

замещения  $<150$  обнаруживается резкое уменьшение этого влияния по мере роста  $\gamma$ . Полученная информация позволяет утверждать, что снижение энергии межмолекулярного взаимодействия в области  $\gamma=0-150$  связано с постепенным исчерпанием возможности образования водородных связей в этом диапазоне степеней замещения, хотя у ЭЦ при  $\gamma=150$  имеется еще большое количество групп (гидроксильные, простой эфирный кислород), принципиально способных образовывать водородные связи.

Обнаруженная зависимость принципиально отлична от наблюдаемой для ацетилцеллюлозы [15], где роль водородных связей в межмолекулярном взаимодействии в области  $\gamma=0-150$  остается доминирующей, а вклад их в межмолекулярное взаимодействие уменьшается по мере исчерпания групп, способных образовывать эти связи, в диапазоне  $\gamma=150-300$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
20 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965, стр. 162.
2. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Н. В. Цветкова, Докл. АН СССР, 207, 1173, 1972.
3. П. В. Козлов, В. Б. Рыжов, Н. Д. Бурханова, Докл. АН СССР, 154, 430, 1964.
4. Н. И. Изнаирская, Ж. общ. химии, 17, 367, 1947.
5. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, М. И. Родионова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 157, 1966.
6. K. Hess, A. Müller, Liebigs Ann. Chem., 455, 205, 1927.
7. B. G. Ranby, R. W. Noe, J. Polymer Sci., 51, 337, 1961.
8. D. Okabe, T. Inoue, Sen-i kako, Dyeing and Finish., 23, 89, 161, 176, 1971.
9. Б. В. Васильев, Г. И. Блейвас, М. В. Прокофьева, О. Г. Тараканов, Cellul. Chem. Technol., 7, 293, 1973.
10. Б. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.
11. Cellul. and Cellul. Derivs, ed. by N. M. Bikales, L. Segal, New York – London – Sydney – Toronto, 1970, v. IV, p. 160.
12. K. Hess, H. Kiessig, Z. phys. Chem., 193, 196, 1944.
13. В. А. Карагин, П. В. Козлов, Ван-най-чан. Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
14. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., Б12, 45, 1971.
15. Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., А15, 2349, 1973.

УДК 541.64:547.241

#### О ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ (ПОЛИФТОР)АЛКИЛЕНАЛКИЛ(АРИЛ)ФОСФОНАТОВ

**В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, В. В. Королько,  
Г. П. Кондратенков**

Ранее [1] было показано, что реакционная способность (полифтор)алкиленалкил(арил)фосфонатов общей формулы



в реакции раскрытия цикла в значительной степени зависит от природы заместителя R, связанного с атомом фосфора. На основании сопоставления скоростей термической полимеризации соединений I, оцениваемых по значению конечной конверсии мономера, был сделан вывод, что их реакционная способность понижается с уменьшением электроотрицательности заместителя. Поскольку найденная закономерность носила чисто качественный характер, представляло интерес установить количественную зави-

симость реакционной способности соединений I от строения радикала R. С этой целью нами была изучена кинетика термической полимеризации некоторых гексафторамиленаалкил(арил)фосфонатов. В качестве объектов исследования были выбраны соединения с заместителями R, отличающимися по значениям электроотрицательности, а также по стерическому фактору:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  и  $\text{C}_3\text{F}_7$ .

Исследование кинетики полимеризации проводили хроматографическим методом по определению текущей концентрации мономера, используя-

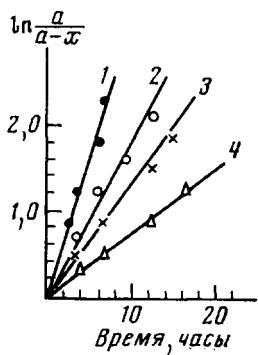


Рис. 1. Зависимость  $\ln [a/(a-x)]$  от времени термической полимеризации гексафторамиленаалкил(арил) фосфонатов при  $220^\circ$

Значения R: 1 —  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 2 —  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;  
3 —  $\text{C}_3\text{F}_7$ ; 4 —  $\text{CH}_3$

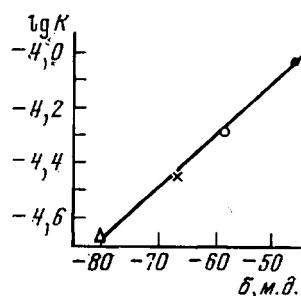


Рис. 2. Зависимость логарифмов констант скоростей термической полимеризации гексафторамиленаалкил(арил) фосфонатов при  $220^\circ$  от  $\delta_P$  этих соединений

ным для изучения реакционной способности соответствующим (полифтор)-алкиленалкилфосфатов [2].

Прямолинейная зависимость логарифма концентрации мономера во времени (рис. 1) указывает, что скорость полимеризации соединений I удовлетворительно описывается уравнением первого порядка.

Для исследованного ряда фосфонатов была обнаружена четкая линейная зависимость (коэффициент корреляции  $r=0,994$ ) логарифмов констант скоростей полимеризации мономеров от величины химического сдвига  $^{31}\text{P}$  этих соединений (рис. 2). Спектры ЯМР соединений I были сняты на приборе Bruker Spectrospin на частоте 36,43 МГц. Химические сдвиги  $\delta_P$  относительно  $\text{H}_3\text{PO}_4$  имеют отрицательные значения и по абсолютной величине составляют:  $\text{C}_3\text{F}_7$  — 46,01  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$  — 58,30,  $\text{C}_6\text{H}_5$  — 67,64 и  $\text{CH}_3$  — 81,06 м.д.

Найденная зависимость (рис. 2) свидетельствует, что полимеризационную способность соединений I в первую очередь определяет электронное окружение атома фосфора, в то время как стерические факторы играют второстепенную роль. Из рис. 2 было выведено эмпирическое уравнение этой зависимости  $\lg k=0,0177 \delta_P - 3,246$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
20 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., A15, 2453, 1973.
2. В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев, Высокомолек. соед., A14, 653, 1972.