

**СОВМЕСТНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ВИНИЛЬНЫХ И ДИЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРА**

Шулындин С. В., Борисова Н. Х., Иванов Б. Е.

Фосфорогенные мономеры (ФОМ) и полимеры являются эффективными антипренами полимерных материалов различного назначения. В связи с этим большое внимание уделяется вопросам модификации высокомолекулярных соединений методом сополимеризации ФОМ. В настоящее время имеется ряд работ по сополимеризации винильных ФОМ [1–3], монофосфонбутадиенов [4] и бисфосфонбутадиенов [5] с нефосфорными стандартными винильными мономерами (стирол, метилметакрилат), на основании которых можно сделать вывод, что по относительной реакционной способности в реакциях радикальной сополимеризации диеновые производные фосфора значительно превосходят винильные ФОМ. Активность акрильных ФОМ также довольно высока [6, 7]. Совместная полимеризация указанных типов мономеров представляет определенный интерес, так как позволяет оценить реакционную способность винильных и диеновых ФОМ при их непосредственном взаимодействии.

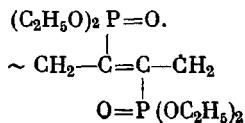
Данная работа посвящена исследованию радикальной сополимеризации винильных, акрильных и диеновых ФОМ. В качестве винильного мономера был выбран наиболее изученный ди- β , β' -хлорэтилвинилфосфонат (I), акрильного – диэтилфосфонметилметакрилат (II), в качестве диеновых – 1-диэтилфосфон-2-метилбутадиен-1,3 (III), 1-бис-диэтиламидофосфон-2-метилбутадиен-1,3 (IV), 1-диэтилфосфиноксид-2-метилбутадиен-1,3 (V) и 2,3-бис-(диэтилфосфон)бутадиен-1,3 (VI).

ФОМ были получены по методикам [8–11] и имели следующие характеристики: I – т. кип. 98°/5·10⁻² тор, n_D^{20} 1,4787; II – т. кип. 92–95°/8·10⁻² тор, n_D^{20} 1,4448; III – т. кип. 78–80°/5·10⁻² тор, n_D^{20} 1,4778; IV – т. кип. 84–86°/4·10⁻² тор, n_D^{20} 1,5020, V – т. кип. 88–90°/2·10⁻² тор, n_D^{20} 1,5120; VI – т. кип. 142–144°/5·10⁻² тор, n_D^{20} 1,4638. Степень чистоты мономеров контролировали методом ГЖХ. ДАК очищали перекристаллизацией из циклогексана (т. пл. 102°).

Сополимеризацию проводили в массе при 70° в присутствии 1% ДАК от веса мономеров в запаянных эвакуированных стеклянных ампулах. Степень превращения не превышала 20%. Полимеры очищали трехкратным переосаждением серным или петролейным эфиром из растворов в ацетоне или бензole и сушили в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по содержанию хлора или азота. Константы сополимеризации рассчитывали по интегральному методу Майо-Льюиса.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20, ЯМР³¹P-спектры – на спектрометре ЯМР-КГУ-4 относительно 85%-ной H₃PO₄ при рабочей частоте 10,2 МГц.

На рис. 1 приведена зависимость относительной скорости сополимеризации v/v_0 мономера I с моно- и бисфосфонбутадиенами. Видно, что скорость реакции существенным образом зависит от типа мономера. При сополимеризации с фосфонбутадиеном VI скорость реакции постепенно уменьшается при увеличении содержания последнего в исходной мономерной смеси, по-видимому, за счет замены винильного радикала на менее активный стабилизированный сопряжением радикал



При сополимеризации мономера I с мономерами III и IV скорость реакции при всех исходных составах мономерной смеси выше скорости полимеризации мономера I. Характер изменения скорости сополимеризации аналогичен для всех трех монофосфонбутадиенов. Скорость гомополимеризации исследованных ФОМ уменьшается в ряду: III>IV>V. Скорость сополимеризации мономеров I и II значительно превышает скорость полимеризации мономера I.

Для количественной оценки реакционной способности исследуемых ФОМ были изучены зависимости состава сополимеров от состава исход-

Рис. 1. Зависимость относительной скорости сополимеризации v/v_0 от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации мономера I (M_1) с мономерами III, IV, V и VI

Рис. 2. Кривые зависимости состава сополимеров, полученных в результате сополимеризации мономеров I (a) или IV (b) с мономерами II, III, IV, V, VI, от состава исходной смеси мономеров

M_2 — содержание I или IV в исходной смеси, m_2 — их звенья в сополимере; M_1 и m_1 — другие сомономеры

Точки — экспериментальные данные; кривые рассчитаны по константам сополимеризации, представленным в таблице

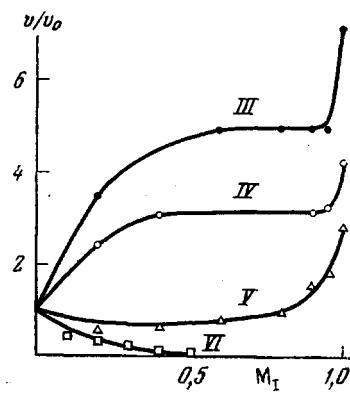


Рис. 1

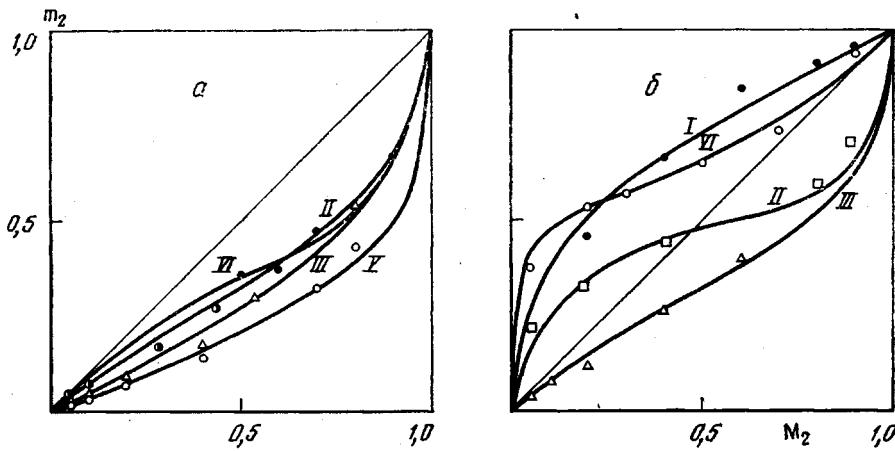


Рис. 2

ной смеси мономеров (рис. 2), на основании которых были рассчитаны константы сополимеризации мономеров (таблица). В большинстве случаев наблюдается удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с расчетными кривыми.

Анализ полученных констант сополимеризации показывает, что реакционноспособность диеновых производных фосфора значительно выше реакционноспособности винильного мономера I ($r_1 \gg r_2$), что приводит к обогащению полимеров звеньями диеновых сомономеров, т. е. в данном случае оба мономера предпочтительнее реагируют с полимерным радикалом, оканчивающимся диеновым фрагментом. Монофосфонбутадиены несколько более активны чем мономер VI.

Относительная реакционная способность к полимерному радикалу I ($1/r_2$) для монофосфонбутадиенов увеличивается в ряду: III<IV<V (как и в случае сополимеризации их с винилиденхлоридом [12]), что соответствует уменьшению электроотрицательности заместителей при атоме фосфо-

ра. Интересно отметить, что этот ряд антибатен ряду скорости гомополимеризации мономеров (рис. 1), т. е. в данном случае соблюдается принцип идеальной реакционной способности мономеров.

Была изучена корреляция реакционной способности монофосфонбутадиенов с величиной отрицательного химического сдвига δ_p в ЯМР- ^{31}P -спектрах и частотой поглощения группы $P=O$ ($v_{P=O}$) в ИК-спектрах исследуемых мономеров. Из рис. 3 видно,

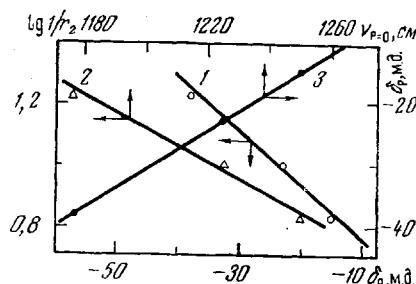


Рис. 3. Корреляция относительной реакционной способности монофосфонбутадиенов с физико-химическими характеристиками мономеров:

1 — зависимость $1/r_2$ от δ_p , 2 — $1/r_2$ от $v_{P=O}$, 3 — δ_p от $v_{P=O}$

Относительная реакционная способность этих мономеров возрастает с уменьшением частот валентных колебаний фосфорила и увеличением отрицательных химических сдвигов δ_p , т. е. с уменьшением электронного экранирования ядра ^{31}P и увеличением положительного заряда на атоме фосфора. Таким образом, дефицит электронной плотности на атоме фосфора является фактором, обусловливающим реакционную способность монофосфонбутадиенов в реакциях радикальной сополимеризации.

Из таблицы следует также, что мономер II по реакционной способности выше мономера I и сравним с мономером IV; с последним он образует со-

Константы сополимеризации винильных и диеновых ФОМ при 70°

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂	1/r ₂	$\delta_p, \text{м.д.}$	$v_{P=O}, \text{см}^{-1}$
III	I	2,12±0,04	0,15±0,08	6,67	-15	1250
IV		2,00±0,40	0,10±0,10	10,00	-23	1225
V		2,86±0,10	0,06±0,06	16,70	-38	1176
VI		1,00±0,15	0,10±0,05	10,00	-	-
II		1,35±0,22	0,15±0,09	6,67	-	-
III	IV	1,22±0,12	0,09±0,01	11,10	-	-
VI		0,02±0,02	0,93±0,04	1,07	-	-
II		0,10±0,01	0,23±0,01	4,35	-	-

полимеры строго чередующейся структуры ($r_1 r_2 = 0,023$). Относительная активность мономера II к полимерному радикалу I ($1/r_2$) сравнима с таковой для мономера III, но несколько ниже относительной активности мономера VI, что согласуется с данными по сополимеризации этих мономеров со стиролом [4–6].

Анализ совместной полимеризации диеновых ФОМ показывает, что при сополимеризации производных изопренфосфоновой кислоты эфир (III) значительно активнее амида (IV) — $r_1 \gg r_2$, как это наблюдается и для производных акриловой кислоты [13]. При сополимеризации с бисфосфонбутадиенами мономер IV активнее мономера VI.

Таким образом, полученные результаты показали, что акриловые и диеновые производные фосфора по реакционной способности в реакциях радикальной сополимеризации значительно превосходят винильные ФОМ,

причем акрилаты выше по активности бисфосфонбутадиенов и сравнимы с монофосфонбутадиенами. Изменяя природу и структуру ФОМ при сополимеризации можно широко варьировать содержание в полимерах активных (с точки зрения понижения горючести) элементов — P, Cl, N.

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

Поступила в редакцию
10 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, И. Г. Сафаралиева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2028.
2. S. Fujii, H. Yamakita, T. Matsuda, Rad. Res., 33, 238, 1968.
3. Я. А. Левин, Г. Б. Фридман, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., А17, 845, 1975.
4. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, И. С. Охрименко, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б12, 451, 1970.
5. С. В. Шулындина, В. Ш. Гурская, М. К. Ильина, В. А. Быльев, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., А16, 992, 1974.
6. В. Г. Бобырев, А. П. Хардин, Функциональные органические соединения и полимеры, Труды Волгоградского политехн. ин-та, 1973, стр. 24.
7. C. G. Overberger, E. Sarlo, J. Polymer Sci., A2, 1017, 1964.
8. Т. Н. Тимофеева, Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 39, 1048, 1969.
9. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 38, 2124, 1968.
10. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 33, 708, 1963.
11. А. Н. Пудовик, Э. И. Кащеварова, Ю. П. Руднев, Докл. АН СССР, 140, 841, 1964.
12. С. В. Шулындина, Н. Х. Борисова, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., Б17, 752, 1975.
13. G. Saini, A. Leoni, S. Franco, Makromolek. Chem., 146, 165, 1971.

УДК 541.64:547.39:532.77

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СМЕСЯХ РАСТВОРОВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Шаховская Л. И., Зонова Г. И., Гай Н. И.

Ассоциация биополимеров с образованием стереокомплексов является достаточно известным фактом. Круг синтетических полимеров, взаимодействующих по принципу стерической комплементарности макромолекул, довольно ограничен. Типичным примером является стереокомплексообразование между стереорегулярными изомерами ПММА [1—4]. Такие взаимодействия являются простейшими моделями природных процессов. С другой стороны, стереокомплексообразование макромолекул может служить одним из способов модификации свойств полимеров. Известно, использование стереокомплексов ПММА при изготовлении полупроницаемых мембран. Поэтому поиск полимеров, способных к специфическим взаимодействиям подобно белкам, представляет интерес как в теоретической, так и практической сферах полимерной химии.

Нами обнаружено, что сливание 1%-ных растворов изотактического ПММА (ИПММА) и сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММА — МАК) сопровождается образованием геля. Представляло интерес рассмотреть влияние различных факторов на гелеобразование в смесях таких полимеров.