

указанным способом значения являются некоторыми средними значениями размеров частиц.

Предлагаемый метод оценки размеров и концентрации имеет, на наш взгляд, некоторые преимущества по сравнению с другими оптическими методами, поскольку указанный метод связан с особенностями картины распределения, которые очень четко проявляются и легко регистрируются.

Отметим, что этот метод применим в области не слишком больших концентраций ( $\phi < 0,3$ ) и размеров частиц, отличающихся от длины волны не более чем на порядок.

Отделение Института  
химической физики АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
13 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Ong, R. S. Stein, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1899, 1974.
2. В. Н. Покровский, И. Ф. Долгова, Изв. АН СССР, Механика твердого тела, 1977, № 5, 188; Механика полимеров, 1978.
3. Т. Д. Мальчевская, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, М. Ф. Бухина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед., A18, 390, 1976.
4. В. Н. Покровский, И. Ф. Долгова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурин, Высокомолек. соед., A18, 2372, 1976.

УДК 541.64:547.341

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Крюков Н. В.

В настоящее время исследования в области получения фосфорсодержащих полимерных материалов благодаря их повышенной огнестойкости и ряду других ценных свойств приобретают все большее значение. Ранее было установлено, что одним из перспективных путей получения высокомолекулярных фосфорсодержащих полимерных материалов является радикальная сополимеризация акриловых и  $\alpha$ -замещенных акриловых производных кислот фосфора с различными мономерами [1, 2]. На примере метакриловых производных фосфоновых кислот было показано, что они характеризуются относительно высокой активностью в реакциях радикальной сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом, а полученные высокомолекулярные сополимеры обладают повышенной огнестойкостью [3].

С целью более полного изучения реакционной способности метакриловых производных фосфоновых кислот (ФОМ), а также получения новых фосфорсодержащих полимерных материалов была исследована радикальная сополимеризация ФОМ со стиролом (Ст), метилметакрилатом (ММА), винилиденхлоридом (ВДХ) и бутилакрилатом (БА).

Константы ФОМ-1, ФОМ-3 и ФОМ-5 соответствовали литературным данным [3]. Синтезированные аналогично ФОМ-2 и ФОМ-4 имели следующие характеристики: ФОМ-2:  $n_D^{20}$  1,4601,  $d_4^{20}$  1,1731. Найдено, %: С 46,2; Н 7,35; Р 10,0; Cl 12,0;  $C_{14}H_{20}O_5PCl$ . Вычислено, %: С 46,2; Н 7,36; Р 10,2; Cl 11,8; ММ: найдено 305, вычислено 298,5;  $M_R^D$  найдено 69,67; вычислено 70,44. ФОМ-4: т. пл. 51°. Найдено, %: С 65,0; Н 4,8; Р 7,7;  $C_{14}H_{19}O_6P$ . Вычислено, %: С 64,5; Н 4,6; Р 7,5; ММ: найдено 320, вычислено 314.

По данным ГЖХ содержание основного вещества в ФОМ > 99,8%. Ст, ММА, ВДХ, БА очищали стандартными методами. В качестве инициатора применяли ДАК, дважды перекристаллизованный из метанола (т. пл. 105°). Сополимеризацию проводили в массе в запаянных стеклянных ампулах, в атмосфере аргона, с предварительным вакуумированием при  $70 \pm 0,1^\circ$ . Сополимеры выделяли высаживанием в метанол и очищали экстрагированием смесью метанола и хлороформа. Образование истинных сополимеров подтверждалось данными турбидиметрического титрования. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию Р и Cl, константы сополимеризации определяли при конверсии 5—8%.

Структуры исследованных ФОМ представлены в табл. 1.

Во всех системах со стиролом сополимеры при любых соотношениях мономеров обогащены звеньями стирола.

Исследованные системы подчиняются обычному уравнению состава сополимеров с двумя константами сополимеризации и могут быть отнесены к первой группе классификации, приведенной в работе [4].

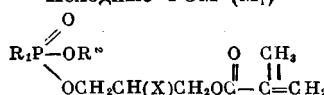
Численные значения констант сополимеризации представлены в табл. 2.

Количественные характеристики относительной реакционной способности ФОМ при сополимеризации со стиролом показывают, что наличие в исследованных мономерах фосфорсодержащей группировки понижает их активность по сравнению с нефосфорными аналогами [5]. Строение фосфорсодержащей группировки оказывает существенное влияние на активность ФОМ. Увеличение объема заместителя в эфирном фрагменте фосфорсодержащей группы в ряду ФОМ-1 – ФОМ-2 – ФОМ-3 приводит к изменению характера двойной метакрилатной связи ФОМ от электроноакцепторной ( $e_{\text{ФОМ-1}}=0,45$ ) до электронодонорной ( $e_{\text{ФОМ-3}}=-0,164$ ).

Аналогичное изменение характера двойной связи наблюдается у обычных метакрилатов: увеличение объема заместителя в эфирной группиров-

Таблица 1

Исходные ФОМ ( $M_1$ )



Обозначение ФОМ	$R_1$	$R_2$	$X$	Название
ФОМ-1	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	$\gamma$ -Метакрилоил- $\beta$ -хлорпропоксиэтоксиметилфосфонат
ФОМ-2	$\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7$	Cl	$\gamma$ -Метакрилоил- $\beta$ -хлорпропоксипропоксиметилфосфонат
ФОМ-3	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	$\gamma$ -Метакрилоил- $\beta$ -хлорпропоксиfenоксиметилфосфонат
ФОМ-4	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	OH	$\gamma$ -Метакрилоил- $\beta$ -гидроксипропоксиfenоксиметилфосфонат
ФОМ-5	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	$\gamma$ -Метакрилоил- $\beta$ -хлорпропоксиfenоксиfenилфосфонат

Таблица 2

Константы сополимеризации ФОМ со стиролом

ФОМ	$r_1$	$r_2$	$1/r_2$	$r_1r_2$	$e_1$	$Q_1$
ФОМ-1	$0,07 \pm 0,01$	$2,00 \pm 0,05$	0,500	0,140	0,450	0,184
ФОМ-2	$0,14 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,05$	0,941	0,148	0,395	0,362
ФОМ-3	$0,12 \pm 0,01$	$3,36 \pm 0,05$	0,298	0,403	-0,164	0,179
ФОМ-4	$0,04 \pm 0,01$	$1,99 \pm 0,10$	0,503	0,080	0,858	0,110
ФОМ-5	$0,39 \pm 0,01$	$1,87 \pm 0,05$	0,535	0,729	-	-

Таблица 3

Константы сополимеризации ФОМ-3 с  $M_2$

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1r_2$	$e_2$	$Q_2$
Стирол	$0,12 \pm 0,01$	$3,36 \pm 0,05$	8,130	0,298	0,403	-0,8	1,00
ВДХ	$0,14 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,05$	7,143	1,176	0,119	0,36	0,22
ММА	$0,45 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,05$	2,22	1,160	0,387	0,40	0,74
БА	$0,265 \pm 0,01$	$0,974 \pm 0,05$	3,774	1,027	0,258	1,06	0,50

ке от метильного в метилметакрилате до бутильного в бутилметакрилате приводит к изменению значения  $e$  от 0,40 до -0,23 [5].

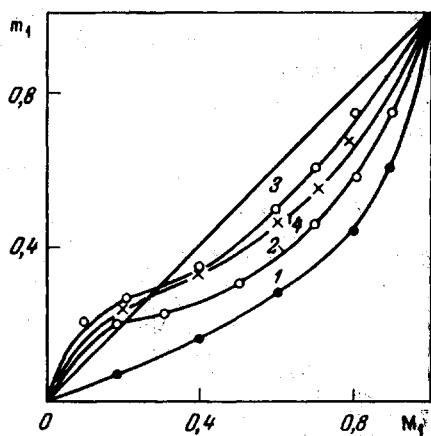
Необходимо отметить, что тенденция к чередованию звеньев сомономеров в макромолекулах сополимеров ( $r_1, r_2$ ) повышается с увеличением электроноакцепторности ФОМ (табл. 2). Для изучения влияния полярных эффектов на активность ФОМ была исследована радикальная сополимеризация ФОМ-З с мономерами, имеющими положительное значение фактора  $e$ . В ряду мономеров Ст - ВДХ - ММА - БА электроноакцепторность двойной связи возрастает (табл. 3).

Как видно из зависимости состава сополимеров от состава исходных смесей мономеров (рисунок), с увеличением акцепторного характера мономеров  $M_2$  происходит увеличение содержания звеньев ФОМ в сополимерах и образуются азеотропные составы.

Найденные константы сополимеризации в изученных парах (табл. 3) позволяют рассчитать некоторые характеристики реакционной способности сомономеров, в частности активность мономеров  $M_2$  к макрорадикалу ФОМ, характеризуемую величиной  $1/r_1$  (табл. 3).

При сравнении значений  $1/r_1$  видно, что активность  $M_2$  по отношению к радикалу ФОМ-З уменьшается в ряду Ст > ВДХ > БА > МА. Сравнивая данные табл. 2 и 3, легко заметить, что активность мономеров ФОМ ( $1/r_2$ ) по отношению к полистирильному радикалу, тенденция к чередованию звеньев ( $r_1, r_2$ ) и полярность мономеров ФОМ ( $e_1$ ) изменяются в целом симбатно. Однако в ряду активности мономеров  $M_2$  по отношению к радикалу ФОМ-З данная закономерность нарушается, хотя в общем наблюдается увеличение активности ФОМ-З ( $1/r_2$ ) (табл. 3)

с увеличением электроноакцепторных свойств  $M_2$ . Вероятно, этот факт обусловлен тем, что предположение о равенстве полярностей  $e$  мономера и соответствующего ему радикала в



Зависимость состава сополимеров на основе ФОМ-З от состава исходной смеси мономеров.  $M_2$ : 1 - стирол, 2 - ВДХ, 3 - ММА, 4 - БА

Константы скорости  $k_{21}$  реакции полимерного радикала стирола с фосфорсодержащими мономерами

Фосфорсодержащий мономер	$k_{21}^*$ , л/моль·сек	Литература
ФОМ-2	167,5	-
$\alpha$ -Фенилвинилфосфоновая кислота	112	[7]
Дихлорангидрид винилфосфоновой кислоты	105	[8]
ФОМ-4	96	-
ФОМ-5	95	-
ФОМ-1	89	-
Ди- $\beta$ -хлорэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты	67	[9]
ФОМ-3	53	-
Диметиловый эфир винилфосфоновой кислоты	33	[9]
Тетраметилдиамидофосфонат	27	[9]
Диэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты	27	[9]
Диэтилвинилфосфиноксид	13,6	[9]
Диметиловый эфир винилфосфорной кислоты	6,8	[9]
Диэтиловый эфир винилфосфорной кислоты	1,7	[9]

\*  $k_{21}$  — константа скорости реакции полимерного радикала стирола.

данном случае не подтверждается. Кроме того, возможно наложение влияния полярности и резонансной стабилизации  $M_2$  на их активность по отношению к ФОМ.

Ряд активности макрорадикала стирола по отношению к фосфорсодержащим мономерам был получен из значений величин  $1/r_2$  и константы скорости роста при гомополимеризации стирола  $k_{22}$  [6]. Для винильных производных фосфора расчет был осуществлен по литературным данным. Установлено, что активность полистирольного радикала по отношению к метакриловым производным фосфоновых кислот в целом выше, чем к винильным производным кислот фосфора и, в частности, к производным винилфосфоновой кислоты (табл. 4). Вероятно, одной из причин этого является большая сопряженность двойной связи фосфорсодержащих метакрилатов по сравнению с винильными производными кислот фосфора. Кроме того, очевидно, здесь сказывается тенденция к чередованию, так как исследованные ФОМ характеризуются довольно значительными электроно-акцепторными свойствами, кроме ФОМ-3, активность к которому стирольного радикала и степень чередования звеньев (значения  $r_1r_2$ , табл. 2) в исследованном ряду наименьшие.

Волгоградский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
13 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, Э. И. Кашеварова, Л. И. Головенькина, Высокомолек. соед., 7, 1248, 1965.
2. В. Г. Бобырев, А. П. Хардин, Сб. Функциональные органические соединения и полимеры, Труды Волгоградского политехнического института, 1973, стр. 24.
3. А. П. Хардин, Ю. Н. Каргин, Н. В. Крюков, Высокомолек. соед., Б19, 105, 1977.
4. T. Kelen, T. Tüdös, J. Macromol. Sci., A9, 1, 1975.
5. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 597.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной сополимеризации, «Наука», 1966, стр. 115.
7. А. Б. Аловитдинов, Д. К. Хамдамова, А. И. Курбанов, Высокомолек. соед., Б12, 886, 1970.
8. F. Shigetada, M. Katsuki, J. Appl. Polymer Sci., 16, 1331, 1972.
9. Я. А. Левин, Г. Б. Фридман, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., А17, 845, 1975.

---

УДК 541(64+42)

#### К ТЕОРИИ РЕАКЦИЙ, ИДУЩИХ С «ЭФФЕКТОМ СОСЕДА»

Сердюк О. В.

В ряде работ по теории полимераналогичных реакций [1]–[4] исследовали следующую модель так называемого «эффекта соседа»: 1) макромолекула рассматривается как одномерная цепь, звенья которой необратимо переходят из состояния 1 в состояние 2, 2) вероятность перехода звена за время  $\Delta t$   $P=k\Delta t$ , 3) интенсивность перехода (константа скорости)  $k$  есть функция состояний ближайших соседних звеньев. Ищется концентрация звеньев в состоянии 1 как функция времени.

Точные результаты, имеющиеся для этой модели, получены для однородной вначале цепи. Ниже приведены уравнения, дающие решение при произвольных начальных условиях. Для некоторых задач эти уравнения позволяют также учесть влияние любого конечного числа соседей. Цепь считается бесконечной.

Следуя терминологии работы [2], определим  $n$ -туплет как любую непрерывную последовательность  $n$  звеньев цепи в состоянии 1. Концентра-