

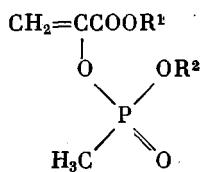
УДК 541.64:542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТИЛ-2-(О-ЭТИЛМЕТИЛФОСФОНОКСИ)АКРИЛАТА
С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Лихтеров В. Р., Этлис В. С.

Непредельные эфиры кислот фосфора применяют для получения огнестойких материалов на основе метилметакрилата (ММА) [1]. Установлено, что физико-механические свойства полимеров на основе эфиров фосфоновой кислоты выше, чем в случае эфиров фосфорной кислоты [2, 3].

В этой связи несомненный интерес могут представить синтезированные нами новые мономеры — эфиры 2-(О-алкилметилфосфонокси)акриловой кислоты [4, 5]



В настоящей работе изучали сополимеризацию метил-2-(О-этилметилфосфонокси)акрилата ($\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$) (I) с MMA в растворе в бензоле (таблица).

Константы сополимеризации вычислены по методу Файнемана — Росса [6], при этом $r_1=0,73\pm 0,04$, $r_2=0,44\pm 0,25$. Хорошо известно, что при

Сополимеризация MMA (M_1) с акрилатом I (M_2)

M_2 *	Время, мин	Конверсия, %	Найдено Р, %	m_2 **
0,50	360	5,2	9,66	0,468
0,40	300	6,3	8,37	0,384
0,30	300	6,2	6,78	0,287
0,20	270	5,6	5,94	0,243
0,15	300	6,2	4,64	0,171
0,10	180	5,3	3,27	0,119

* Содержание мономера в исходной мономерной смеси.

** Содержание звеньев мономера в сополимере.

подобных значениях констант сополимеризации создаются условия для более или менее правильного чередования звеньев, а кривые состава сополимера пересекаются с линией азеотрона. Для изученной пары мономеров точка пересечения находилась при содержании $\sim 0,25$ мол. доли акрилата I в исходной смеси. Кроме того, были определены параметры Q и e , равные 1,56 и 1,47 соответственно. Такое высокое значение параметра e

обусловлено наличием при двойной углерод-углеродной связи фосфоноксигруппы, обладающей сильным электроноакцепторным эффектом.

Метил-2-(О-этилметилфосфонокси)акрилат получен по известному способу [4, 5], т. кип. 100°/(1,33 ГПа), n_D^{20} 1,4468, d_4^{20} 1,1912. $M=216$ (криоскопия в бензоле) (вычислено 208). Найдено, %: С 40,21; Н 6,56; Р 14,95. $C_7H_{13}O_5P$. Вычислено, %: С 40,40; Н 6,25; Р 14,90. Чистоту мономера (обычно не менее 99,2%) определяли методом ГЖХ (хроматограф серии «Цвет», детектор — ионизационно-пламенный, газ-носитель — гелий; сорбент — 5% ХЕ-60 на хромосорбе G; длина колонки 1 м, диаметр 4 мм; температура колонки 100, испарителя 150°).

В сополимеризации использовали свежеперегнанный ММА [7]. Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона в растворе в бензоле (20 мл растворителя на 0,125 моля смеси мономеров) при 55±1°. Инициатор — ДАК, перекристаллизованный из этанола (т. пл. 102,5—103,0°), в количестве 0,5% от веса раствора. Для прекращения полимеризации ампулы охлаждали при 0°, а сополимер высаждали в десятикратный объем диэтилового эфира. Выделившийся сополимер отфильтровывали, промывали эфиром, сушили до постоянного веса до 50°/6 ГПа. Для каждого исходного состава мономеров проводили не менее трех опытов. Количественный анализ состава сополимера определяли по содержанию фосфора. Константы сополимеризации рассчитывали по методу наименьших квадратов на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Огнестойкие полимерные композиции на основе полиметилметакрилата (прогнозное исследование): Обзор. инф. Сер. «Акрилаты и поливинилхлорид» / Сост. Галле Б. С., Разинская И. Н., Попова З. В., Серегина А. И., Лихтеров В. Р., Штаркман Б. П. М.: НИИТЭХИМ, 1982. 44 с.
2. Гефтер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 144.
3. Lichtenhaller F. W. Chem. Revs, 1961, № 6, v. 61, p. 607.
4. Лихтеров В. Р., Баландина Л. А., Этлис В. С., Гаврилов И. М. А. с. 493116 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1984, № 6, с. 215.
5. Лихтеров В. Р., Холоденко Г. Э., Баландина Л. А., Этлис В. С., Меркушева Н. Г., Чупров Д. Я. А. с. 633253 (СССР). Опубл. в Б. И., 1984, № 5, с. 241.
6. Fineman M., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, p. 269.
7. Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов. М.: Химия, 1965, с. 84.

Поступила в редакцию
20.IX.1984

УДК 541(64+183.12)

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КВАТЕРНИЗАЦИИ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА НА ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕГО С АНИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Третьякова А. Я., Новикова И. Р., Барабанов В. П.

В последние годы в производстве латексов все шире применяют водорастворимые полимеры в качестве технологических и модифицирующих добавок для получения композиций с оптимальными свойствами [1, 2]. Эффективность действия полимерных добавок в значительной степени зависит от характера их взаимодействия с адсорбционными слоями эмульгатора латексных частиц.

Настоящее сообщение продолжает начатые ранее исследования [3] закономерностей межмолекулярных взаимодействий катионных полизелектролитов (КПЭ) — производных поливинилпиродина с эмульгаторами синтетических латексов (анионными ПАВ).