

Таким образом, совокупность полученных данных указывает на существенное изменение гидродинамических размеров полиамфолита при изменении pH, т. е. в исследованной системе осуществляется переход от набухшего клубка к более компактной конформации. Кроме того, показано увеличение гидродинамических размеров молекул полиамфолита вблизи изоэлектрической точки с ростом ионной силы раствора и отсутствие их зависимости от молекулярной массы полимера.

Казахский государственный университет  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
11 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Katchalsky, J. R. Miller, J. Polymer Sci., 13, 57, 1954.
2. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, «Наука», 1965.
3. А. Гордоу, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.
4. T. Atreyi, R. M. Fuoss, H. Morawetz, H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., 74, 438, 1952.
5. В. С. Лебедев, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., 6, 1353, 1964.
6. R. P. Mitra, M. Atreyi, R. C. Gupta, J. Electroanal. Chem., 17, 227, 1968.
7. R. P. Mitra, M. Atreyi, R. C. Gupta, J. Electroanal. Chem., 15, 399, 1967.
8. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Мир», 1965.
9. С. Я. Любина, А. А. Стрелина, Ж. С. Согомонянц, С. Н. Дмитриенко, О. З. Короткина, Г. В. Таракова, В. С. Сказка, В. М. Ямщикова, Высокомолек. соед., A12, 1510, 1970.
10. G. Ehrlich, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3764, 1954.
11. Т. Н. Некрасова, А. Г. Габриэлян, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., B10, 297, 1968.
12. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, В сб. Успехи химии и физики полимеров, 1970.
13. В. П. Кушнер, С. Я. Френкель, Биохимия, 27, 1111, 1962.
14. Е. А. Бектуров, Тройные полимерные системы в растворах, «Наука», 1975.

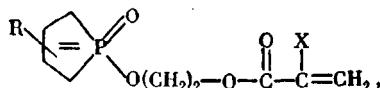
УДК 541.64:542.952

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОЛЕНГЛИКОЛЬАКРИЛАТОВ И НЕКОТОРЫХ ИХ $\alpha$ -ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

*Арбузов Б. А., Муслинкин А. А., Вырина Н. Н.,  
Капустина Н. М., Коваленко В. И., Таврин А. Е.*

Полимерные материалы, содержащие в своем составе фосфоленовые группы, представляют значительный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Предложено, например, полимеры этого типа использовать в качестве огнестойких антисептических и противогнилостных материалов [1], а также катализаторов карбодиимидаобразования при синтезе пенопластов [2].

В научной литературе и патентах описано всего несколько случаев получения полимеров с фосфоленовыми группами. При этом использованы два метода, один из которых предусматривает прививку фосфоленовых групп к полимерной матрице [2, 3], другой — полимеризацию фосфороганических мономеров (ФОМ), содержащих фосфоленовые фрагменты. В качестве таких ФОМ предложены фосфоленгликольакрилаты и  $\alpha$ -замещенные акрилаты [4, 5] общей формулы



где R=H, CH<sub>3</sub>; X=H, CH<sub>3</sub>, F, которые обладают свойством полимеризоваться [6] и сополимеризоваться с другими мономерами [7].

Таблица 1

**Полимеризация мономеров R-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-C(O)-C(X)=CH<sub>2</sub>**

Обозначение ФОМ	Мономер		Концентрация ФОМ, моль/л (растворитель для полимери- зации)	Полимер	
	R	X		выход, %	содержание Р *
I		CH <sub>3</sub>	В массе	68	12,42/12,69
		То же	1,88; ДМФ	75	12,36/12,69
II		»	В массе	56	13,17/13,47
		»	2,19; бензол	85	13,40/13,47
III		»	В массе	70	11,94/12,69
		»	2,17; ДМФ	95	13,11/13,47
V		H	В массе	70	13,01/13,47
		F	То же	66	12,45/12,48
VII		То же	0,62; ДМФ	55	12,99/13,23

\* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено, %.

Таблица 2

**Сополимеризация фосфоленгликольметакрилатов (M<sub>1</sub>) с некоторыми  
винильными мономерами (M<sub>2</sub>) в массе  
(ДМФ, концентрация ФОМ 0,75 моль/л, 80°, 8 час., 2 вес.% перекиси бензола)**

Исходные мономеры		Сополимеры			
M <sub>1</sub> , мол. %	M <sub>2</sub> , мол. %	выход, %	P, %	m <sub>1</sub> , мол. %	m <sub>2</sub> , мол. %
I, 95	ДВБ, 5	85	11,96	90,5	9,5
I, 67	МАК, 33	57	10,36	62,0	38,0
I, 67	Стирол, 33	66	10,05	62,0	38,0
II, 30	MMA, 70	90	6,42	28,0	72,0
IV, 91	ДВБ, 9	76	10,55	68,0	32,0
IV, 50	MMA, 50	80	8,94	46,0	54,0
IV, 30	MMA, 70	33	5,92	25,0	75,0
VI, 72	Стирол, 28	47	11,29	80,0	20,0

В настоящем сообщении представлены результаты изучения радикальной полимеризации фосфоленгликольметакрилатов, фосфоленгликольметакрилатов и  $\alpha$ -фторакрилатов, а также сополимеризации их с метилметакрилатом (ММА), метакриловой кислотой (МАК), стиролом и дивинилбензолом (ДВБ) как в массе, так и в растворах.

Исходные ФОМ чистотой не менее 99% (по данным ГЖХ) были получены по методике работы [5]. MMA, MAK и стирол очищали стандартными методами; DVB применяли в виде раствора с содержанием 46,6 об. % мономера [8].

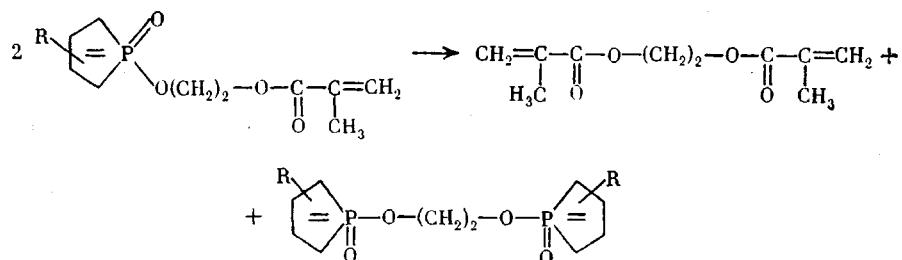
Полимеризацию и сополимеризацию ФОМ в массе до глубоких степеней превращения проводили в атмосфере аргона и в присутствии соответственно 0,2 вес.% ДАК и 1 вес.% перекиси бензоила. Запаянные ампулы, содержащие от 5 до 15 г веществ-

ва, нагревали при 50, 60 и 70° соответственно 10, 15 и 10 час. В растворе ДМФ или бензола полимеризацию проводили, как правило, 7 час. при 80°, концентрации перекиси бензоила – 3 вес.% и ФОМ – от 0,6 до 3,75 моль/л. Нерастворимые полимеры очищали экстракцией кипящим ацетоном, растворимые – двукратным переосаждением в серный эфир, затем сушили при 80° в вакууме и подвергали анализу на фосфор, по количеству которого рассчитывали состав сополимеров. ИК-спектры записывали на приборе UR-10 в области 400–3800 см<sup>-1</sup> на образцах мономеров в виде тонкой пленки между пластинками КВг и на образцах полимеров в виде суспензий в вазелиновом и фторированном вазелиновом маслах. Полимеризацию в кювете методом ИК-спектроскопии изучали при 60±0,5° в присутствии 0,5 вес.% перекиси бензоила. Молекулярную массу одного из полимеров определяли на ультрапрентрифуге методом приближения к равновесию (метод Арчибальда) [9]. Исследовали растворы полимеров в ацетоне при концентрации 0,001–0,005 г/см<sup>3</sup> и скорости вращения ротора 10–15 000 об/мин.

Некоторые результаты исследования приведены в табл. 1 и 2. Полимеризация ФОМ и сополимеризация их с ММА, МАК и стиролом в массе дает каучукоподобные или стеклообразные прозрачные материалы, не растворяющиеся в воде и целом ряде органических растворителей, но набухающие в ДМФ, хлорбензоле, этилацетате. Причиной нерастворимости этих полимеров могло быть образование трехмерных структур за счет участия в полимеризации связей С=С как акроильных, так и фосфоленовых фрагментов ФОМ.

Для выяснения этой возможности были изучены ИК-спектры ФОМ I, II, VI и VII (табл. 1) и продуктов их полимеризации. Было обнаружено, что в спектрах полимеров отсутствуют полосы около 3100 и 1635–1660 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными колебаниями соответственно ν<sub>сн</sub> и ν<sub>с=с</sub> метакроильных и α-фторакроильных фрагментов исходных ФОМ. В то же время сохранились полосы в области 3050 и 1615 см<sup>-1</sup>, отнесенные к валентным колебаниям ν<sub>сн</sub> и ν<sub>с=с</sub> фосфоленовых групп ФОМ [5]. Интенсивность этих полос не уменьшилась и после дополнительной термообработки полимеров нагреванием вплоть до 200°. Эти данные свидетельствуют о том, что в принятых условиях в полимеризацию вовлекаются связи С=С только акроильных фрагментов ФОМ, тогда как фосфоленовые циклы при любом их строении входят в боковые привески полимерной цепи без изменений.

Следовательно, структурирование исследуемых ФОМ вызвано другими причинами, вероятнее всего, наличием в них спивающихся примесей, от которых невозможно избавиться перегонкой в вакууме. Можно предположить, например, образование в качестве спивающей примеси диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) при диспропорционировании ФОМ в процессе перегонки и (или) полимеризации по схеме



Кроме того, ДМЭГ и его аналоги могут присутствовать в исходных моноакрилате и α-замещенных акрилатах этиленгликоля, применяемых для синтеза ФОМ, и переходить в эти ФОМ в незначительных количествах.

При полимеризации фосфоленгликольакрилатов и фосфоленгликольметакрилатов в растворе ДМФ и бензола, равно как и при сополимеризации их с моновиниловыми мономерами в тех же условиях, заметно проявляется концентрационный эффект: в разбавленных (до 2,5–2,7 моль/л)

растворах образуются растворимые полимеры линейной структуры, в концентрированных (свыше 3,5 моль/л) — нерастворимые, спичные полимерные продукты.

Что касается фосфоленгликольфторакрилатов, они, подобно другим фосфорсодержащим производным  $\alpha$ -фторакриловой кислоты [10], при полимеризации даже в разбавленных растворах дают полимеры, не растворимые в обычных органических растворителях.

Активность ФОМ при полимеризации зависит только от природы заместителя X и возрастает при переходе от CH<sub>3</sub> к фтору; изменения же в фосфоленовом фрагменте молекул не оказывают заметного влияния на полимеризацию ФОМ. Приведенные ниже данные об этом основаны на сравнении времен  $\tau$  перехода к насыщению кривых изменения оптической плотности образцов ФОМ при полимеризации их в кювете ИК-спектрометра с контролем за полосами  $\nu_{C=C}$  и  $\nu_{=CH_2}$ .

Мономер	I	II	VII
Время $\tau$ , мин.	100	100	50

Известно, что в общем случае ФОМ при сополимеризации проявляют меньшую активность, чем нефосфорные винильные мономеры [11]. Интересно отметить, что исследуемые в настоящей работе ФОМ по своей активности в процессах сополимеризации близки к ММА, МАК и стиролу: из данных табл. 2 видно, что сополимеры по составу мало отличаются от исходных смесей мономеров. При этом, как и в случае гомополимеризации, наиболее активны фосфоленгликольфторакрилаты. Их повышенная активность, а также отмеченная ранее нерастворимость образующихся из них полимеров обусловлены, по-видимому, поляризующим действием электроприцепательного атома фтора.

Молекулярная масса для полимера IV, полученного в ДМФ при концентрации ФОМ 0,16 моль/л, оказалась равной ~70 000.

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

Поступила в редакцию  
12 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Предводителев, М. С. Бакшева, Л. Д. Протасова, З. Н. Кваша, Н. К. Близнюк, Авт. свид. 249640, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 25, 72.
2. C. P. Smith, Pat. USA 4068055, 1977; Chem. Abstrs., 88, 1978, 121930.
3. Д. А. Предводителев, В. А. Назаров, М. С. Бакшева, Высокомолек. соед., A12, 1713, 1970.
4. Б. А. Арбузов, А. А. Муслинкин, А. О. Визель, Н. М. Капустина, Р. С. Гиниятуллин, Авт. свид. 369124, 1971; Бюлл. изобретений, 1973, № 10, 64.
5. Б. А. Арбузов, А. А. Муслинкин, А. О. Визель, В. И. Коваленко, Н. Н. Вырина, Н. М. Капустина, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1828.
6. Б. А. Арбузов, А. А. Муслинкин, А. О. Визель, Н. Н. Вырина, Н. М. Капустина, Р. С. Гиниятуллин, Авт. свид. 390106, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 30.
7. Б. А. Арбузов, А. А. Муслинкин, А. О. Визель, Н. М. Капустина, Р. С. Гиниятуллин, Авт. свид. 448187, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 40.
8. Z. Tuzi, K. Kawata, S. Hori, Brit. J. Appl. Phys., 9, 173, 1958.
9. W. J. Archibald, J. Phys. Coll. Chem., 51, 1204, 1947.
10. А. А. Муслинкин, М. С. Лапин, Т. А. Ягфарова, М. П. Дианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 173.
11. M. Sander, E. Steininger, J. Macromolec. Sci. (Revs.) C50, 8, 1967.