

УДК 541.64:547.241

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОВИНИЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРА**

Я. А. Левин, Г. Б. Фридман, Б. Е. Иванов

Определены скорости и константы сополимеризации со стиролом, винилацетатом и метилакрилатом ряда эфиров и амидов винилфосфоновой кислоты, эфиров винилфосфорной кислоты и винилфосфиноксидов. Обсуждается реакционная способность фосфорсодержащих мономеров и макрорадикалов. Определены константы передачи цепи полистирольного и поливинилацетатного радикалов на фосфорсодержащие мономеры. Обсуждаются корреляции этих величин с константами скоростей отрыва водорода от различных фрагментов фосфорорганических соединений и возможные механизмы передачи цепи.

Линейная радикальная гомополимеризация моновинильных производных фосфора обычно приводит к получению продуктов относительно низкого молекулярного веса, не обладающих комплексом свойств, характерных для высокополимеров [1, 2]. Можно предположить, что сополимеризацией таких фосфорсодержащих мономеров с обычными органическими мономерами, дающими при гомополимеризации длинные молекулярные цепи, удастся ввести в макромолекулу достаточно фосфора без потерь сополимером свойств высокополимера [2, 3].

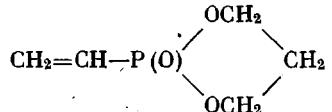
С целью исследования способов получения фосфорсодержащих полимерных материалов с оптимальными свойствами и количественной оценки места наиболее характерных фосфорорганических мономеров (ФОМ) среди других мономеров, мы исследовали радикально-инициированную сополимеризацию достаточно широкого ряда основных типов ФОМ — производных винилфосфоновой, винилфосфорной кислот и винилфосфиноксида со стиролом (Ст), винилацетатом (ВА) и в некоторых случаях с метилакрилатом (МА). В табл. 1 перечислены исследованные соединения.

Имеющиеся в литературе данные о сополимеризации ФОМ со Ст [4—6] и ВА [7] противоречивы и часто носят качественный характер.

ФОМ синтезировали известными методами [7, 8], очищали многократной фракционной перегонкой в вакууме и хранили в атмосфере аргона. ДФВФО перекристаллизовывали из толуола, смеси бензол — петролейный эфир и сушили в вакууме. Для полного удаления примесей хлоргидрата диметиламмина бензольный раствор ТМДВФ промывали водой, сушили над $MgSO_4$ и перегоняли последнего выделяли мономер. По данным ГЖХ, содержание основного вещества в ФОМ более 99,8% (кроме ДЭВФ — 96,7%; остальное триэтилфосфат, который не влияет на сополимеризацию; при дозировке ДЭВФ учитывалось его содержание в образце), содержание аминов и их хлоргидратов не более 0,05% (кроме ТМДВФ, в котором точное определение амина затруднено, но оно не превышало 1%). Ст, ВА, МА, бензол и другие растворители очищали стандартными методами [9], мономеры хранили в холодильнике. Перед употреблением ВА подвергали предполимеризации с 1 мол.% перекиси бензола при 50—60° в атмосфере аргона, далее ВА отгоняли от поли-ВА и перекиси. Динитрил азотизомасляной кислоты (ДАК), используемый в качестве инициатора, дважды перекристаллизовывали из циклогексана, т. пл. 104—105°.

Определение констант сополимеризации для всех систем проводили аналитически [10] по уравнению Майо — Льюиса для систем со Ст и систем ДМВФ — ДЭВФ, ВА — ДХВФ, ВА — ДЭВФО, ВА — ДЭВФ; для остальных систем — по уравнению Файнема-

Таблица 1
Исследованные ФОМ (M_1)

ФОМ	Название	Шифр
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	Диметилвинилфосфонат	ДМВФ
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Диэтилвинилфосфонат	ДЭВФ
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_3\text{H}_7-\text{изо})_2$	Дизопропилвинилфосфонат	ДИВФ
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Ди- β -хлорэтилвинилфосфонат	ДХВФ
	Триметиленгликольвинилфосфонат	ТМВФ
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	Тетраметилдиамидовинилфосфонат	ТМДВФ
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Диэтилвинилфосфиноксид	ДЭВФО
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Дифенилвинилфосфиноксид	ДФВФО
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	Диметилвинилфосфонат	ДМВФт
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	Диэтилвинилфосфонат	ДЭВФт

на – Росса. Данные турбидиметрического титрования указывают, что полученные продукты являются сополимерами, а не смесями гомополимеров. Данные о составе сополимеров получены из анализа их на фосфор или на фосфор и азот для ТМДВФ. Сополимеризацию проводили при $60^\circ/10^{-3}$ тор в запаянных ампулах. Для систем со Ст концентрация ДАК 0,08 моль/л, для систем с ВА – 0,005 моль/л. Время сополимеризации со Ст 3–25 час., с ВА – 1–37 час. в зависимости от состава сополимеризующейся смеси и природы сомономера; выходы для систем, рассчитанные по Файнеману – Россу, не превышали 10% (обычно 4–6%), по методу Майо – Льюиса – 44% (обычно 10–25%), скорость гомополимеризации w_0 Ст – 7,5%/час, ВА – 20%/час. Для выделения и очистки сополимеры дважды пересаждали из бензола в петролейный эфир (кроме сополимеров с ДХВФ, для пересаждения которых применялась смесь петролейный эфир – диэтиловый эфир 1:1). Сополимеры сушили при остаточном давлении 60–100 тор и температуре $40–50^\circ$ до постоянного веса.

Аналогично исследовали зависимость скорости сополимеризации в системе ДЭВФ – Ст от концентрации ДАК. Для анализа системы ДМВФ – ДЭВФ применяли газохроматографический метод аналогично работе [11] с тем отличием, что внутренний стандарт – тетралил вносили в систему по окончании сополимеризации, длившейся для всех составов 8,5 час. Использовали хроматограф ХЛ-7 с модифицированным детектором по теплопроводности, неподвижная фаза ПФМС-4 на хромосорбе G, газоснитель – гелий (50 мл/мин), колонка 1 м×4 мм, 144°. Таким же образом определяли скорости гомополимеризации ФОМ.

Для определения констант передачи цепи препаративную сополимеризацию осуществляли, как указано выше; в бензольных растворах ее осуществляли таким образом, чтобы концентрация фосфорного мономера оставалась постоянной: [Ст] = 6,0, [ВА] = 7,0; [ДАК] = 0,05 моль/л (для Ст) и 0,005 моль/л (для ВА), время полимеризации 60–75 мин. Конверсия менее 7% и слабо зависит от отношения $[M_1]/[M_2]$. Определение средней степени полимеризации P_n проводили на вискозиметре Уббелоде при $25,00 \pm 0,01^\circ$ с учетом наиболее вероятного МВР каждого гомополимера

$$\lg P_n = 3,24 + 1,40 \lg [\eta] \text{ для поли-ВА в ацетоне [12]}$$

$$\lg P_n = 3,26 + 1,41 \lg [\eta] \text{ для поли-Ст в толуоле [13, 14].}$$

Для поли-Ст и поли-ВА, полученных в тех же условиях в отсутствие ФОМ, степени полимеризации равны соответственно $0,34 \cdot 10^3$ и $2,1 \cdot 10^3$. В тех же условиях определяли $[\eta]$ для сополимеров, полученных в опытах по определению констант сополимеризации.

Определение констант самопередачи C_s проведено методом регрессивного анализа с доверительным интервалом 0,95 согласно [15].

Скорости сополимеризации. В обеих системах ВА – диалкилвинилфосфат наблюдается максимум скоростей при содержании в смеси 0,3–0,4 мол. долей фосфатов (рис. 1), хотя характеристические вязкости в этих системах уменьшаются по мере обогащения системы фосфорсодержащим

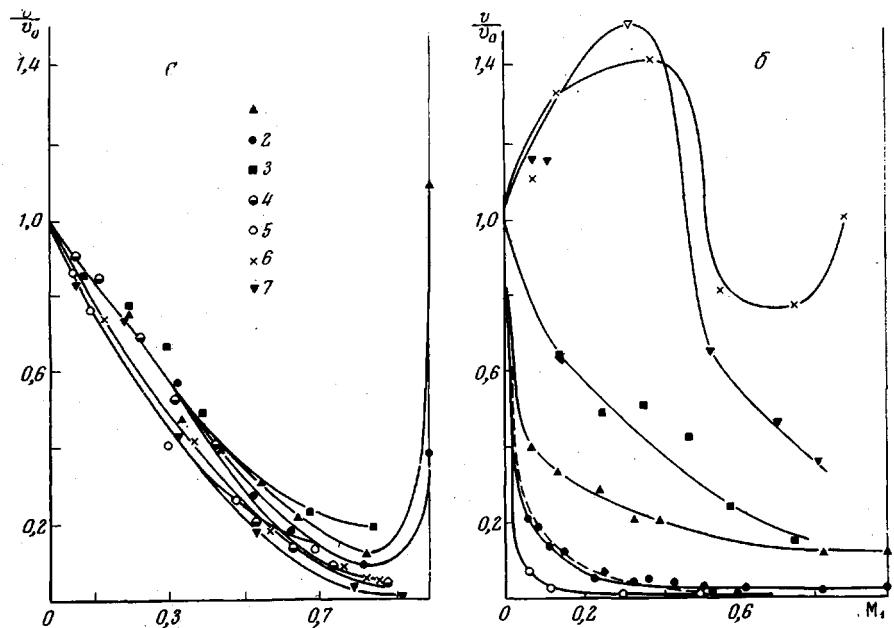


Рис. 1. Зависимость относительных скоростей сополимеризации от состава мономерной смеси
 M_1 : ДМВФ (1), ДЭВФ (2), ДХВФ (3), ТМДВФ (4), ДЭВФО (5), ДМВФт (6), ДЭВФт (7);
 M_2 : а — Ст; б — ВА, пунктир — МА

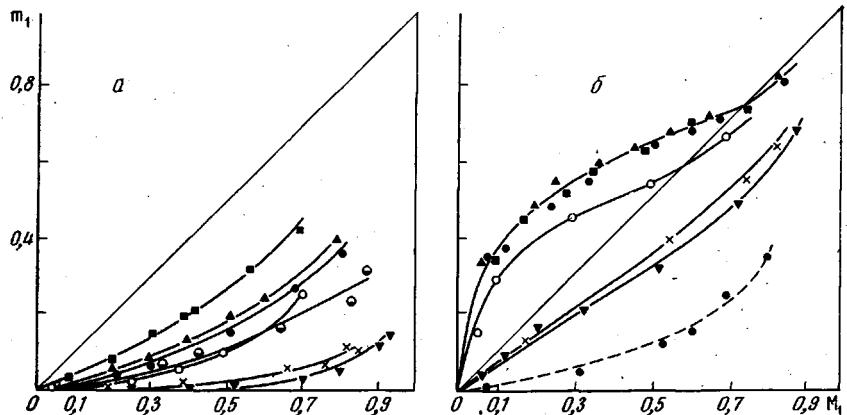


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси. Обозначения см. на рис. 1

компонентом (табл. 2). В остальных системах с ВА имеет место монотонное снижение скоростей (начиная со значений, характерных для чистого ВА, до скоростей гомополимеризации ФОМ), сначала очень резкое, затем медленное, как и в случае сополимеризации ВА с нефосфорсодержащими мономерами [16]. В случае Ст наблюдается глубокий минимум скоростей для смесей, сильно обогащенных фосфорным компонентом. Скорости сополимеризации всех исследованных смесей ниже скоростей гомополимеризации компонентов. Такое явление характерно для резко отличающихся по активности мономерных пар типа ВА — Ст [14]. Определение зависимости скорости полимеризации в системе ДЭВФ—Ст ($M_1=0,55$) от концентрации инициатора показало, что процесс характеризуется практически пологинным порядком по инициатору (0,48).

Таблица 2

Влияние фосфорсодержащих звеньев на $[\eta]$ сополимеров

M_2	M_1	Мольная доля, ФОМ		$[\eta]$	M_2	M_1	Мольная доля, ФОМ		$[\eta]$				
		в моно- мерной смеси					в моно- мерной смеси						
		M_1	m_1				M_1	m_1					
Ст	—	0	0	0,35	ВА	ДМВФ	0,85	0,72	0,09				
		0,23	0,05	0,25			0,84	0,75	0,14				
Ст	ДМВФ	0,34	0,08	0,23	»	ДХФВ	0,02	0,21	0,09				
		0,83	0,40	0,08			0,15	0,44	0,07				
Ст	ДЭВФ	0,21	0,05	0,26	»	ДЭВФт	0,06	0,04	0,98				
		0,32	0,06	0,25			0,34	0,21	0,50				
ВА	—	0	0	1,22									

Таблица 3

Константы сополимеризации ФОМ с различными мономерами

ФОМ	r_1	r_2	ФОМ	r_1	r_2
С винилацетатом					
ДХВФ	$0,85 \pm 0,06$	$0,04 \pm 0,01$	ТМДВФ	$0 \pm 0,02$	$6,20 \pm 0,24$
ДМВФ	$0,82 \pm 0,09$	$0,06 \pm 0,01$	ДЭВФО	$0,40 \pm 0,20$	$12,70 \pm 1,20$
ДЭВФ	$0,74 \pm 0,13$	$0,09 \pm 0,03$	ДМВФт	$0 \pm 0,1$	$23,0 \pm 5,0$
ДЭВФО	$0,49 \pm 0,07$	$0,17 \pm 0,01$	ДЭВФт	$0,04 \pm 0,10$	91 ± 30
ДМВФт	$0,19 \pm 0,04$	$1,28 \pm 0,06$	С метилакрилатом		
ДЭВФт	$0,25 \pm 0,09$	$1,59 \pm 0,10$	ДЭВФ	$0,06 \pm 0,03$	$6,82 \pm 0,16$
С дивинилом					
ДХВФ	$0,18 \pm 0,05$	$2,45 \pm 0,05$	ДМВФ	$1,04 \pm 0,06$	$1,07 \pm 0,03$
ДМВФ	$0,015 \pm 0,015$	$5,46 \pm 0,37$			
ДЭВФ	$0,06 \pm 0,02$	$6,32 \pm 0,34$			

Состав сополимеров. Во всех системах со Ст при любых соотношениях сомономеров сополимер обогащен звеньями Ст (рис. 2), что согласуется с литературными данными для фосфонатов [4]. Тем не менее в течение разумного времени можно получить твердые сополимеры с винилфосфонатами и ДЭВФО, содержащие в цепи 0,2—0,4 мол. долей фосфорсодержащего компонента. Как следует из рис. 2, винилфосфаты значительно менее пригодны для сополимеризации со Ст. При сополимеризации с ВА для значительных интервалов состава исходной смеси в случае винилфосфонатов и ДЭВФО наблюдается обогащение сополимера звеньями фосфорсодержащего компонента. Все четыре системы имеют азеотропные составы. Однако, как и в случае со Ст, при сополимеризации с ВА винилфосфаты менее активны, чем другие исследованные ФОМ, и не дают азеотропов. В системе ДМВФ — ДЭВФ фосфонаты не различаются по активности, и при сополимеризации состав сополимера равен составу исходной смеси. Состав сополимеров во всех исследованных случаях может быть достаточно хорошо описан обычным уравнением состава с двумя константами сополимеризации (табл. 3).

Молекулярные веса сополимеров. Увеличение доли ФОМ в сополимеризующейся смеси и сополимере во всех случаях приводит к резкому уменьшению характеристической вязкости сополимеров и, вероятно, молекулярного веса (табл. 2).

Для количественной оценки влияния ФОМ на молекулярный вес сополимеров определены эффективные константы передачи цепи на ФОМ C .

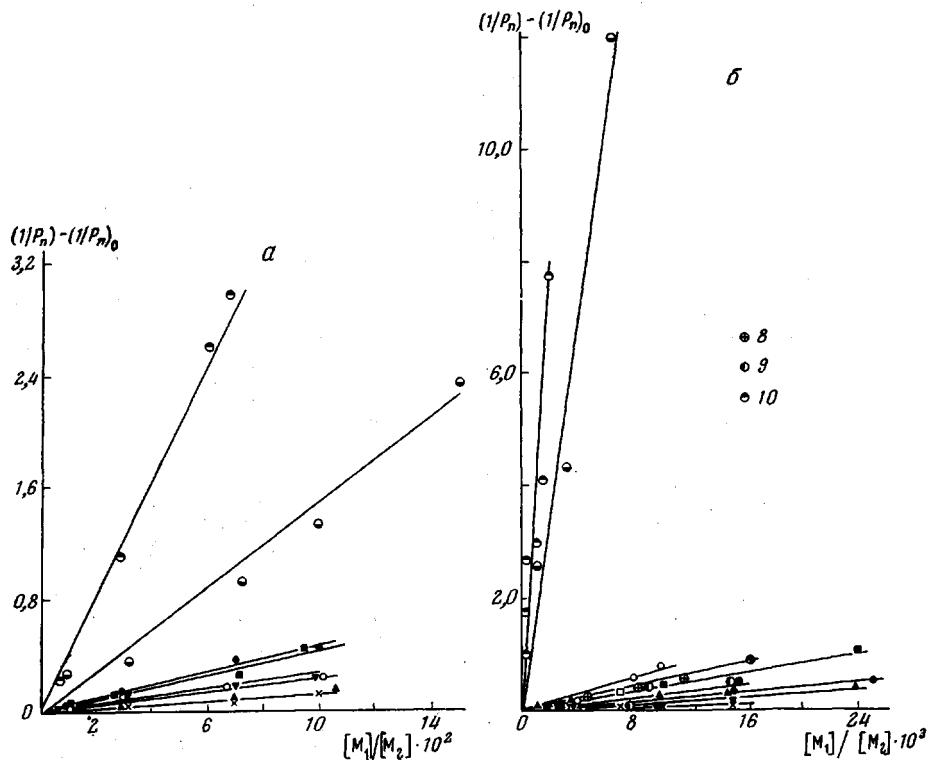


Рис. 3. Зависимость $(1/\bar{P}_n) - (1/\bar{P}_n)_0$ от соотношения сомономеров в опытах по определению констант передачи цепи
 M_1 : 1-7 — см. обозначения на рис. 1, 8 — ДИВФ, 9 — ТМВФ, 10 — ДФВФО; M_2 : а — Ст;
б — ВА

при полимеризации Ст и ВА в присутствии очень малых добавок ФОМ по уравнению Мейо — Грегга:

$$1/\bar{P}_n - (1/\bar{P}_n)_0 = C_s \cdot [M_1]/[M_2]$$

В данных условиях (низкие конверсии и низкие величины $[M_1]/[M_2]$) ФОМ практически не входил в сополимер. Поэтому для определения \bar{P}_n пригодны уравнения Марка — Хувинка для соответствующих гомополимеров. Рис. 3 показывает, что зависимости в координатах приведенного уравнения линейны и определение эффективных C_s возможно, о чем свидетельствуют достаточно высокие коэффициенты корреляции (табл. 4).

Реакционная способность фосфорсодержащих мономеров и макрорадикалов. Определенные нами константы сополимеризации широкого ряда ФОМ с различными бесфосфорными мономерами позволяют предпринять достаточно обоснованную попытку найти место ФОМ и соответствующих макрорадикалов среди других мономеров и макрорадикалов.

Из табл. 3 видно, что во всех случаях поли-Ст и фосфорсодержащие макрорадикалы легче присоединяются к Ст, а поли-ВА — к ФОМ, за исключением случая сополимеризации с винилфосфатами, когда активность ВА по отношению к собственному радикалу оказалась выше. Это приводит к тому, что Ст эффективнее ФОМ включается в полимерные цепи, а ВА и ФОМ в целом сравнимы по активности при совместной полимеризации. У систем с ВА наблюдается наибольшая тенденция к чередованию (величина $r_1 \cdot r_2$ близка к 0).

Константы сополимеризации ФОМ совместно с известными данными по константам сополимеризации бесфосфорных мономеров [17] позволили

Таблица 4

Константы передачи цепи на ФОМ при 60°

ФОМ	Поли-Ст		Поли-ВА	
	$C_s \cdot 10^3$	R^*	$C_s \cdot 10^3$	R^*
ДФВФО	46,5±1,5	0,99	3000±1100	0,96
ТМДВФ	14,9±3,6	0,98	1520±110	0,99
ДЭВФО	2,1±0,3	0,99	70,3±14,8	0,99
ДИВФ	—	—	49,0±6,3	0,99
ДХВФ	11,6±5,0	0,99	38,7±9,1	0,99
ДЭВФ	4,7±1,2	0,99	21,3±2,4	0,99
ДМВФ	1,8±0,9	0,95	21,4±3,5	0,98
ТМВФ	—	—	16,7±6,1	0,89
ДЭВФт	2,6±0,9	0,96	8,9±3,7	0,98
ДМВФт	2,3±0,8	0,96	4,4±2,6	0,95

* Коэффициент корреляции.

Таблица 5

Относительная реакционная способность мономеров M_1 по отношению к макрорадикалам $M_2(1/r_2)$

M_2	M_1	$1/r_2$	M_2	M_1	$1/r_2$
Ст	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	1,90	ДЭВФ	$CH_2=CHCOOCH_3$	33,3
	$CH_2=CHCOOCH_3$	1,30		$CH_2=CHP(O)(OCH_2CH_2Cl)_2$	25,0
	$CH_2=CHC_6H_5$	1,00		$CH_2=CHP(O)(OCH_3)_2$	16,7
	$CH_2=CHP(O)(OCH_2CH_2Cl)_2$	0,41		$CH_2=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	11,1
	$CH_2=CHP(O)(C_6H_5)_2$	0,20		$CH_2=CHP(O)(C_2H_5)_2$	5,88
	$CH_2=CHP(O)(OCH_3)_2$	0,18		$CH_2=CHCl$	1,67
	$CH_2=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	0,16		$CH_2=CHOCOCH_3$	1,00
	$CH_2=CHP(O)[N(CH_3)_2]_2$	0,16		$CH_2=CHOP(O)(OCH_3)_2$	0,78
	$CH_2=CHP(C_6H_5)_2$	0,10		$CH_2=CHOP(O)(OC_2H_5)_2$	0,67
	$CH_2=CHP(O)(C_2H_5)_2$	0,07		$CH_2=CHP(O)(OCH_3)_2$	0,96
	$CH_2=CHCl$	0,05		$CH_2=CHP(O)(OC_2H_5)_2$	1,00
	$CH_2=CHOP(O)(OCH_3)_2$	0,04		$C_2H_2=CHOCOCH_3$	1,35
	$CH_2=CHOCOCH_3$	0,02		$CH_2=CHCN$	5,00
	$CH_2=CHOP(O)(OC_2H_5)_2$	0,01		$CH_2=C(CH_3)COOH$	6,66
	$CH_2=CHC_6H_5$	100,0		$CH_2=CHCOOCH_3$	16,66
	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	66,7		$CH_2=CHC_6H_5$	16,94

построить ряды реакционной способности этих мономеров по отношению к различным макрорадикалам (табл. 5). Видно, что к поли-Ст- и поли-ВА-радикалам ФОМ с винильной группой у фосфора проявляют реакционную способность, промежуточную между аналогичным им по структуре сопряженным (МА) и несопряженным (ВА) мономерами. Однако по отношению к поли-ДЭВФ-радикалу эти соединения обладают реакционной способностью, соизмеримой с ВА, что, вероятно, связано с отрицательным влиянием полярного фактора. Реакционная способность винилфосфатов соизмерима с реакционной способностью аналогичного им по структуре ВА.

По отношению к поли-Ст- и поли-ВА-радикалам винилфосфонаты располагаются по активности в ряд $\text{ДХВФ} > \text{ДМВФ} > \text{ДЭВФ}$, т. е. чем более электроотрицателен эфирный фрагмент, тем активнее мономер. Таково же влияние эфирных остатков в ряду винилфосфатов и углеводородных остат-

ков в ряду винилфосфиноксидов (в случае поли-Ст-радикала). Влияние диметиламидной группы аналогично метоксильной.

По данным констант сополимеризации и величин элементарных констант роста цепи для ФОМ (определенны в нашей лаборатории [18]) и бесфосфорных мономеров (известны из литературы [14]) оказалось возможным получить величины констант присоединения k_p различных радикалов к одному и тому же ФОМ (табл. 6). Из таблицы видно, что фосфорсодержащий макрорадикал по своей активности вполне сопоставим с малоак-

Таблица 6

Константы присоединения различных макрорадикалов к диалкилвинилфосфонатам ($\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$) при 60°

Радикалы	Мономеры	
	ДМВФ	ДЭВФ
$\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HC}_6\text{H}_5$	35	30
$\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HP(O)(OCH}_3)_2$	53	51
$\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HP(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$	170	182
$\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{COOC}_3$	—	185
$\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HCN}$	380	280
$\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HOOCCH}_3$	28 000	19 000

тивным поли-Ст-радикалом при присоединении к винилфосфонатам, а большое отличие в величинах r_1 и r_2 в системах со Ст почти исключительно зависит от высоких констант скоростей гомоприсоединения Ст и малой активности винилфосфонатов как мономеров. В целом наблюдается некоторая тенденция к большей скорости присоединения макрорадикалов к диметиловому эфиру по сравнению с диэтиловым.

В табл. 7 приведены вычисленные по величинам r_1 и r_2 параметры Q и e Алфрея — Прайса. Во всех системах Q невелики и характеризуют фосфорные мономеры и их радикалы как промежуточные по сопряженности (Q больше, чем у практически несопряженного ВА, и меньше, чем у сопряженных акрилатов). Данные по сополимеризации, таким образом, подтверждают тот факт [2, 19], что фосфорил в системе $\begin{array}{c} > \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{P}=\text{O} \end{array}$ значительно менее сопряжен с двойной связью, чем карбонил в системе $\begin{array}{c} | \quad | \\ > \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$. Судя по величинам Q , сопряжение в системе $\begin{array}{c} | \quad | \\ > \text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{P}=\text{O} \end{array}$ еще меньше и соизмеримо с системой $\begin{array}{c} | \\ > \text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$. Введение кислорода между винилом и фосфором

уменьшает и без того небольшое сопряжение винильной группы с фосфорсодержащим остатком.

Величина e в системах с ВА и МА характеризует все исследованные ФОМ как экстремально электроотрицательные в ряду монозамещенных винильных мономеров (значительно более электроотрицательные, чем, например, акрилонитрил, МА или метилвинилсульфон). Величина e в ДМВФ и ДЭВФ несколько больше, чем можно было ожидать, исходя из известной корреляции [20] этих величин и величин с соответствующими фосфорсодержащими группами [21] (вычисленное значение 1,27). В ряду ДХВФ — ДМВФ — ДЭВФ наблюдается симметричность изменения e и вели-

чины индукционной постоянной σ^* или величины σ_ϕ [22] аллоксильной группы при фосфоре.

Однако если величины резонансного фактора Q исследованных ФОМ, определенные в системах с ВА(МА) и Ст, близки, то факторы электроотрицательности e в системах со Ст намного ниже, чем в случае с ВА(МА), вычисленные согласно [20], и характеризуют ФОМ как мономеры с весьма невысокой электроотрицательностью; каких-либо простых структурных корреляций величин e из систем со Ст не наблюдается. Это расхождение не снимается при расчете индексов реакционной способности ФОМ

Таблица 7
Величины $Q - e$

M_1	M_2	e	Q	M_1	M_2	e	Q
ДХВФ	ВА	1,59	0,40	ДЭВФ	Ст	0,19	0,07
	Ст	0,10	0,20		МА	1,54	0,11
ДМВФ	ВА	1,51	0,29	ДЭВФО	ВА	1,36	0,10
	Ст	0,76	0,05		»	1,41	0,05
ДЭВФ	ВА	1,44	0,11	ДМВФт	»	1,18	0,03
				ДЭВФт	»		

ни по одному из более совершенных, но по смыслу эквивалентных $Q - e$ -схеме вариантов [23] по схеме Бэмфорда — Дженкинса [24] и Кагия — Сумида [25]; оно не могло быть снято и неоднократными проверками экспериментальных результатов. Иными словами, в сополимеризации со Ст и ВА(МА) изученные ФОМ ведут себя существенно по-разному, и их реакционная способность в каждом из этих классов систем не может быть предсказана даже качественно по данным другого класса. Это характерно и для структурно-аналогичного фосфонатам и близкого им по природе элементоорганического мономера бутилвинилсульфоната [26]. Возможно, что здесь оказывается влияние каких-то дополнительных эффектов, например влияние предпоследних звеньев или среды на элементарные константы роста.

В настоящее время известен ряд примеров с очень выраженной зависимостью констант сополимеризации от природы растворителя [27], что находится в согласии с современными взглядами на эффекты среды в радикальных реакциях [28]. Известно также, что константы скоростей некоторых свободно-радикальных реакций фосфорорганических соединений также сильно зависят от среды, главным образом от полярности, так как фосфорсодержащие молекулы очень полярны [29, 30]. Возможно, что увеличение полярности среды при увеличении содержания ФОМ в сополимеризующихся системах заметно оказывается на четырех константах скорости роста цепи (и по-разному оказывается в случае Ст и ВА(МА)). Если это предположение справедливо, то величины, приведенные в табл. 3, 5, 6, имеют смысл эффективных, усредненных по составу значений.

Передача цепи. Представленные в табл. 4 величины констант передачи цепи поли-Ст- и поли-ВА-радикалов на ФОМ формально могут свидетельствовать о том, что, как в случае Ст, так и в случае ВА, ФОМ являются передатчиками средней активности в большом ряду изученных органических передатчиков цепи [31]. Исключение составляют системы ДЭВФо—ВА и ТМДВФ—ВА, где константы передачи очень велики; именно это обстоятельство делает в упомянутых системах невозможным получение сополимеров со сколько-нибудь заметным содержанием фосфорсодержащих звеньев. Как и в случае других передатчиков [31], передача на ФОМ поли-ВА-радикалом выражена сильнее, чем радикалом поли-Ст. Однако, если обычно C_s в первом случае всегда в 100–150 раз больше, чем во втором [12], то данные таблицы 4 показывают, что раз-

личие в C_s в случае поли-ВА- и поли-Ст-радикала тем больше, чем больше сами величины C_s ($C_{s_{\text{BA}}}/C_{s_{\text{Ст}}}$ от 2 до 100). В то же время зависимости $\lg C_s$ для разных сомономеров в обоих рассматриваемых рядах, как и в случае передатчиков-немономеров [12], остается близкой к линейной, но $\tan \theta$ угла наклона прямых отличается от единицы (рис. 4).

В логарифмической шкале константы передачи поли-ВА-радикала на винилфосфонаты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{X}_2$ отлично коррелируют с константами передачи того же радикала на соответствующие соединения типа

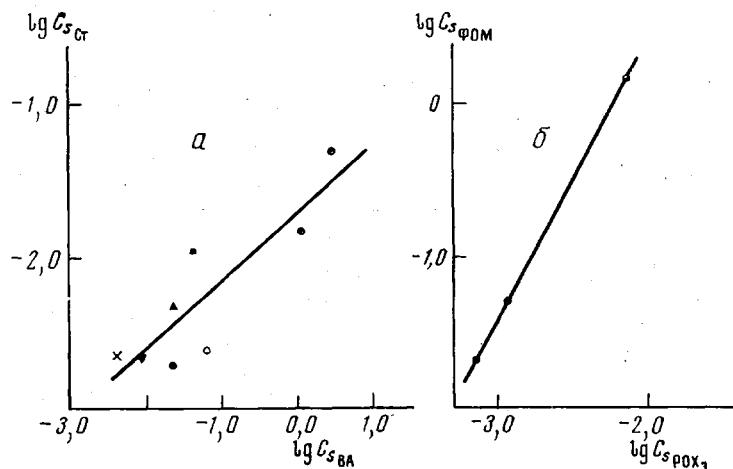


Рис. 4. Корреляции констант передачи цепи на ФОМ

a — поли-Ст- и поли-ВА-радикалы на ФОМ; *б* — поли-ВА на $\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})\text{X}_2$ и на добавку POX_3 . Остальные обозначения см. на рис. 1 и 3

POX_3 , где винильная группа заменена на третий остаток X (из интересующих нас заместителей данные имеются для $\text{X}=\text{OC}_2\text{H}_5$, OC_3H_7 -изо, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [32]) (рис. 4). Однако сами величины C_s в расчете на одну группу X (в случае мономеров) на 1,5—2 порядка больше, чем в случае модельных соединений POX_3 . Если передача цепи связана просто с гомолитическим отрывом водорода от передатчика, то указанный результат можно объяснить только увеличением реакционной способности атомов водорода в X при замене одного X на винильную группу, однако невозможно указать причину столь кардинального изменения. Имеющиеся данные по гомолитической реакционной способности фосфорильных соединений POXYZ указывают на то, что реакционная способность атомов водорода в каждом из трех заместителей при фосфоре слабо зависит от природы двух других [29]. Гораздо вероятнее, что в случае POX_3 действительно имеет место отрыв атома водорода, а в случае мономеров $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})\text{X}_2$ — с процессом, хотя и незначительного в условиях определения, включения ФОМ в цепь [2], причем X одинаково влияет на скорость отрыва водорода от POX_3 и скорость этих пока не идентифицированных окончательно процессов.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию
24 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Sander, E. Steininger, J. Macromolec. Sci., C1, 7, 1967.
2. Б. Е. Иванов, Я. А. Левин, С. В. Шулындина, Проблемы органической и физической химии, Казань, 1971, стр. 195.
3. Г. Б. Фридман, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов, Сборник по некоторым проблемам органической и физической химии, ИОФХ, Казань, 1972, стр. 89.
4. C. L. Arcus, R. J. S. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607; Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, И. Г. Сафаралиева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2028; В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пласт. массы, 1964, № 6, 6.

5. Т. Цуда, Ю. Ямасита, Когё кагаку дзасси, 65, 811, 1962.
6. R. Rabinowitz, R. Marcus, J. Pellan, J. Polymer Sci., A2, 1233, 1964.
7. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., 5, 32, 1963; B. J. Muray, J. Polymer Sci., C16, 1869, 1967.
8. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2142; Е. Л. Гефтер, И. А. Рогачева, Методы получения химических реагентов и препаратов, «Химия», 1969, стр. 111; R. Rabinowitz, J. Pellan, J. Organ. Chem., 26, 4623, 1961; М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Докл. АН СССР, 135, 849, 1960.
9. Мономеры, сб. статей, Изд-во иностр. лит., 1951; А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. А. И. Езрилев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., А11, 1670, 1969.
11. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., Б10, 757, 1968.
12. J. T. Clarke, R. O. Howard, W. H. Stockmayer, Makromolek. Chem., 44-46, 427, 1961.
13. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 23.
14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 27, 145, 113.
15. К. Доерфель, Статистика в аналитической химии, «Мир», 1968, стр. 180.
16. Г. М. Линдеман, Сб. Полимеризация виниловых мономеров, «Химия», 1973, стр. 47.
17. Г. Марк, В. Имергут, Л. Янг, К. Бейкон, Сб. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 486.
18. Я. А. Левин, А. А. Бреус, Г. Б. Фридман, Б. Е. Иванов, Сборник по некоторым проблемам органической и физической химии, ИОФХ, Казань, 1972, стр. 109.
19. М. И. Кабачник, Tetrahedron, 20, 655, 1964.
20. J. Furukawa, T. Tsuruta, J. Polymer Sci., 36, 275, 1959.
21. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, Р. А. Малеванная, Сб. Химия и применение фосфор-органических соединений, Тр. IV конференции, «Наука», 1972, стр. 85.
22. Т. А. Маstryкова, М. И. Кабачник, Успехи химии, 38, 1751, 1969.
23. J. R. Hoyland, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1863, 1970.
24. A. D. Jenkins, Advances in free-radical chemistry, v. 2, Logos press, London, 1967, 139.
25. T. Kagiya, Y. Sumida, Polymer J., 1, 137, 1970.
26. C. G. Overberger, D. E. Baldwin, H. P. Gregor, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4846, 1950.
27. N. W. Johnston, N. J. McCarty, Polymer Preprints, 13, 1278, 1972.
28. С. Г. Энгелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, «Химия», 1973, стр. 352.
29. Я. А. Левин, Е. К. Трутнева, Б. Е. Иванов, Ж. общ. химии, 44, 1443, 1974.
30. Я. А. Левин, Е. И. Воркунова, Б. Е. Иванов, Ф. Г. Халитов, О. А. Раевский, Ж. общ. химии, 44, 1701, 1974.
31. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 104.
32. М. С. Скоробогатова, Е. И. Воркунова, Е. К. Трутнева, Б. Е. Иванов, XVIII конференция по высокомолекулярным соединениям, «Наука», 1973, стр. 27.