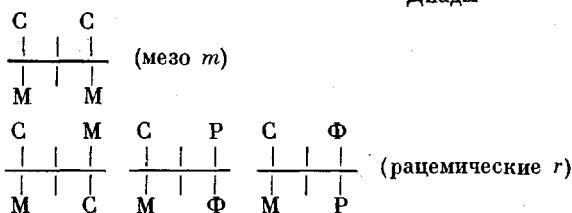
**Зависимость характеристической вязкости и ММ полимера от содержания ФВФК в мономере**  
(Инициатор — перекись бензоила 0,5 вес.%, 60°)

[ФВФК], моли	[η]	M	[ФВФК], моли	[η]	M
0,05	1,05	44 056	10 <sup>-3</sup>	4,5	298 000
0,03	2,2	116 300	10 <sup>-4</sup>	5,2	360 600
0,01	3,2	190 400	10 <sup>-5</sup>	5,4	378 500
0	2—3,5	100 000—215 000	10 <sup>-6</sup>	6,9	521 000
5·10 <sup>-3</sup>	3,8	238 200	10 <sup>-7</sup>	8,2	654 500
3·10 <sup>-3</sup>	4	286 400	10 <sup>-8</sup>	8,2	654 500

В случае сополимеров ФВФК и ММА, если учесть вышеуказанную полимеризационную способность фосфорсодержащего мономера, в полимерной цепи можно обнаружить следующие последовательности диад — M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>(M<sub>2</sub>M<sub>1</sub>)M<sub>2</sub>M<sub>2</sub> и триад — M<sub>2</sub>M<sub>2</sub>M<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>M<sub>2</sub>M<sub>1</sub>(M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>M<sub>2</sub>), M<sub>2</sub>M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>M<sub>1</sub> (редко). Эти статистические последовательности могут иметь различную стереохимическую конфигурацию относительно функциональных групп сополимеров.

Ниже представлены возможные конфигурационные последовательности ФВФК и MMA в сополимере (M=CH<sub>3</sub>, C=COOCH<sub>3</sub>, P=PO(OH)<sub>2</sub>, Φ=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-группы).

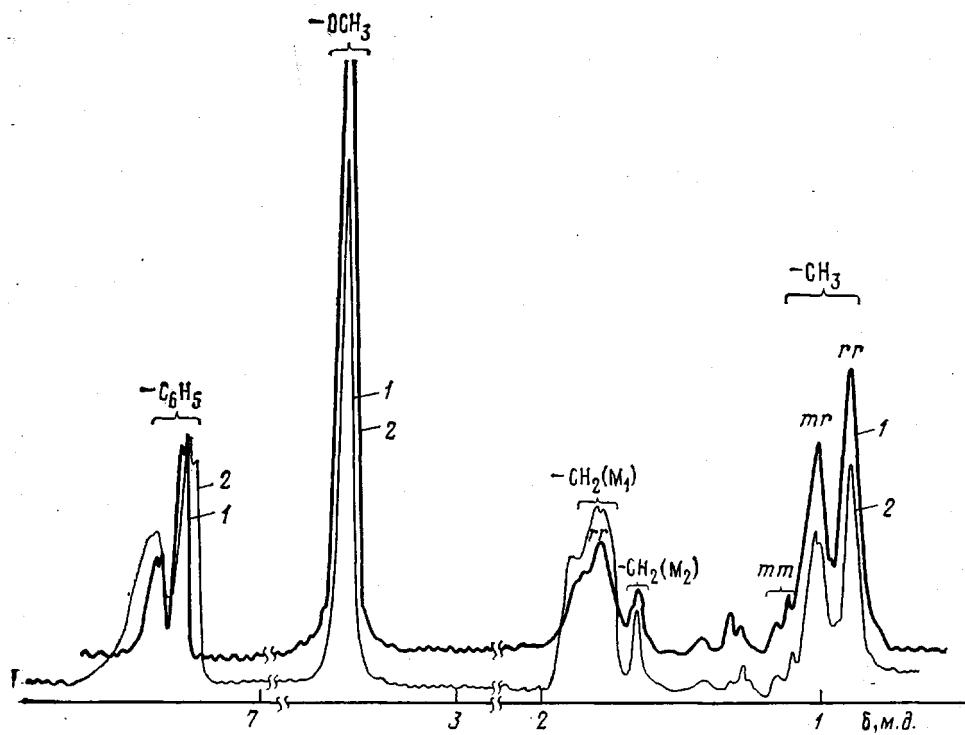
#### Диады



#### Триады



Экспериментальные данные показали, что в сополимерах ФВФК и MMA преобладают синдио- и гетеротактические конфигурации. Это следует из данных по составу сополимеров, полученных с помощью спектров ПМР высокого разрешения (рисунок). Во всех исследованных сополимерах в их составе наблюдается преимущественно синдиотактическая последовательность звеньев ( $\delta=0,91$  м.д.). Это объясняется влиянием 1-замещенной фосфоновокислой группы, способствующей образованию строго чередующейся пространственно упорядоченной структуры.  $\alpha$ -Метильные сигналы изо-, гетеро- и синдиотактических триад звеньев ПММА находятся соответственно при  $\delta=1,18$ ; 1,05 и 0,91 м.д. Их относительные интенсивности характеризуют конфигурацию цепей сополимеров (табл. 2).



ПМР-спектры сополимеров ФВФК ( $M_1$ ) и ММА ( $M_2$ ) в дейтероацетоне при  $100^\circ$  на частоте 100 мГц. Соотношение мономеров в сополимере 28,5 : 71,5 (1) и 39,4 : 60,6 мол. % (2)

Сигнал метиленовых протонов звеньев ПММА ( $\delta=1,8$  м.д.) представляет собой вид уширенного синглета (иногда появляется слабый пик в виде плеча со стороны слабого поля) из-за вклада от сигналов изотактической конфигурации. Отсутствие в этой области резко выраженных мультиплетов, являющихся абсолютным критерием изотактической структуры,—убедительное доказательство преимущественной синдиотактической конфигурации.

Как известно [3], спектр  $\alpha$ -метильных заместителей сам по себе не позволяет установить абсолютную конфигурацию и его необходимо скоррелировать с сигналом метиленовых протонов. Метиленовые протоны

Таблица 2

Соотношение последовательностей связей и их конфигураций в сополимере ФВФК ( $M_1$ ) с ММА ( $M_2$ ), определенные на основе данных ЯМР и расчетом по методу [4]

[ $M_1$ ] : [ $M_2$ ] в смеси, мол. %	Состав сополимера * мол. %		Конфигурационные последовательности **, %			Содержание звеньев в макромолекуле **, мол. %		
	$M_1$	$M_2$	изо	гетеро	синдио	— $M_1$ — $M_1$ —	сумма — $M_1$ — $M_2$ — и — $M_2$ — $M_1$ —	— $M_2$ — $M_2$ —
10 : 90	7,4	92,6	—	—	—	0,02	9,72	90,26
25 : 75	21,6	78,4	3,2	29,6	67,2	0,24	27,46	72,30
50 : 50	24,2	75,8	6,1	33,9	60,0	0,28	30,20	69,52
60 : 40	28,5	71,5	4,8	35,0	60,2	0,42	35,26	64,32
75 : 25	39,4	60,6	2,4	30,3	67,3	0,88	46,70	52,42

\* По данным ЯМР.

\*\* Расчет по методу [4].

1-фенилвинилфосфонокислотного звена сополимера имеют величину хим. сдвига 1,70 м.д. Пользуясь их относительной интенсивностью, можно найти состав сополимеров. Состав сополимеров можно также рассчитать, основываясь на соотношении площадей метоксильного синглета и фенильного дублета; проинтегрировав их (табл. 2).

Следует отметить, что сигнал ароматических протонов при  $\delta=7,28-7,57$  м.д. расщеплен (как и на спектрах ПМР мономера) на два пика, один из которых ( $\approx 7,54$ ) отвечает трем — два мета- и один *пара*-, а другой ( $\approx 7,30$ ) — двум *ортого*-протонам.

Особый интерес представляет сигнал метоксильных протонов ( $\delta=3,46$  м.д.) сополимеров. В нашем случае на его хим. сдвиг и возможное расщепление практически не влияет конфигурация соседних  $M_1$  или  $M_2$  звеньев. Это обусловлено тем, что сополимеры в основном состоят из последовательностей звеньев MMA с  $n=3-4$ , куда отдельными звеньями включены остатки ФВФК.

Таким образом, наличие в полимеризующейся смеси ФВФК приводит к получению макромолекул упорядоченной структуры, вследствие чего предельно малые количества этой добавки способствуют повышению ММ полимеров. Меняя количество ФВФК в исходной смеси можно регулировать ММ полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vara Prasad D. V., Mahadevan V. Polymer Bull., 1980, v. 2, № 2, p. 117.
2. Мирхаликова Х. У. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: ТПИ, 1975.
3. Бови О., Фрэнк А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 85.
4. Гиндин А. М., Абкин А. Д., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1947, т. 56, № 1, с. 177.

Ташкентский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
5.X.1983

УДК 541.64:547.1'128

### СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА СМЕСЯМИ ОЛИГОСИЛАНОВ С СОЛЯМИ КООРДИНАЦИОННО- НЕНАСЫЩЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С., Яхнов А. С.,  
Новикова М. А., Разуваев Г. А.

Малотоксичные, хорошо распределаемые в полимере стабилизаторы представляют особый интерес в практике стабилизации ПВХ.

В настоящей работе в качестве таких стабилизаторов впервые изучены олигосиланы и их смеси с солями координационно-ненасыщенных металлов.

В работе использовали суспензионный ПВХ, охарактеризованный в работе [1]. Олигосиланы общих формул  $Me(SiMe_2)_nMe$  ( $n=2-5$ ),  $\sim(SiMe_2)_m \sim (m>10)$  синтезировали по реакции  $Me_2SiCl_2$  с литием в растворе ТГФ в присутствии  $Me_3SiCl$  по методикам работы [2]. Использовали тексаметилдисилан (I), декаметилтетрасилан (II), додекаметилпентасилан (III), полидиметилсилан  $\sim(SiMe_2)_m \sim$  (IV). Их константы близки к литературным данным [3-5]. За чистотой жидкых олигосиланов I-III следили с помощью ГЖХ. Они содержали не менее 90-96% основного вещества, примеси — олигосиланы с другим значением  $n$ . Олигосилан IV представ-