

4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах. «Наука», 1964, стр. 380.
5. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 36, 2995, 1962.
6. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 424.
7. S. Onogi, T. Masuda, N. Miyanaga, Y. Kimura, J. Polymer Sci., 5, A-2, 899, 1967.

УДК 541.64:547(538.141+241)

## О МЕХАНИЗМЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛДИХЛОРФОСФИНА СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ НИТРИЛОВ

*Рафиков С. Р., Казакова Н. Д., Ирискина Л. Б.*

В последнее время возрос интерес исследователей к фосфорорганическим мономерам и полимерам, как наиболее перспективным антипиренам полимерных материалов. При сополимеризации производных трехвалентного фосфора с винильными мономерами под действием радикальных инициаторов можно получать сополимеры, содержащие атомы фосфора в главной цепи макромолекул, обладающих пониженной горючестью и рядом других ценных свойств [1, 2]. Найдены константы относительной реакционной способности и исследованы некоторые кинетические закономерности реакции сополимеризации арилдихлорфосфинов с дивинилом [3], фенилдихлорфосфина (ФДФ) с метилметакрилатом [4] и стиролом [5]. Эффективными инициаторами сополимеризации являются азонитрилы. В работе [6] предполагается, что начальный акт инициирования происходит за счет взаимодействия цианизопропильного радикала с арилдихлорфосфином, возможно, с частичным переносом заряда. Однако детальных исследований по механизму таких реакций нет.

Настоящая работа посвящена выяснению некоторых особенностей реакции сополимеризации ФДФ и стирола в присутствии ДАК, а также других нитрилов, не способных в обычных условиях распадаться на свободные радикалы.

ФДФ получали по методике [7], дважды перегоняли в токе аргона при 82,5°/5 тор;  $n_{D^{20}}$  1,5945; хранили в запаянных ампулах.

Стирол очищали от стабилизатора обычным способом [8], сушили над  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaH}_2$ , дважды перегоняли в вакууме при 56°/36 тор,  $n_{D^{20}}$  1,5460. ДАК дважды перекристаллизовывали из ацетона, сушили в вакууме до постоянного веса, т. пл. 100–101°.

Нитрилы тщательно высушивали и перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$ : ацетонитрил 80°/692 тор,  $n_{D^{20}}$  1,3440; бензонитрил 188°/692 тор,  $n_{D^{20}}$  1,5250; динитрил адипиновой кислоты 182°/20 тор,  $n_{D^{20}}$  1,4598; терефталонитрил очищали многократной перекристаллизацией из этилового спирта, т. пл. 222°.

Четыреххлористое олово перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 108°/698 тор. Хлористый водород получали по методике [9].

Сополимеризацию ФДФ со стиролом (30 : 70 мол. %) проводили в массе при 60° в присутствии 1,5 мол. % инициатора. Начальную кинетику изучали дилатометрическим методом.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре Hitachi в очищенном гептапре при концентрации  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/л.

ЭПР-спектры записывали на приборе РЭ-1301. Концентрация ДАК в растворе исходных мономеров составляла 2%.

ПМР-спектры снимали на приборе НМ-100-3Н в дейтерированном ацетоне. Внутренним эталоном служил тетраметилсилан.

Ранее нами было показано, что сополимеризация инициируется значительными количествами ДАК, и порядок по инициатору больше 0,5 [10]. Отклонение от идеальной кинетики свободнорадикальной полимеризации можно объяснить ингибирующим действием ФДФ [11, 12] и образованием промежуточных комплексных соединений между инициатором и одним из

мономеров [13]. Для подтверждения образования комплексов были сняты УФ-спектры исходных реагентов и их смесей.

На рис. 1, а приведены УФ-спектры стирола с добавками ФДФ, ДАК и смеси ФДФ и ДАК. Как видно, изменения в спектрах наблюдаются только при наличии в системе всех компонентов смеси. Спектры ФДФ и смесей ФДФ с ДАК или ацетонитрилом представлены на рис. 1, б, из которого видно, что одновременное присутствие ФДФ и ДАК (кривая 2) вызывает появление новой полосы поглощения в области более коротких волн по сравнению с ФДФ. ДАК в этой области не имеет полос поглощения. Это свидетельствует об образовании нового молекулярного соединения между ФДФ и инициатором с энергией связи  $\approx 10$  ккал/моль. При замене ДАК другим нитрилом — ацетонитрилом — также наблюдается смещение поло-

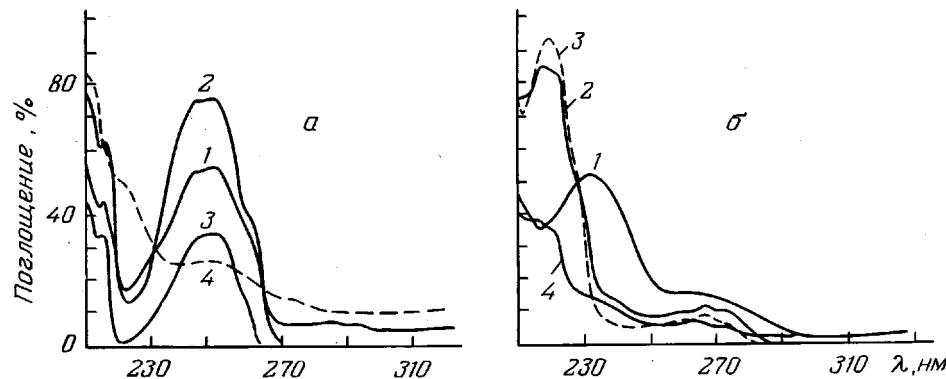


Рис. 1. УФ-спектры:

а — стирола (1), стирола с ДАК (2), стирола с ФДФ (3), стирола с ДАК и ФДФ (4); б — ФДФ (1), ФДФ с ДАК (2), ФДФ с предварительно нагретым (при 60°) ДАК (3), ФДФ с ацетонитрилом (4)

сы ФДФ 235  $\text{нм}$ , характерной для поглощения ароматического кольца, связанного с атомом фосфора. Все это свидетельствует в пользу взаимодействия ФДФ с ДАК по ароматическому кольцу ФДФ и нитрильной группе ДАК. Если азогруппа  $-N=N-$  в молекуле ДАК, имеющая, как и  $C=N-$  группа,  $\pi$ -связь, предварительно разрушена нагреванием ДАК, то в УФ-спектре наблюдается увеличение полосы поглощения комплекса.

ПМР-спектры ФДФ и ФДФ с добавками ДАК или ацетонитрила показали, что изменений в химическом сдвиге ФДФ при добавлении нитрилов нет.

На основании спектроскопических исследований можно предполагать образование  $\pi-\pi$ -комплекса между ФДФ и ДАК за счет  $\pi$ -связей бензольного кольца, полярность которого увеличена присутствием атома фосфора, и  $\pi$ -связей нитрильной группы ДАК.

Для подтверждения образования комплекса и его участия в процессе инициирования нами была проведена сополимеризация ФДФ со стиролом в присутствии различных нитрилов (рис. 2, а). В литературе практически отсутствуют данные по инициирующему действию нитрилов, не являющихся радикальными инициаторами, в реакциях полимеризации. Результаты проведенных нами исследований показали, что нитрилы, не способные в обычных условиях распадаться на свободные радикалы, инициируют процесс, но с меньшей скоростью, чем ДАК. В отсутствие нитрилов (или любого другого инициатора) сополимеризация ФДФ со стиролом не наблюдается в пределах от комнатной температуры до 120°. Полученные данные, по-видимому, свидетельствуют о том, что за стадию инициирования ответствен комплекс нитрил — ФДФ.

Поскольку ДАК распадается на свободные радикалы и скорость сополимеризации в его присутствии намного больше скорости реакции

с другими нитрилами, то можно прийти к заключению о том, что участие свободных радикалов в реакции инициирования сополимеризации ФДФ со стиролом является определяющим. Кажущаяся суммарная энергия активации процесса сополимеризации равна 22,6 ккал/моль [5], что характерно для радикальной полимеризации. В пользу радикального механизма свидетельствуют также следующие данные: низкая скорость сополимеризации при 20° (рис. 2, б, кривая 3), когда ДАК практически не распадается на свободные радикалы, при 60° свободные радикалы в системах ФДФ — ДАК и стирол — ФДФ — ДАК легко обнаруживаются методом ЭПР (рис. 3).

Инициирующее действие нитрилов, не распадающихся в обычных условиях на свободные радикалы, может быть связано с тем, что тройная связь

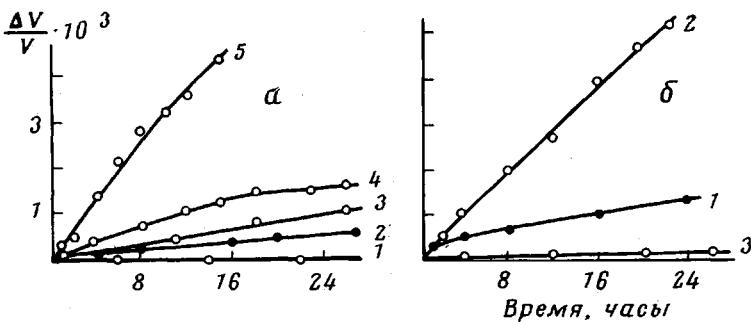


Рис. 2

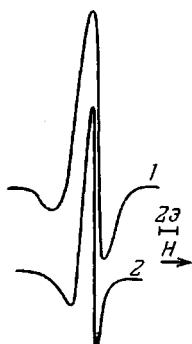


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации ФДФ со стиролом в присутствии

а: 1 — терефталонитрила, 2 — бензонитрила,  
3 — адипонитрила, 4 — ацетонитрила, 5 — ДАК;  
б: 1 — 1,5 мол.%  $\text{SnCl}_4$  и 2 — 0,2 мол.%  $\text{HCl}$  при  
60°; 3 — 1,5 мол.% ДАК при 20°

Рис. 3. Спектры ЭПР, полученные после нагревания до 60° раствора ДАК с ФДФ и стиролом (1) и раствора ДАК и ФДФ (2)

в нитрильной группе вследствие высокой электроотрицательности азота по сравнению с углеродом очень сильно поляризована по типу  $\text{C}^{\delta+}\equiv\text{N}^{\delta-}$ . При комплексообразовании с ФДФ изменяется характер этой связи, и образовавшиеся при этом соединения, по-видимому, способны инициировать сополимеризацию ФДФ со стиролом по катионному механизму. В пользу катионного механизма свидетельствует то, что стирол легко полимеризуется по катионному механизму; с другой стороны, сополимеризацию инициируют такие катионные катализаторы, как  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{HCl}$  (рис. 2, б). При этом оказалось, что алифатические нитрилы инициируют процесс с большей скоростью, чем ароматические, а мононитрилы активнее динитрилов (рис. 2, а). Уменьшение реакционной способности ароматических нитрилов по сравнению с алифатическими связано с тем, что нитрильная группа в ароматических нитрилах более устойчива, так как положительный заряд в сильной степени делокализован. На основании получен-

ных экспериментальных данных был установлен ряд активностей нитрилов в реакции сополимеризации ФДФ со стиролом: ДАК>акетонитрил > адипонитрил > бензонитрил > терефталонитрил.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Wm. B. McCormack*, Пат. США 2671077, 2671078, 2671079, 1954.
2. Франц. пат. 1365749, 1964.
3. *C. P. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. А. Дьячков*, Докл. АН СССР, 176, 346, 1967; Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, № 2, 71; 1968, № 4, 54.
4. *A. Bogusiewicz, B. Laszkiewicz*, J. Polymer Sci., A1, 1963, 1963.
5. *Н. Д. Казакова, Л. Б. Ирискана, С. Р. Рафиков*, Изв. АН КазССР, серия химич., 1973, № 5, 61.
6. *C. P. Рафиков, Н. Д. Казакова, Г. А. Дьячков*, Высокомолек. соед., A12, 2019, 1970.
7. *B. Buchner, L. B. Lockhart*, J. Amer. Chem. Soc., 73, 755, 1951.
8. *С. Польстейн*, Сб. Мономеры, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 152.
9. *Ю. В. Каракин, И. И. Ангелов*, Чистые химические вещества, «Химия», 1974, стр. 187.
10. *Н. Д. Казакова, Л. Б. Ирискана, С. Р. Рафиков*, Изв. АН КазССР, серия химич., 1975, № 1, 46.
11. *Х. С. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 15.
12. *Г. П. Гладышев*, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964, стр. 33.
13. *Г. П. Гладышев, В. А. Попов*, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 17.

УДК 541(64+18)

### КОНЦЕНТРАЦИЯ В ОБЛАСТИ ПЛАТО ПРИ СЕДИМЕНТАЦИИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Некрасов И. К.*

Тема работы, сформулированная в заголовке статьи, в действительности содержит два вопроса. Первый: есть ли при седиментации полидисперсного полимера градиент концентрации за переходной областью? Второй: если градиент равен нулю, изменяется ли концентрация в области плато в зависимости от времени седиментационного опыта и каким образом она связана с исходной концентрацией?

Существование незначительного градиента концентрации в области плато было предсказано теорией Фудзиты [1] как следствие зависимости коэффициента седиментации  $S$  гомогенного полимера от давления  $P$

$$S_c^P = S_c^1 (1 - \mu P) \quad (1)$$

Здесь верхние индексы при  $S$  характеризуют давление, нижние — концентрацию  $c$ ,  $\mu$  — параметр давления.

В дальнейшем не было получено экспериментального подтверждения этого вывода [2, 3], и в настоящее время общепринятой является точка зрения, что градиент концентрации за переходной областью отсутствует. Однако из теории [1] следовал вывод о неприменимости простого закона разбавления

$$c/c_0 = (x_0/x)^2 \quad (2)$$