

2. Методом пиролитической газовой хроматографии показано, что в системе бензиловый спирт — декалин при 150° осуществляется фракционирование сополимеров формальдегида с диоксоланом преимущественно по молекулярному весу.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 V 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kakiuchi, V. Fukuda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 964, 1963.
2. H. Grohn, H. Friedrich, Symposium of Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 395.
3. R. Dick, H. Sack, H. Benoit, *ibid*, p. 590.
4. B. J. Tighe, P. F. Опуон, Chem. Ind., 1965, № 27, 1217.
5. W. Thümmel, G. Hantsch, Plaste and Kautschuk, 14, 881, 1967.
6. Я. Стейны, Высокомолек. соед., А10, 1883, 1968.
7. N. Schneider, J. Polymer Sci., C8, 179, 1965.
8. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопан, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
9. В. А. Минин, Ал. Ал. Берлин, А. И. Варшавская, Т. С. Ковтун, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., А13, № 12, 1971.

УДК 541.64:547(341+322).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ФЕНИЛВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРОПРЕНОМ

*А. Б. Аловитдинов, А. Б. Кучкаров, А. И. Курбанов*

Изучение фосфорсодержащих полимеров для практического использования представляет большой интерес. Подобные сополимеры могут быть применены как комплексообразующие и огнестойкие полимеры, как катионообменники и др.

Нами сополимеризацией  $\alpha$ -фенилвинилфосфоновой кислоты ( $\alpha$ -ФВФК) с хлоропреном (2-хлорбутadiеном-1,3) получен линейный карбоцепной сополимер, содержащий в своем составе гетероатомы: фосфор, хлор, кислород.

Сополимеризацию  $\alpha$ -ФВФК (т. пл. 112—113°) с хлоропреном вели в растворе диоксана в различных соотношениях при 60° и в присутствии инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты (1% от общего веса мономеров). В зависимости от соотношений исходных мономеров получают сополимеры различной окраски — от светло-коричневой до темно-бурой.

Как видно из табл. 1, сополимеризацией  $\alpha$ -ФВФК с хлоропреном можно синтезировать сополимеры с различным содержанием фосфора, хлора, что позволяет получать из них полимерные материалы с заданными свойствами.

Факторы активности  $Q$  и  $e$ , характеризующие каждый новый мономер, и константы сополимеризации были вычислены решением уравнения Майо и Льюиса [1] на основании экспериментальных данных (табл. 1).

Ниже приводятся вычисленные значения константы сополимеризации и относительной активности мономеров.

Система		$r_1$	$r_2$	$r_1, r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	$Q_1$	$e_1$	$Q_2^*$	$e_2$
$M_1 - M_2$	$M_1^0 - M_2^0$	$0,1 \pm 0,05$	$7,5 \pm 0,1$	0,75	10	0,13	0,28	0,759	1,88	0,224

Полученные данные показывают, что в случае сополимеризации  $\alpha$ -ФВФК с хлоропреном, когда значение  $r_1 < 1$ , а  $r_2 \gg 1$  для этой системы азеотропных смесей не существует. Кривая зависимости состава сополиме-

Таблица 1

Сополимеризация  $\alpha$ -ФВФК ( $M_1^0$ ) с хлоропреном ( $M_2^0$ ) в диоксане  
(Весовое соотношение суммы мономеров к растворителю 1:1)

Мольное соотношение мономеров в исходной смеси		Выход, %	Содержание в сополимере, %		Мольное содержание звеньев в сополимере, %		Мольное соотношение мономеров в исходной смеси		Выход, %	Содержание в сополимере, %		Мольное содержание звеньев в сополимере, %	
$M_1^0$	$M_2^0$		фосфора	хлора	$m_1$	$m_2$	$M_1^0$	$M_2^0$		фосфора	хлора	$m_1$	$m_2$
2	38	75,65	0,42	37,81	1,23	98,77	8	12	69,56	5,44	22,47	18,33	81,67
4	36	91,16	0,70	33,85	2,04	97,96	10	10	82,02	6,81	22,07	24,63	75,37
8	32	76,94	1,51	29,15	4,53	95,47	9	6	51,76	7,50	20,63	27,93	72,07
10	30	69,07	2,82	28,89	8,83	99,17	12	4	43,49	7,94	23,22	30,03	69,97

Таблица 2

Структура сополимеров  $\alpha$ -ФВФК и хлоропрена

Соотношение мономеров в исходной смеси, мольные доли		Содержание различных последовательностей в макромолекуле сополимера, мол. %			Соотношение мономеров в исходной смеси, мольные доли		Содержание различных последовательностей в макромолекуле сополимера, мол. %		
$M_1^0$	$M_2^0$	$-M_1-M_1-$	$-M_1-M_2-$ и $-M_2-M_1-$ (сумма)	$-M_2-M_2-$	$M_1^0$	$M_2^0$	$-M_1-M_1-$	$-M_1-M_2-$ и $-M_2-M_1-$ (сумма)	$-M_2-M_2-$
0,05	0,95	0,09	6,70	93,21	0,40	0,60	1,21	33,34	65,45
0,10	0,90	0,31	10,12	89,57	0,50	0,50	1,09	31,42	67,49
0,20	0,80	0,24	13,47	86,29	0,60	0,40	1,74	37,46	60,80
0,25	0,75	0,87	19,83	78,30	0,75	0,25	2,18	39,05	58,77

ра от соотношения исходной смеси мономеров (рисунок) также подтверждает отсутствие азеотропа.

Анализ кривой состава сополимеров и результаты опытов по сополимеризации, приведенные в табл. 1, показывают, что сополимеры  $\alpha$ -ФВФК и хлоропрена содержат относительно малое количество остатков  $\alpha$ -ФВФК по сравнению с составами исходной смеси мономеров. Это объясняется малой способностью  $\alpha$ -ФВФК к полимеризации.

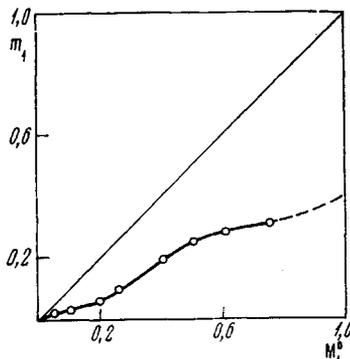
Малая реакционная способность  $\alpha$ -ФВФК приводит к тому, что при увеличении ее концентрации в исходной смеси способность мономеров к сополимеризации постепенно затухает, и содержание  $t_1$  в сополимере не превышает 40 мол. %. В процессе сополимеризации, как свидетельствует относительная реакционная способность ( $1/r_1$ ), сополимерные радикалы, оканчивающиеся  $\alpha$ -фенилвинилфосфоновокислотным радикалом, в 10 раз

\*  $Q_2$  и  $e_2$  для хлоропрена при сополимеризации со стиролом вычислены нами, исходя из данных констант сополимеризации, приведенных в [1].

быстрее реагирует с хлоропреном. Но все же из-за значительно малой реакционной способности мономерной  $\alpha$ -ФВФК константа роста цепи  $-M_2-M_2-$  больше, чем константа роста  $-M_2-M_1-$ ,  $-k_{pM_2-M_2} > k_{pM_2-M_1}$ , т. е.  $r_2 \gg 1$ . Поэтому получение сополимера, содержащего свыше 40% остатков  $\alpha$ -ФВФК, радикальной сополимеризацией, по-видимому, невозможно.

Исходя из величин констант сополимеризации, можно также определить предполагаемую структуру сополимера [2]. При сополимеризации двух мономеров конечная цепь сополимера имеет следующие связи:  $-M_1-M_1-$ ,  $-M_1-M_2-$ ,  $-M_2-M_1-$  и  $-M_2-M_2-$ . Определение содержания (в мол.%) различных связей в макромолекуле сополимера ( $\gamma$ -вероятность каждой связи) при сополимеризации  $\alpha$ -ФВФК и хлоропрена при различном их исходном соотношении показало, что отдельные звенья  $\alpha$ -ФВФК, входящие в состав сополимеров, в основном разделены частями полимерной цепи, состоящими из нескольких основных звеньев хлоропрена (табл. 2).

У 1,1-дизамещенных винильных мономеров вследствие совокупности влияния заместителей на реакционную способность величина  $Q$  должна быть значительной. Однако при сополимеризации  $\alpha$ -ФВФК с хлоропреном это значение себя не оправдывает (табл. 2). Это, по-видимому, связано со стерическими препятствиями, создаваемыми заместителями в молекуле  $\alpha$ -ФВФК.



Зависимость состава сополимеров от мольного соотношения исходных мономеров.  $M_1^0$  и  $m_1$  — мольные доли  $\alpha$ -ФВФК в исходной смеси и сополимере соответственно

## Выводы

1. Проведена сополимеризация  $\alpha$ -фенилвинилфосфоновой кислоты с хлоропреном. Вычислены константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  и удельной активности мономеров  $Q$  и  $e$ . Обсуждены полученные данные.

2. Определено содержание  $-M_1-M_1-$ ,  $-M_1-M_2-$ ,  $-M_2-M_1-$  и  $-M_2-M_2-$  связей (в мол.%) в макромолекуле сополимера  $\alpha$ -фенилвинилфосфоновой кислоты и хлоропрена.

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию  
13 V 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. А. М. Гиндин, А. Б. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.