

УДК 541.64 : 547.241

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Шулындина С. В., Левин Я. А., Иванов Б. Е.

Рассмотрено современное состояние проблемы сополимеризации непредельных фосфорсодержащих мономеров. Обобщены и критически проанализированы количественные данные по их реакционной способности в процессах радикальной сополимеризации, определено место этих мономеров среди других типов непредельных соединений, выявлены фосфороганические мономеры, наиболее перспективные с точки зрения модификации полимерных материалов методом сополимеризации. Обзор написан по данным, опубликованным до конца 1978 г.

Библиография — 132 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1653
II. Мономеры с атомом фосфора у винильной группы (тип А)	1656
III. Мономеры с атомом фосфора у дieneвой группировки (тип Б)	1662
IV. Мономеры с атомом фосфора в β - и γ -положениях к винильной группе (тип В)	1668
V. Мономеры с атомом фосфора, удаленным от винильной группы (тип Г)	1670
VI. Совместная полимеризация фосфороганических мономеров различных типов	1672
VII. Заключение	1673

I. ВВЕДЕНИЕ

Огнестойкость, которой в настоящее время уделяется большое внимание, высокая адгезия, комплексообразующие, ионообменные и др. свойства определяют интерес к практическому применению фосфороганических полимеров [1]. Большинство полимеров, имеющих промышленное значение, горят на воздухе, что является серьезнейшим сдерживающим фактором для более широкого и разностороннего их применения. Введение в полимеры антиприренов, хотя и не способно полностью предотвратить разрушение органических полимеров при контакте с пламенем, однако существенно уменьшает скорость распространения пламени вплоть до получения самозатухающего материала. Наилучший эффект достигается при использовании химически активных антиприренов [2], в частности фосфороганических мономеров (ФМ), когда замедлитель горения входит в состав полимерной цепи, т. е. является неотъемлемой частью полимера. Наиболее простой и эффективный способ построения таких цепей — сополимеризация ФМ с другими непредельными мономерами. К настоящему времени опубликовано значительное число работ, посвященных сополимеризации непредельных ФМ, в том числе обзорные статьи и монографии [3—5], однако последний обзор [5] вышел уже более 10 лет назад.

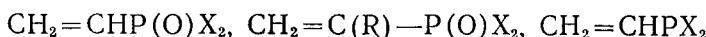
Помимо чисто практических применений метод сополимеризации представляет интерес, поскольку позволяет проводить количественную оценку относительной реакционной способности мономеров и полимерных радикалов, получить ценную информацию для установления меха-

низмов радикальных реакций. Если кинетические исследования гомополимеризации ФМ пока ограничиваются узким кругом мономеров [6—9], то количественный материал по сополимеризации, на основании которого можно делать корректные выводы о влиянии структуры ФМ на их реакционную способность, достаточно обширен. В настоящем обзоре сделана попытка обобщить и критически осмыслить данные по сополимеризации ФМ именно с этой точки зрения.

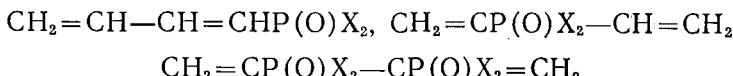
Рассматривается в основном радикальная сополимеризация, так как вопросы ионной сополимеризации ФМ отражены пока в единичных сообщениях [10—12], в которых констатируется очень низкая реакционная способность винильных производных фосфора в реакциях анионной и ионно-координационной сополимеризации. Сведения качественного характера о сополимеризации непредельных ФМ обсуждаются лишь в необходимых случаях. Семивинильная сополимеризация производных трехкоординированного фосфора освещена в недавно вышедшем обзоре [13]; о семивинильной полимеризации ФМ с SO_2 см. [14]. Свойства и применение образующихся фосфорсодержащих сополимеров рассматриваться в данном обзоре не будут, так как этим вопросам посвящены самостоятельные обзоры [2, 15—18].

Полимеризация и сополимеризация непредельных ФМ приводит к карбоцепным полимерам с фосфором в боковой цепи. В зависимости от взаимного расположения атома фосфора и двойной связи, а также с учетом реакционной способности мономера, представляется целесообразным разделить все ФМ на четыре типа (ниже указаны типичные представители; $X=\text{OH}, \text{OAlk}, \text{OAr}, \text{NR}_2, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{CH}_2=\text{CH}$ и др.).

А. ФМ с атомом фосфора, связанным непосредственно с винильной или замещенной винильной группой:



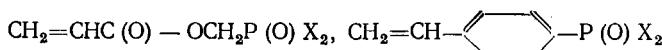
Б. ФМ с диеновой группой у атома фосфора:



В. ФМ с атомом фосфора, связанным с двойной связью через кислород, азот, метиленовую группу или их комбинации:



Г. ФМ с атомом фосфора, удаленным от двойной связи:



Не только сополимеризация, но и гомополимеризация ФМ протекает весьма различно в зависимости от их принадлежности к тому или иному из указанных типов. При достаточной удаленности атома фосфора от $\text{C}=\text{C}$ -связи (тип Г) получаются полимеры большой молекулярной массы; существенных особенностей, связанных с влиянием атома фосфора, не наблюдается, так как практически имеет место полимеризация стирола, акрилата и т. п. Если атом фосфора находится непосредственно у двойной связи или отделен от нее атомом кислорода (типы А и В), то получаются полимеры низкой молекулярной массы, что обусловлено специфическими процессами передачи цепи, для объяснения которых предложен ряд схем [6, 19—22]. При наличии аллильной группировки в мономере (тип В) на первый план выступают особенности аллильной полимеризации, что также приводит к олигомерам. Полимеризация 1,3-диено-

вых ФМ (тип Б) дает в зависимости от их строения полимеры [23, 24] или сополимеры [22, 25] высокой молекулярной массы.

Фосфороганические мономеры вступают в сополимеризацию практически со всеми обычными винильными мономерами, но выход и молекулярная масса сополимеров в большинстве случаев уменьшаются с увеличением содержания в макроцепи звеньев ФМ [6, 22, 37, 38]. Однако при использовании сравнительно небольших количеств фосфорсодержащего мономера можно получать высокие значения выхода сополимеров, имеющих достаточное для реализации полезных свойств содержание фосфора и удовлетворительную молекулярную массу. Часто введение небольших количеств фосфора способно придать полимерам новые ценные качества без существенного ухудшения их физико-механических свойств. Поэтому в настоящее время модификация известных полимеров небольшими количествами фосфора представляет больший практический интерес, чем синтез новых фосфороганических полимеров.

Для характеристики поведения мономеров в реакциях радикальной сополимеризации наибольшее распространение получила $Q-e$ -схема Алfreя—Прайса. В данном обзоре параметры Q и e для ФМ пересчитаны с использованием недавно опубликованных Гринли [26] усредненных значений \bar{Q} и \bar{e} для сомономеров, которые определены методом наименьших квадратов с учетом вероятных ошибок при определении констант сополимеризации. В некоторых случаях полученные Гринли значения резко отличаются от обычно используемых «средних» значений, найденных в работе Янга [27]. Кроме того, в ряде случаев величины Q и e для ФМ откорректированы нами в связи с тем, что иногда [28—30] авторы оригинальных работ отдавали предпочтение менее химически разумным значениям e из двух возможных при решении квадратного уравнения Алfreя—Прайса. Для тех соединений, где это было возможно, мы рассчитали также усредненные значения параметров Q и e по уравнению Люсси [31], используя критерии Гринли [26] (разделение мономеров на группы по степени надежности, использование не менее трех-четырех независимых определений констант сополимеризации r_1 и r_2 с сомономерами не ниже III группы Гринли). Кроме того, мы считаем необходимым использовать данные не менее чем по трем сомономерам, и не включать в рассмотрение систем с кислотными компонентами¹, так как все обсуждаемые в данном обзоре ФМ образуют с ними сильные водородные связи [32]. В приведенных ниже таблицах группы Гринли обозначены римскими цифрами, n — число использованных для расчета независимых определений r_1 и r_2 , R — коэффициент корреляции. Подчеркнем, что в случае ФМ использование уравнения Люсси особенно выгодно, так как в это уравнение не входят, относящиеся к фосфорсодержащему макрорадикалу, константы сополимеризации (r_1), определяемые, как правило, с меньшей относительной точностью, чем константы, относящиеся к макрорадикалу сомономера (r_2). Кроме того, для расчета \bar{Q} и \bar{e} по Люсси—Гринли возможно использование систем с $r_1, r_2 > 1$ и с $r_1 = 0$.

В обзоре приняты следующие сокращения: 1) для названий органических мономеров: АК — акриловая кислота, АН — акрилонитрил, ВА — винилацетат, ВДХ — винилиденхлорид, ВХ — винилхлорид, ДМА — додецилметакрилат, МА — метилакрилат, МАК — метакриловая кислота, МАН — малеиновый ангидрид, МВП — 2-метил-5-винилпиридин, ММА — метилметакрилат, Ст — стирол; 2) для названий фосфороганических мономеров (ФМ): ВФ — винилфосфонат(ы), МФБ — монофосфонобута-

¹ Константы сополимеризации в системе диэтилвинилфосфонат — акриловая кислота сильно зависят от природы растворителя [33].

диен(ы), ДФБ — дифосфонбутадиен(ы), ВФК — винилфосфоновая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$, ДМВФ — диметилвенилфосфонат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)_2$, ДХВФ — ди- β -хлорэтилвенилфосфонат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2)_2$, ДЭВФ — диэтилвенилфосфонат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2$, ДЭЙФ — 1-диэтилфосфон-2-метилбутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_2$, ДЭМОФ — диэтил- α -метакрилоилоксиметилфосфонат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, ДЭИФО — 1-диэтилфосфиноксид-2-метилбутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$, ДЭФБ — 2,3-бис(диэтилфосфон)бутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]=\text{CH}_2$, ТМДВФ — тетраметилдиамидовинилфосфонат $\text{CH}_2=\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2)_2$, ТЭДИФ — 1-бис-диэтиламинофосфон-2-метилбутадиен-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2)_2$, α -ФВФК — α -фенилвенилфосфоновая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

II. МОНОМЕРЫ С АТОМОМ ФОСФОРА У ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЫ (ТИП А)

К этому классу относятся в основном производные винилфосфоновой кислоты, винилфосфины и фосфиноксиды (табл. 1). Наибольшее количество данных получено для процесса сополимеризации эфиров винилфосфоновой кислоты.

Особенно четко влияние природы заместителей у атома фосфора на активность ВФ можно проследить в системах со Ст и ВА. По отношению как к полистирольным, так и к поливинилацетатным радикалам ВФ по активности располагаются в ряд: ДХВФ > ДМВФ > ДЭВФ, т. е. реакционная способность ФМ увеличивается с увеличением электроотрицательности эфирных групп. Полимерные радикалы Ст и ВФ легче присоединяются к Ст, а радикал поли-ВА — к ВФ, чем к своему мономеру: это приводит к тому, что Ст эффективнее включается в полимерные цепи, чем ФМ, а ВА и ФМ в целом сравнимы по активности при совместной полимеризации, но все же ВФ несколько более активны ($r_1 > r_2$).

Рассмотрение констант сополимеризации винильных ФМ вместе с известными данными по константам сополимеризации не содержащих фосфор мономеров [51] позволяет построить ряды реакционной способности этих мономеров по отношению к различным макрорадикалам [38]. По отношению как к полистирольным, так и к поливинилацетатным радикалам ВФ проявляют реакционную способность, промежуточную между значениями для аналогичных им по структуре сопряженных (МА) и несопряженных (ВА) мономеров. Интересно, что ТМДВФ не отличается от эфиров по реакционной способности по отношению к полистирольному макрорадикалу [38]. Это отмечается и для случая присоединения фенильного радикала [52].

Данные табл. 1 позволяют расположить мономеры по реакционной способности по отношению к радикалу поли-ДЭВФ ($1/r_1$) в следующий ряд: ВА < АН < МАК < МА \leqslant Ст < ММА. Этот ряд в целом совпадает с рядами для обычных органических макрорадикалов [53], что указывает на сходный с последними характер поведения полимерных фосфорсодержащих радикалов в реакциях сополимеризации.

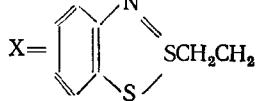
Кроме того, константы сополимеризации в совокупности с величинами элементарных констант роста цепи ФМ [7, 8] и других мономеров [53] позволяют оценить величины констант присоединения k_{21} различных радикалов к одному и тому же ФМ [38]. Фосфорсодержащий макрорадикал по своей активности вполне сопоставим с малоактивным полистирольным радикалом при присоединении к винилфосфонатам, а

ТАБЛИЦА 1

Константы сополимеризации винилфосфоновой кислоты и ее производных вида $\text{CH}_2=\text{C}(\text{P}(\text{O})\text{X}_2)$ (M_1) и параметры Алфрея—Прайса

M_2	$t, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$1/r_2$	Ссылки	e_1	Q_1
$X=\text{HO}$							
Ст	60	$0,13 \pm 0,02$	24 ± 1	0,04	[34]	—	—
MMA	60	$0,09 \pm 0,01$	$5,6 \pm 1$	0,18	[34]	1,21	0,18
АК	60	$0,30 \pm 0,05$	8 ± 1	0,13	[35]	—	—
МАК	60	$0,15 \pm 0,02$	6 ± 1	0,17	[35]	0,91	0,28
$X=\text{Cl}$							
Ст	-78	0,097	1,6	0,63	[36]	0,56	0,21
MMA	-78	0,081	2,1	0,48	[36]	1,71	0,59
MMA	25	0,084	6,6	0,15	[36]	1,15	0,15
$X=\text{CH}_3\text{O}^*$							
Ст	60	$0,40 \pm 0,17$	$4,61 \pm 0,43$	0,22	[37]	—	—
Ст	60	$0,045 \pm 0,01$	$5,46 \pm 0,37$	0,48	[38]	0,78	0,05
ВА	60	$0,82 \pm 0,09$	$0,06 \pm 0,01$	16,67	[38]	0,89	0,12
АН	—	$0,09 \pm 0,02$	$3,55 \pm 0,18$	0,28	[39]	2,34	0,51
ДЭВФ	60	$1,04 \pm 0,06$	$1,07 \pm 0,03$	0,93	[38]	—	—
$X=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{**}$							
Ст	—	0	3,25	0,31	[19]	—	—
Ст	60	0	$4,10 \pm 0,50$	0,24	[37]	—	—
Ст	60	$0,06 \pm 0,02$	$6,32 \pm 0,34$	0,16	[38]	0,19	0,07
Ст	—	$0,06 \pm 0,02$	$8,87 \pm 0,14$	0,41	[40]	0,01	0,21
ВА	60	$0,74 \pm 0,13$	$0,09 \pm 0,03$	11,11	[38]	0,84	0,09
АК ^a	100	$0,48 \pm 0,07$	$1,92 \pm 0,14$	0,52	[33]	1,17	0,84
АК ^b	100	$0,26 \pm 0,05$	$1,36 \pm 0,07$	0,73	[33]	1,90	2,36
АК ^c	100	$0,47 \pm 0,10$	$2,37 \pm 0,27$	0,42	[33]	—	—
АК ^d	100	$0,21 \pm 0,02$	$3,80 \pm 0,03$	0,26	[33]	1,36	0,50
МА	60	$0,06 \pm 0,03$	$6,82 \pm 0,16$	0,15	[38]	4,54	0,11
АН	—	$0,20 \pm 0,10$	$4,80 \pm 0,16$	0,21	[39]	1,44	0,13
МАК	60	$0,15 \pm 0,15$	$1,90 \pm 0,50$	0,53	[41]	1,71	1,40
MMA	70	$0,04 \pm 0,02$	$11,2 \pm 0,20$	0,09	[131]	1,27	0,09
этилен	80	0	$0,17 \pm 0,03$	5,88	[42]	—	—
ДМВФ	60	$1,07 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,06$	0,94	[38]	—	—
$X=\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{O}^{***}$							
Ст	60	$0,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,4$	0,45	[43]	0,11	0,22
Ст	50	0,03	2,43	0,41	[44]	0,82	0,11
Ст	30	0,16	2,30	0,43	[45]	0,20	0,20
Ст	60	$0,18 \pm 0,05$	$2,45 \pm 0,06$	0,41	[38]	0,10	0,20
ВА	60	$0,85 \pm 0,06$	$0,04 \pm 0,01$	25,0	[38]	1,0	0,17
МАК	60	$0,40 \pm 0,08$	$1,7 \pm 0,5$	0,59	[43]	1,92	1,78
Мак ^d	60	0,05	3,5	0,29	[46]	1,91	0,86
МАК ^b	60	0,01	4,5	0,22	[46]	1,48	0,52
MMA	30	0,26	29,9	0,03	[45]	—	—
ВХ	60	$1,46 \pm 0,45$	$0,52 \pm 0,04$	1,92	[47]	0,91	0,12
этилен	160	2,7	0,04	0,37	[48]	1,47	0,29
ДЭМОФ	70	$0,15 \pm 0,09$	$1,35 \pm 0,22$	0,74	[49]	—	—
ДЭИФ	70	$0,15 \pm 0,08$	$2,12 \pm 0,04$	0,47	[49]	—	—
ТЭДИФ	70	$0,10 \pm 0,10$	$2,0 \pm 0,4$	0,50	[49]	—	—
ДЭИФО	70	$0,06 \pm 0,06$	$2,86 \pm 0,40$	0,35	[49]	—	—
ДЭФБ	70	$0,10 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,15$	1,0	[49]	—	—
$X=\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$							
Ст	60	$0,90 \pm 0,09$	$4,24 \pm 1,04$	0,24	[37]	—	—
АН	40—90	$0,20 \pm 0,24$	$4,60$	0,22	[50]	1,53	0,15
$X=\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O}$							
Ст	60	0	$2,39 \pm 0,37$	0,42	[37]	—	—
АН	40—90	$0,50 \pm 0,53$	$4,5$	0,22	[50]	—	—

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

M_2	$t, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$1/r_2$	Ссылки	e_1	Q_1
$X=\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \text{ **** }$							
Ст АН этилен	60	$0,3 \pm 0,3$	$5,4 \pm 1,5$	0,19	[37]	—	—
	40–90	$0,3-0,32$	$4,90$	0,20	[50]	—	—
	160	0	$2,5$	0,40	[48]	—	—
$X=\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \text{ ***** }$							
Ст АН этилен	60	$0,5 \pm 0,4$	$4,4 \pm 1,0$	0,23	[37]	—	—
	40–90	$0,20-0,27$	$4,70-4,76$	0,21	[50]	—	—
	160	0	$1,7$	0,59	[48]	—	—
$X=\text{изо-}\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$							
АН	40–90	$0,10-0,08$	5,7	0,18	[50]	1,99	0,21
$X=\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$							
Ст МАК ^д этилен	60	0	$2,03 \pm 0,39$	0,49	[37]	—	—
	60	0,13	3,5	0,29	[28]	1,48	0,67
	80	0	$0,11 \pm 0,02$	9,09	[42]	—	—
$X=n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}$							
МАК ^д	60	0,25	2,8	0,36	[28]	1,19	0,70
$X=n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$							
МАК ^д	60	0,40	1,9	0,53	[28]	1,11	1,0
$X=o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$							
МАК ^д	60	0,20	3,1	0,32	[28]	1,28	0,67
							
BХ	60	$0,07 \pm 0,06$	$3,89 \pm 0,08$	0,26	[29]	1,36	0,02
$X=(\text{CH}_3)_2\text{N}$							
Ст	60	$0 \pm 0,02$	$6,20 \pm 0,24$	0,16	[38]	0,65	0,05

Примечания: растворители ^a — бензол, ^b — диоксан, ^c — метилэтилкетон, ^г — вода, ^д — ДМФА, ^е — параметры сополимеризации и группы Гринли; * $\bar{e}_1=0,82$; $\bar{Q}_1=0,10$ (IV группа, $n=5$, $R=0,92$); ** $\bar{e}_1=0,92$; $\bar{Q}_1=0,074$ (III, $n=6$, $R=0,99$); *** $\bar{e}_1=1,59$; $\bar{Q}_1=0,07$ (III, $n=7$, $R=0,91$); **** $\bar{e}_1=0,62$; $\bar{Q}_1=0,03$ (V, $n=3$, $R=0,28$); ***** $\bar{e}_1=0,66$; $\bar{Q}_1=0,03$ (V, $n=3$, $R=0,43$).

большое отличие в величинах r_1 и r_2 в системах со Ст почти исключительно обусловлено высокими константами скоростей гомоприсоединения Ст и малой активностью ВФ как мономеров. В целом наблюдается некоторая тенденция к увеличению скорости присоединения макрорадикалов к диметиловому эфиру по сравнению с диэтиловым [38].

Во всех системах (за исключением АК и МАК) параметры Q для эфиров винилфосфоновой кислоты близки, а факторы электроотрицательности e (табл. 1) изменяются в широких пределах в зависимости от природы сомономера. Поэтому, например, ход кривой состава сополимеров в системах со Ст, МА и ММА нельзя даже качественно предсказать по значениям Q и e для систем с ВА, что характерно также для структурно близкого к ВФ бутилвинилсульфоната [54] и ряда других элементоорганических мономеров [55–57].

В отличие от указанного выше, при использовании величин \bar{Q} и \bar{e} , полученных по Люсси–Гринли (табл. 1), рассчитанные по ним констан-

ты сополимеризации для ВФ и бутилвинилсульфоната качественно, а часто и количественно совпадают с найденными экспериментально. Величины \bar{e} для ВФ заметно зависят от электроакцепторности присоединенных к фосфору алcoxильных групп, причем наблюдается хорошая линейная корреляция значений \bar{e} с константами Тафта этих групп:

$$\bar{e} = 1,75 \sigma^* - 2,05 \quad (n=5; R=0,986; s=0,07)$$

Это, по-видимому, дает ответ на давно поставленный вопрос о существовании зависимости между способностью ВФ к сополимеризации и природой эфирного остатка [37].

По значениям фактора резонансной стабилизации Q , изменяющимся от 0,03 до 0,10, ВФ занимают промежуточное положение между типично несопряженными мономерами типа этилена ($Q=0,012$) и ВА ($Q=-0,031$) и сопряженными мономерами типа МА (0,44), АН (0,48) и Ст (1,0). Для ДМВФ и ДЭВФ найдена линейная корреляция между $\lg \bar{Q}$ и логарифмами констант скоростей присоединения к мономерам фенильного радикала [52]. В случае ДЭВФ обнаружена такая же зависимость между $\lg \bar{Q}$ и энталпиями активации термического гомолиза азопропионов $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})-\text{N}=\text{N}-(\text{X})\text{C}(\text{CH}_3)_2$, которые являются мерой энергии стабилизации радикала смежным заместителем X, в данном случае $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [58]. Имеются и другие подобные корреляции, включающие $\lg Q$ или e [58, 59].

ТАБЛИЦА 2

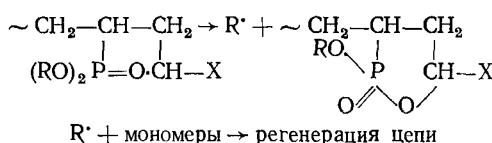
Сравнение параметров сополимеризации винильных производных углерода, фосфора и серы вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ (M_1)

X	$M_2=\text{Ст}$				$M_2=\text{ВА}$				\bar{e}_1	\bar{Q}_1	Ссылки
	r_1	r_2	$1/r_2$	r_1r_2	r_1	r_2	$1/r_2$	r_1r_2			
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})$	0,06	6,32	0,16	0,38	0,74	0,09	11	0,07	0,92	0,07	[38]
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OS}(\text{O})_2$	0,13	2,50	0,40	0,33	0,20	0,04	25	0,01	1,26	0,10	[26, 54]
$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})$	0,18	0,75	1,33	0,14	5,80	0,03	33	0,17	0,60	0,44	[26, 51]

Весьма показательно сравнение параметров сополимеризации, родственных по структуре винильных мономеров (табл. 2). Видно, насколько данные для элементоорганических мономеров близки между собой и отличаются от данных для акрилата. Сходство распространяется и на стирольную, и на винилацетатную системы. В обоих случаях системы не только принадлежат к одному типу (для Ст $r_1 < 1, r_2 > 1$; для ВА $r_1 < 1, r_2 < 1$, но и аналогичны по форме (величины r_1 и r_2); оба мономера близки по реакционной способности по отношению к макрорадикалам M_2 ($1/r_2$) и по параметру чередования r_1r_2 . В случае акрилата эти системы относятся к другим типам ($r_1 < 1, r_2 < 1$ и $r_1 > 1, r_2 < 1$ соответственно), между системами видны отличия и в других параметрах. Значения \bar{Q} и \bar{e} обоих элементоорганических мономеров говорят о невысокой степени сопряжения и высокой электроотрицательности. Величины \bar{Q} и \bar{e} для ДЭВФ ниже, чем для его сернистого аналога, как и следовало ожидать при переходе от фосфонатной структуры к сульфонатной, т. е. от элемента V группы к соседнему справа элементу VI группы. Большая электроакцепторность фосфоната и сульфоната по сравнению с акрилатом (судя по значениям \bar{e}) отражает большую электроотрицательность металлоидов по мере продвижения вправо по периодической системе. (Это соотношение остается справедливым и в отношении всех ВФ из табл. 1 и для всех акрилатов, рассмотренных в [26], за исключением бутильного гомолога.)

Скорости сополимеризации ВФ со Ст, МА, ММА и ВА падают при увеличении содержания ФМ в системе. При сополимеризации имеет место обычный для радикальной полимеризации квадратичный обрыв кинетических цепей [38]. Увеличение содержания ФМ в исходной смеси и в сополимере во всех случаях приводит к резкому уменьшению характеристической вязкости и, вероятно молекулярной массы, что обусловлено реакцией передачи цепи на ФМ [38]. Определение констант передачи цепи на мономер позволило заключить, что большинство исследованных ФМ относятся к агентам передачи цепи, обладающим средней активностью. В логарифмических координатах константы передачи поливинилацетатного радикала на ВФ хорошо коррелируют с константами передачи того же радикала на соответствующие соединения типа POX_3 , в которых винильная группа заменена на третий остаток X ($\text{X}=\text{OC}_2\text{H}_5$, OC_3H_7 -изо, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) [60]. Однако сами величины констант передачи цепи в расчете на одну группу X (в случае мономеров) на 1,5–2 порядка больше, чем в случае POX_3 .

Если передача цепи связана просто с гомолитическим отрывом водорода, как это часто трактуется в литературе [6, 21], то указанный результат можно объяснить только увеличением реакционной способности атомов водорода в X при замене одной группы X на винильную группу, однако нам не представляется возможным однозначно указать причину столь кардинального изменения. Скорее всего повышенные константы передачи цепи на мономер связаны с образованием относительно устойчивых конформаций растущих концов этой цепи со сближенным радикальным центром и фосфорильной группой предпоследнего звена, по аналогии с гомополимеризацией ВФ [8, 61]. В такой структуре возможно внутримолекулярное замещение, приводящее к отрыву R[·]; а это означает обрыв старой и генерирование новой молекулярной цепи без обрыва кинетической цепи (так называемая недеградационная передача цепи).



Во всяком случае несомненна существенная роль фосфорильного центра в механизме передачи.

Большой практический интерес представляет сополимеризация ВФК, так как она позволяет получать линейные растворимые фосфорсодержащие полиэлектролиты [34, 35], несмотря на невысокую реакционную способность этого мономера (см. табл. 1).

Подробно изучена сополимеризация α -ФВФК. Этот мономер [30] в отличие от ВФК [34] не подвергается гомополимеризации, что было объяснено пространственными затруднениями, создаваемыми двумя геминальными заместителями большого объема. Но в сополимеризацию α -ФВФК вступает легче ВФК и ее эфиров, что становится особенно ясным при сравнении относительных активностей по отношению к полистирольному радикалу (табл. 3, значения $1/r_2$). Это обусловлено тем, что возникающий при присоединении к α -ФВФК радикал стабилизирован обоими заместителями — фенилом и фосфорильной группой. Однако степень этой стабилизации сильно снижена по сравнению с мономером, имеющим только один фенильный заместитель, что прямо следует из параметров сополимеризации в системе α -ФВФК—Ст [30].

Изомерная α -фенилвинилфосфоновой β -фенилвинилфосфоновая кислота и ее производные, будучи 1,2-дизамещенными этиленами, почти не

ТАБЛИЦА 3

Параметры сополимеризации α -ФВФК (M_1)

M_1	$t, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$1/r_2$	Ссылки	e_1	Q_1
Ст	70	$0,20 \pm 0,05$	$1,50 \pm 0,05$	0,67	[30]	0,30	0,28
АК	70	$0,44 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,08$	1,02	[63]	1,80	2,86
Акриламид	80	$0,10 \pm 0,05$	$2,55 \pm 0,05$	0,39	[65]	—	—
АН	70	$0,32 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,18$	1,45	[63]	2,47	3,20
МАК	80	$0,36 \pm 0,13$	$3,5 \pm 0,2$	0,29	[62]	—	—
ММА	80	$0,06 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,2$	0,30	[62]	1,65	0,37
Метакриламид	80	0	$2,28 \pm 0,08$	0,44	[65]	—	—
Метакрилонитрил	80	0	$2,24 \pm 0,02$	0,45	[64]	—	—
Хлоропрен	60	$0,10 \pm 0,05$	$7,5 \pm 0,4$	0,13	[66]	1,05	0,98
2,3-Дихлор-1,3-бутадиен	—	$0,07 \pm 0,04$	$7,75 \pm 0,10$	0,13	[67]	—	—
Дивинилбензол	80	$0,05 \pm 0,05$	$1,50 \pm 0,01$	0,67	[68]	—	—

ТАБЛИЦА 4

Параметры сополимеризации диалкиловых эфиров α -замещения винилфосфоновых кислот $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ (M_1) [131]

M_1	$t, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$1/r_2$	e_1	Q_1
$\text{X}=\text{CH}_3; \text{R}=\text{CH}_3^*$						
Ст	60	$0,23 \pm 0,05$	$8,6 \pm 0,6$	0,12	—	—
MMA	60	0,2	30	0,03	—	—
ВА	60	$0,99 \pm 0,13$	$0,14 \pm 0,01$	7,1	0,58	0,07
$\text{X}=\text{COOCH}_3; \text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$						
MMA	70	0,2	1,3	0,77	1,54	0,90
$\text{X}=\text{COOC}_2\text{H}_5; \text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$						
MMA	70	$0,05 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,05$	1,0	2,11	1,45
$\text{X}=\text{OCOCH}_3; \text{R}=\text{C}_2\text{H}_5^{**}$						
Ст	60	$0 \pm 0,05$	$3,88 \pm 0,37$	0,26	—	—
MMA	60	$0,01 \pm 0,01$	$4,70 \pm 0,60$	0,21	1,37	0,23
ВА	60	$0,60 \pm 0,06$	$0,09 \pm 0,02$	11,1	0,87	0,06
ДЭВФ	60	$0,55 \pm 0,20$	$0,62 \pm 0,30$	1,61	1,84	0,24
$\text{X}=\text{Br}; \text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$						
MMA	70	$0,04 \pm 0,04$	$1,25 \pm 0,15$	0,80	2,11	1,16

Примечания: параметры сополимеризации и группы Гринли; $\bar{e}_1=1,12$; $\bar{Q}_1=0,033$ (V группы, $n=3$, $R=0,95$); ** $\bar{e}_1=0,51$; $\bar{Q}_1=0,076$ (IV, $n=4$, $R=0,86$).

способны к сополимеризации и не дают сополимеров с ММА и ВА. Тем не менее определены константы сополимеризации транс- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (M_1) со Ст: $r_1=0$; $r_2=34 \pm 2$ [69].

Кроме α -ФВФК изучена также сополимеризация других α -замещенных винилфосфонатов (табл. 4). Изопропенильное производное сополимеризуется хуже винильного. Поведение же остальных ФМ этого типа в целом занимает промежуточное положение между поведением незамещенного винилфосфоната и соответствующих акрилатов, ВА или винилбромида. Интересно провести сравнение констант сополимеризации диэтил- α -ацетоксивинилфосфоната с обоими «родоначальными» мономерами — ДЭВФ и ВА. При одинаковых значениях r_1 константа r_2 значительно меньше для ВА, что отражает в первую очередь увеличение фактора резонансной стабилизации при введении в ВА фосфонгруппы. Ана-

ТАБЛИЦА 5

Константы сополимеризации винилфосфинов, -фосфиноксидов и -фосфинсульфидов вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ (M_1) при 60° [70]

X	M_2	r_1	r_2	$1/r_2$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	Ст	0	7 ± 1	0,14
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	MMA	0	$5,1 \pm 0,2$	0,20
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	Ст	0	5 ± 1	0,20
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	MMA	0	11 ± 4	0,09
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	Ст	$0,4 \pm 0,2$	$12,7 \pm 1,2$	$0,08^{**}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	ВА *	$0,49 \pm 0,07$	$0,17 \pm 0,01$	$5,88^{**}$
$(\text{C}_4\text{H}_9-\text{iзо})_2\text{P}(\text{O})$	Ст	0	17 ± 5	0,06
$(\text{C}_4\text{H}_9-\text{iзо})_2\text{P}(\text{O})$	MMA	0	30 ± 10	0,03
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$	Ст	0	$2,1 \pm 0,3$	0,48
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$	MMA	0	13 ± 3	0,08

* $e_1 = 0,74$; $Q_1 = 0,05$.

** Данные работы [38].

логично может быть объяснено увеличение r_2 при введении фосфоногруппы в винилбромид. Сополимеризация α -карбалкоксивинилфосфонатов с MMA гораздо больше напоминает поведение незамещенных фосфонатов, чем акрилатов. В данном случае это следствие увеличения электроноакцепторных свойств мономера за счет введения фосфоногруппы, что сказывается на величине как r_1 , так и r_2 даже несмотря на большие, чем у акрилатов, величины Q рассматриваемых ФМ.

К этому же типу ФМ с атомом фосфора, связанным непосредственно с винильной группой, относятся винилфосфины,—фосфиноксиды и -фосфинсульфиды (табл. 5). Относительная активность ($1/r_2$) дифенилванилфосфиноксида в ~ 3 раза выше, чем диалкилванилфосфиноксида, при сополимеризации как со Ст, так и с MMA, и сравнима с активностью соответствующего фосфина. Последний факт весьма примечателен. Он находит аналогию в поведении производимых трех- и четырехкоординированной серы [54, 55, 71], которые также не очень сильно различаются по реакционной способности в реакциях сополимеризации. В отличие от сополимеризации со Ст и MMA, когда активность фосфиноксидов значительно ниже реакционной способности сомономеров, при сополимеризации с ВА, как и в случае ВФ, активность ФМ сравнима и даже несколько выше активности ВА, что приводит к появлению в системе продуктов азеотропного состава.

Дивинилфосфинаты $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ проявляют низкую реакционную способность в реакциях сополимеризации с MMA и Ст [72].

III. МОНОМЕРЫ С АТОМОМ ФОСФОРА У ДИЕНОВОЙ ГРУППИРОВКИ (ТИП Б)

К этой группе мономеров относятся производные бутадиен- и изопренфосфоновых, бутадиендиfosфоновых кислот и соответствующие фосфиноксиды.

Из табл. 6 видно, что по отношению к полистирольному радикалу активность ($1/r_2$) дихлорангидрида изопренфосфоновой кислоты выше, чем эфиров, а последних значительно выше, чем соответствующих винил- (табл. 1) и аллилфосфонатов (табл. 10, см. ниже). Реакционная способность диеновых ФМ выше активности винильных сомономеров, не содержащих фосфора (Ст, MMA, ВДХ). Это дает возможность получать сополимеры, значительно обогащенные ФМ. Резкое увеличение активности ФМ этого типа в процессах сополимеризации обусловлено повы-

ТАБЛИЦА 6

**Параметры сополимеризации монофосфонбутадиенов (МФБ)
вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHP(O)X}_2$ (M_1)**

X	M_2	$t, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$1/r_2$	Ссылки	e_1	Q_1
Cl	Ст	75	1,35	0,30	3,30	[73]	0,15	0,47
F	Ст	75	1,15	0,54	1,90	[74]	-0,11	1,07
F	ММА	80	1,3±0,1	0,20±0,01	5,0	[75]	1,54	5,83
CH_3O	Ст	75	1,14±0,10	0,40±0,02	2,50	[76]	0,09	1,23
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	ВДХ	70	2,19±0,40	0,24±0,40	4,17	[77]	1,20	1,49
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	ДХВФ	70	2,12±0,04	0,15±0,08	6,70	[49]	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	ТЭДИФ	70	1,22±0,12	0,09±0,01	11,1	[49]	—	—
изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	Ст	75	1,28±0,11	0,67±0,03	1,49	[76]	-0,41	1,09
2,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$	изопрен	70	0,04	0,27	3,70	[24]	1,69	3,28
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	ВДХ	70	0,65±0,05	0,15±0,01	6,67	[77]	1,93	3,20
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	ДХВФ	70	2,0±0,4	0,10±0,10	10,0	[49]	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	ДЭМОФ	70	0,23±0,01	0,10±0,10	10,0	[49]	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	ДЭИФ	70	0,09±0,01	1,22±0,12	0,82	[49]	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	ДЭФБ	70	0,93±0,04	0,02±0,02	50,0	[49]	—	—
C_2H_5	ВДХ	70	0,58±0,04	0,08±0,04	12,5	[77]	—	—
C_2H_5	ДХВФ	70	2,86±0,10	0,06±0,06	16,7	[49]	—	—

шением степени сопряжения (Q) в макрорадикалах, образующихся при присоединении к 1,4-диенам. При сополимеризации с изопреном образуются сополимеры строго чередующейся структуры ($r_1r_2=0,01$).

Исследование сополимеризации различных по структуре МФБ показало [77], что реакционная способность ФМ по отношению к радикалу поли-ВДХ ($1/r_2$) увеличивается в ряду: эфир < амид < оксид (табл. 6). Это обусловлено, по-видимому, увеличением значений e для ФМ ввиду электроноакцепторного характера макрорадикала ВДХ. Аналогичная закономерность наблюдается и для карбоксильных аналогов этих ФМ [78]. Установленный ряд активности ФМ изменяется антибатно ряду скорости гомополимеризации этих мономеров [49], т. е. в данном случае соблюдается принцип идеальной реакционной способности мономеров [53].

Для выяснения связи структуры и реакционной способности фосфонбутадиенов в реакциях радикальной сополимеризации с ВДХ в работе [77] рассмотрены корреляции относительной активности МФБ с электронной плотностью на ядрах фосфора; мерой этой активности в достаточно узких реакционных сериях может явиться величина химического сдвига $\delta^{31}\text{P}$ в ЯМР ^{31}P -спектрах и частоты валентных колебаний группы Р=О в ИК-спектрах исследуемых мономеров. Между этими параметрами наблюдаются линейные зависимости

$$\lg(1/r_2) = 0,34 - 0,02 \delta^{31}\text{P} \quad (R=0,997; s=0,028)$$

$$\lg(1/r_2) = 8,5 - 0,006 v_{\text{P=O}} \quad (R=0,999; s=0,033)$$

Как и можно ожидать, исходя из величин e_1 , реакционная способность МФБ по отношению к электроотрицательному радикалу поли-ВДХ возрастает с уменьшением частот валентных колебаний фосфорила и смещением сигналов ЯМР ^{31}P в сторону слабых полей, т. е. с увеличением положительного заряда на атоме фосфора.

Определение микроструктуры полимеров и сополимеров методами ИК- и ЯМР ^{31}P -спектроскопии показало [79], что полимеризация МФБ проходит главным образом в положение-3,4, поскольку присоединение в

ТАБЛИЦА 7

$\text{CH}_2=\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]-\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2]=\text{CH}_2$ (M_1) с 1- и 1,1-дизамещенными этиленами при 70°

M_2	r_1	r_2	$1/r_1$	$r_1 r_2$	Ссылки	e_1	Q_1
$R=C_2H_5^*$							
Изопрен	$0 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,05$	>100	$<0,01$	[87]	1,91	1,19
Бутадиен	$0 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,03$	>33	$<0,01$	[87]	0,73	0,50
Ст	$0,06 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,07$	16,7	0,02	[88]	1,15	0,57
ВДХ	$0,07 \pm 0,07$	$0,22 \pm 0,02$	14,3	0,02	[77]	2,44	2,67
MMA	$0,08 \pm 0,05$	$1,40 \pm 0,15$	12,5	0,11	[88]	1,86	0,94
4-Винилпиридин	$0,08 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,05$	12,5	0,03	[132]	1,77	2,22
АН	$0,09 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,03$	11,1	0,04	[132]	3,04	10,40
МВН	$0,10 \pm 0,06$	$0,32 \pm 0,02$	10,0	0,03	[89]	1,50	1,39
2-Винилпиридин	$0,15 \pm 0,10$	$0,60 \pm 0,05$	6,7	0,09	[89]	1,17	1,22
N-Винилпирролидон	$1,25 \pm 0,40$	$0,02 \pm 0,01$	0,8	0,02	[132]	0,87	0,83
ВА	$1,85 \pm 0,50$	$0,05 \pm 0,05$	0,5	0,09	[132]	0,70	0,17
ДХВФ	$1,00 \pm 0,15$	$0,10 \pm 0,05$	1,0	0,10	[49]	—	—
ДЭМОФ	$0,04 \pm 0,04$	$3,40 \pm 0,60$	25	0,14	[49]	—	—
ТЭДИФ	$0,02 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,04$	50	0,02	[49]	—	—
$R=C_6H_5$							
Ст	$0,11 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,08$	9,1	0,02	[88]	1,15	1,05
MMA	$0,10 \pm 0,10$	$1,40 \pm 0,15$	10,0	0,14	[88]	1,78	0,92

* $\bar{e}_1 = 1,20$; $\bar{Q}_1 = 0,97$ (II группа, $n = 9$; $R = 0,78$).

положения 1,4 и тем более в 1,2, стерически затруднено из-за наличия объемных фосфорсодержащих групп. Аналогично ведут себя в реакциях полимеризации и другие 1-замещенные диены с объемными элементсодержащими группами с атомами Si, Ge, Sn [80—82], в то время как при радикальной полимеризации менее объемных карбоксильных и сложноэфирных аналогов ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$) образуются полимеры преимущественно 1,4-строения [78, 83—86].

Большой интерес с точки зрения модификации полимерных материалов представляет сополимеризация 1,3-диенов с двумя атомами фосфора, так как этот процесс дает возможность получать сополимеры с высоким содержанием фосфора при меньшей доле звеньев ФМ в сополимере, и тем самым достигать проявления необходимых специфических свойств без существенного изменения других физико-механических характеристик полимера. С этой целью подробно исследована [49, 77, 87—89, 96, 132] радикальная сополимеризация 2,3-бис диалкил(арил)фосфонбутадиенов с целым рядом винильных и диеновых мономеров (табл. 7), что позволило провести достаточно полную оценку реакционной способности этих ФМ по отношению к различным макрорадикалам.

Для большинства систем (за исключением MMA, ВА и N-винилпирролидона) обе константы сополимеризации меньше единицы, а $r_1 r_2 \ll 1$, т. е. сомономеры проявляют большую тенденцию к образованию сополимеров чередующейся структуры. Порядок изменения реакционной способности мономеров по отношению к макрорадикалу ДЭФБ ($1/r_1$), так же как и в случае сополимеризации ДЭВФ, совпадает с аналогичной зависимостью для большинства не содержащих фосфор радикалов [53]: ВА < АН < MMA < ВДХ < Ст < изопрен. Относительная реакционная способность по отношению к одним и тем же полимерным радикалам ($1/r_2$) дифосфонбутадиенов сравнима с активностью монофосфонбута-

диенов (см. табл. 6) и значительно выше активности других непредельных ФМ. В частности, реакционная способность ДЭФБ по отношению к полистирольному радикалу в ~ 20 раз выше активности ДЭВФ (см. табл. 1).

Исследование сополимеризации стирола с ДФБ [88], содержащими различные по электроотрицательности эфирные группы при атоме фосфора, показало, что относительная реакционная способность ДФБ по отношению к полистирольному радикалу удовлетворительно описывается уравнением Тафта:

$$\lg(1/r_2) = 0,32 \rho^* - 0,08 \quad (R = 0,988; s = 0,028)$$

Наличие этой зависимости указывает на то, что реакционная способность эфиров ДФБ в основном определяется полярным влиянием алкосильных групп и не зависит от стерических эффектов. Положительное значение константы ρ^* указывает на увеличение реакционной способности мономеров по отношению к электронодонорному радикалу с увеличением электроакцепторности заместителей.

Реакционная способность ДФБ по отношению к полистирольному радикалу коррелирует также с химическими сдвигами сигналов *транс*- и *цикло*-терминальных протонов (по отношению к фосфонгруппе) в ПМР-спектрах и с частотами валентных колебаний фосфорильных групп мономеров:

$$\lg(1/r_2) = 1,018_{\text{H}}^{\text{trans}} - 6,05 \quad (R = 0,998; s = 0,01)$$

$$\lg(1/r_2) = 0,768_{\text{H}}^{\text{cyclo}} - 4,33 \quad (R = 0,982; s = 0,03)$$

$$\lg(1/r_2) = 0,01 v_{\text{P=O}} - 12,03 \quad (R = 0,979; s = 0,04)$$

Активность ДФБ возрастает с увеличением химических сдвигов протонов, т. е. с уменьшением электронной плотности диеновой системы, и с увеличением частот валентных колебаний фосфорильных групп мономеров. Пользуясь найденными соотношениями, можно с удовлетворительной точностью предсказывать относительную реакционную способность не исследованных еще фосфонбутадиенов.

При сравнении поведения бутадиена и ДЭФБ в реакциях радикальной сополимеризации с общим винильным сомономером (табл. 8) можно видеть, что реакционная способность ДЭФБ значительно ниже, чем у бутадиена (меньшие значения r_1). Во всех системах прослеживается обращение активностей мономеров, т. е. диен становится менее активным, чем сомономер. Введение двух фосфонгрупп в молекулу бутадиена понижает реакционную способность диеновой системы, что среди прочих факторов обусловлено пространственными затруднениями, создаваемыми фосфонатными группами. По относительной реакционной способности ($1/r_2$) по отношению к макрорадикалам электронодонорного

ТАБЛИЦА 8
Сравнение констант сополимеризации бутадиена и ДЭФБ

M_2	ДЭФБ (M_1) [88, 132]		Бутадиен (M_1) [51, 90]	
	r_1	r_2	r_1	r_2
Ст	0,06	0,36	1,35	0,58
ММА	0,08	1,40	0,62	0,18
ВДХ	0,07	0,22	1,90	0,05
АН	0,09	0,43	0,33	0,25
МВП	0,10	0,32	1,32	0,72

типа (Ст, МВП) ДЭФБ активнее бутадиена, а по отношению к электроноакцепторным радикалам (ММА, ВДХ, АН) — наоборот, бутадиен активнее ДЭФБ, что объясняется различием электронного характера этих диеновых мономеров ($\bar{\epsilon}_{\text{бутадиена}} = -1,36$; $\bar{\epsilon}_{\text{ДЭФБ}} = 1,20$).

Исходя из значений $\bar{\epsilon}$ и Q , ДФБ следует рассматривать как электроноакцепторные сильно сопряженные мономеры. Высокие значения удельной активности ДФБ объясняются наличием в них сопряженной 1,3-диеновой системы, которая обеспечивает эффективную резонансную стабилизацию образующихся радикалов, а высокие положительные значения факторов полярности обусловлены наличием двух электроотрицательных фосфонатных группировок в мономерах. Естественно, что величины $\bar{\epsilon}$ и Q для ДФБ значительно выше соответствующих значений для моновинильных ФМ. Большая активность при сополимеризации диеновых производных по сравнению с винильными обусловлена в основном большими значениями Q .

На основании анализа ИК- и ЯМР ^{31}P -спектров мономеров и полимеров показано [77, 79], что полимеризация ДФБ в отличие от МФБ протекает преимущественно в положении 1,4. Скорость сополимеризации ДФБ пропорциональна концентрации мономеров и корню квадратному из концентрации инициатора, что указывает на бимолекулярный обрыв полимерных цепей и на отсутствие деградационной передачи цепи [87, 91]. В этом отношении фосфонобутадиены не отличаются от ВФ [38].

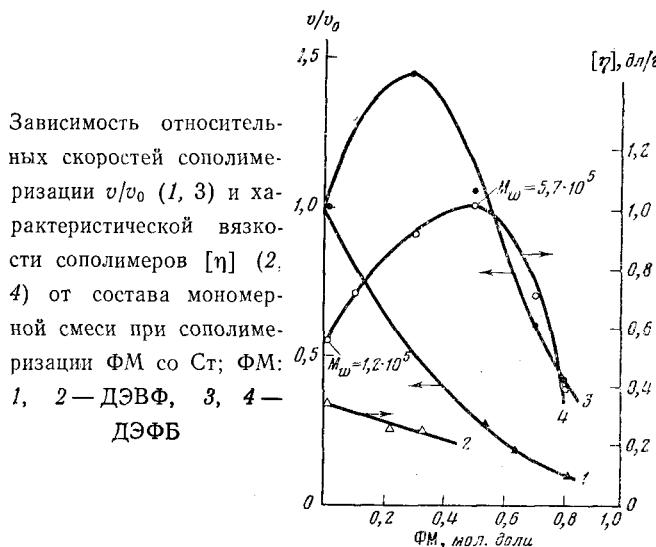
Существенные различия наблюдаются при изучении зависимости скорости полимеризации и молекулярной массы сополимеров от состава исходной мономерной смеси [25, 77, 87—89, 91]. При сополимеризации ДФБ с MMA, АН, ВДХ и некоторыми другими мономерами скорость реакции уменьшается с увеличением содержания ФМ в исходной смеси (аналогично ВФ), что обусловлено, по-видимому, заменой активного полирадикала из винилового мономера на менее активный стабилизованный сопряжением фосфорсодержащий радикал аллильного типа. При этом молекулярная масса (характеристическая вязкость) сополимеров также уменьшается, однако менее резко, чем выход сополимера, что все же позволяет получать высокомолекулярные полимеры с достаточно высоким содержанием фосфора.

В [88] определены константы передачи цепи радикалом поли-ММА на ДЭФБ, 2,3-бис(дифенилфосфон)бутадиен-1,3 и 2,5-диметил-3,4-бис(диэтилфосфон)гексадиен-2,4 по уравнению Майо [92]. Получены практически одинаковые значения констант передачи цепи для всех трех ДФБ, составляющие $(2,9-3,3) \cdot 10^{-3}$, откуда следует, что константы передачи цепи мало зависят либо вообще не зависят от природы алкильных групп. Следовательно, реакция переноса цепи не связана с отрывом атома водорода от этих групп как и в случае винильных ФМ [38], иначе фениловый эфир проявлял бы значительно меньшую активность, чем этиловый. Метильные группы 2,5-диметил-3,4-бис(диэтилфосфон)гексадиена-2,4 также не принимают существенного участия в реакции передачи цепи, так как присутствие их в этом диене не вызывает увеличения константы передачи цепи [93]. По абсолютному значению констант передачи цепи при полимеризации MMA можно охарактеризовать ДФБ как передатчики средней активности, но они значительно более активны, чем сомономер MMA ($0,7-1,8 \cdot 10^{-5}$ при 60° [94]).

Иные закономерности наблюдаются при сополимеризации ДФБ с изопреном, Ст, винилпиридинами и МАН, т. е. с сильными электронодонорными и сильными электроноакцепторными сопряженными мономерами. В этом случае зависимость выхода и молекулярной массы сополиме-

ров от состава исходной мономерной смеси имеет экстремальный характер. Экстремальная зависимость выхода и молекулярной массы сополимеров наблюдается в ряде случаев и для МФБ, в частности при сополимеризации *bis*-2,4-дихлорфенил-(2-метилбутадиен-1,3)fosфоната с изопреноем [24].

Таким образом, путем сополимеризации диеновых ФМ со многими сомономерами можно получать фосфорорганические полимеры более высокой молекулярной массы, чем соответствующие чисто органические гомополимеры, что является важным преимуществом указанных ФМ перед ВФ, при сополимеризации которых, как уже отмечалось выше, резко уменьшаются скорость реакции и молекулярная масса полимеров. Преимущество диеновых ФМ четко иллюстрирует рис. 1, где показаны



зависимости относительных скоростей процесса и молекулярной массы (характеристической вязкости) сополимеров при сополимеризации ДЭФБ и ДЭВФ со Ст от состава исходной мономерной смеси.

Склонность фосфонбутадиенов к образованию сополимеров чередующейся структуры и экстремальные зависимости скоростей сополимеризации и молекулярных масс сополимеров от состава мономерной смеси может указывать [95] на образование этими ФМ комплексов с переносом заряда (КПЗ) с сомономерами.

Образование КПЗ состава 1:2 в системе ДЭФБ—МАн показано методами ПМР- и УФ-спектроскопии [96]. При сополимеризации в этой системе наблюдаются высокая степень регулярности чередования мономерных звеньев в сополимере и максимальные скорость и молекулярная масса сополимеров.

Сополимеризация ДЭФБ с МАн в присутствии любых количеств ацетона, тетрагидрофурана, ацетонитрила приводит к получению сополимера, который не отличается по составу от полимера, полученного в отсутствие этих добавок; однако введение в систему ДМФА, ДМСО и особенно диметиланилина увеличивает реакционную способность МАн. По своему влиянию на реакционную способность МАн эти соединения располагаются в ряду: ДМФА < ДМСО << диметиланилин. Такой порядок, по-видимому, обусловлен уменьшением в этом ряду потенциала ионизации соединений. Отсутствие влияния на ход сополимеризации

других доноров электронов, очевидно, объясняется их неспособностью конкурировать с ДЭФБ в донорно-акцепторном взаимодействии с МАН [96].

С увеличением концентрации ДМФА значение r_2 резко увеличивается, а r_1 уменьшается [96, 97], что указывает на значительное увеличение реакционной способности МАН в присутствии ДМФА. Таким образом, введением электронодонорных соединений в систему можно регулировать состав сополимеров в очень широких пределах.

Данные по сополимеризации ДЭФБ с различными имидами малеиновой кислоты приведены в работе [98]. В этих системах реакционная способность мономеров не зависит ни от природы (ДМФА, диоксан), ни от количества используемого растворителя. Относительная реакционная способность N-алкилмалеимидов по отношению к макрорадикалу ДЭФБ ($1/r_1$) подчиняется уравнению Тафта:

$$\lg(1/r_1) = 0,80 \sigma^* + 0,47 \quad (R=0,999; \quad s=0,004)$$

Для N-арилмалеимидов наблюдается зависимость реакционной способности от индукционных констант σ_i заместителей в арильном остатке:

$$\lg(1/r_1) = 0,46 \sigma_i + 1,3 \quad (R=0,990; \quad s=0,022)$$

При изучении сополимеризации алленовых ФМ — диэтилового и дибутилового эфиров 3-метилбутадиен-1,2-фосфоновой кислоты с МА (M_2) установлено [99], что алленовые производные фосфора характеризуются низкой реакционной способностью ($r_1=0, r_2 \gg 1$) [99]. Замена диеновой группы на алленовую резко снижает сополимеризационную способность ФМ, что и следовало ожидать ввиду отсутствия сопряжения в π -системе алленовой группировки.

IV. МОНОМЕРЫ С АТОМОМ ФОСФОРА В β -ИЛИ γ -ПОЛОЖЕНИЯХ К ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЕ (ТИП В)

К этой группе мономеров следует отнести винил- и аллилфосфаты и -фосфонаты. Из табл. 9 следует, что винилфосфаты значительно охотнее вступают в сополимеризацию со структурно аналогичными им сложными виниловыми эфирами, чем со Ст. Активность винилфосфатов при сополимеризации со Ст очень резка, и практически образуется только гомополимер Ст. Относительная реакционная способность винилфосфатов в реакциях с макрорадикалами, как и следовало ожидать (по аналогии с карбоксильными аналогами), значительно ниже активности ВФ и соизмерима с реакционной способностью ВА. Величины Q и \bar{Q} в целом ниже по сравнению с ВФ, т. е. введение кислорода между винилом и фосфором уменьшает и без того небольшое сопряжение винильной группы с фосфорсодержащим остатком. Это видно и по поведению диэтиловинилфосфата по отношению к $C_6H_5^+$ [52]. Сополимеризация с МАН также напоминает поведение ВА и характеризуется высокой степенью регулярности чередования звеньев.

Относительно сополимеризации аллильных производных фосфора имеется много сообщений [5, 101], однако большинство авторов ограничивается определением содержания фосфора в сополимерах и оценкой некоторых их свойств. Имеющиеся количественные данные по сополимеризации моноаллильных производных фосфора представлены в табл. 10. По способности реагировать с радикалом поли-МАК представленные в табл. 10 мономеры можно расположить в ряд: ДЭВФ > диэтилаллилфосфонат > 1,4-бис(диэтилфосфон)бутен-2 [102]. Такой порядок изменения

ТАБЛИЦА 9
Параметры сополимеризации винилфосфатов вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ (M_1) при 60°

M_2	r_1	r_2	$1/r_2$	Ссылки	e_1	Q_1
$R=\text{CH}_3$						
Ст ВА	$0 \pm 0,1$ $0,49 \pm 0,04$	$23,0 \pm 5,0$ $1,28 \pm 0,06$	$0,04$ $0,78$	[38] [38]	$-2,03$	$0,01$
$R=\text{C}_2\text{H}_5^*$						
Ст ВА	$0,04 \pm 0,40$ $0,25 \pm 0,09$	94 ± 30 $1,59 \pm 0,10$	$0,01$ $0,63$	[38] [38]	$-1,80$	$0,04$
Винилхлорацетат	$0,43$	$2,0$	$0,50$	[100]	$-1,04$	$0,07$
ВХ	$0,20$	$3,3$	$0,30$	[100]	$-0,44$	$0,02$
МАн	0	$0,2$	$5,0$	[100]	—	—
$R=\text{C}_6\text{H}_5$						
Винилхлорацетат	$0,50$	$1,4$	$0,71$	[100]	$-0,83$	$0,02$
ВХ	$0,25$	$2,8$	$0,36$	[100]	$-0,40$	$0,02$
МАн	0	$0,2$	$5,0$	[100]	—	—

* $\bar{e}_1 = -3,04$; $\bar{Q}_1 = 0,06$ (IV группа, $n = 4$, $R = 0,84$).

ТАБЛИЦА 10
Параметры сополимеризации аллильных производных фосфора

M_1	M_2	$t, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$1/r_2$	Ссылки	e_1	Q_1
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	АН	—	$0,05 \pm 0,02$	$4,70 \pm 0,18$	$0,21$	[39]	$2,44$	$0,45$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	МАК	60	$0,04 \pm 0,04$	$6,1 \pm 0,4$	$0,17$	[102]	$1,79$	$0,15$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ДМА	80	$0,07$	$52,5$	$0,02$	[103]	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	АН	—	0	$4,30 \pm 0,18$	$0,23$	[39]	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ПБГФ	80	$0,12 \pm 0,08$	$9,25 \pm 3,00$	$0,11$	[104]	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	МАК	60	$0,15 \pm 0,15$	$1,9 \pm 0,5$	$0,53$	[102]	$1,72$	$0,45$
$\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \quad \text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	МАК	60	$0 \pm 0,10$	$12,0 \pm 1,0$	$0,08$	[102]	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	ПБГФ	80	$0,03 \pm 0,03$	$5,5 \pm 2,5$	$0,18$	[105]	—	—

* ПБГФ — поли-1,3-бутиленгликольфумарат.

реакционной способности связан с уменьшением Q при переходе от винильного мономера к аллильному (разрыв цепи сопряжения) и с переходом от моно- к 1,2-дизамещенному этилену; последнее всегда резко понижает реакционную способность мономеров. Аллильные производные фосфора проявляют низкую активность при сополимеризации с ненасыщенными полиэфирами [104, 105].

Ряд работ [103, 106—109] посвящен сополимеризации диаллильных ФМ (табл. 11), которые вступают в реакцию сополимеризации по обеим аллильным группам с образованием циклолинейных полимеров, на что указывают низкая ненасыщенность и хорошая растворимость полученных продуктов. Из табл. 11 видно, что фосфонаты являются малоактивными мономерами. Относительная реакционная способность бутил- и фенилфосфонатов одинакова, т. е. наличие кислотных групп не влияет

ТАБЛИЦА 11

Константы сополимеризации диаллильных ФМ

M ₁	M ₂	t, °C	r ₁	r ₂	1/r ₂	Ссылки
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)C ₆ H ₅	ДМА	80	0,09	18,7	0,05	[103]
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)C ₆ H ₅	ДМА	80	0,07	19,5	0,05	[103]
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)C ₆ H ₅	ММА	70	0,14	22,96	0,04	[106]
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)C ₆ H ₅	Ст	70	0,03	28,97	0,03	[106]
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)(OC ₆ H ₅)	ММА	70	0,22	9,78	0,10	[107]
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)(OC ₆ H ₅)	Ст	70	0,15	16,84	0,06	[107]
I(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P=N] ₃	Ст	70	0,22	0,51	1,96	[108]
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)C ₆ H ₅	ДМА	80	-0,01±0,01	18,1±0,4	0,06	[109]
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)C ₆ H ₅	ДМА	110	-0,01±0,02	11,1±0,4	0,09	[109]
(CH ₂ =CHCH ₂ O) ₂ P(O)C ₆ H ₅	ДМА	140	-0,09±0,02	5,59±0,24	0,18	[109]

на активность мономеров, что обусловлено, по-видимому, удаленностью этих групп от двойной связи. При переходе к фосфатам активность ФМ несколько увеличивается. Реакционная способность диаллильных производных фосфора по отношению к полимерным метакрилатным радикалам независимо от их структуры примерно одинакова и несколько выше активности аллильных ФМ (см. табл. 10). С увеличением температуры реакционная способность ФМ по отношению к радикалу поли-ДМА увеличивается. Отрицательные значения r₁, по мнению авторов работы [109], обусловлены влиянием предпоследнего звена, но не исключается возможность действия и других факторов, так как опыты проводились при довольно высоких температурах, при которых может происходить деполимеризация и другие процессы.

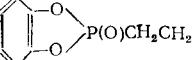
Сополимеризация диаллилметилфосфоната с этиленом [110] в отличие от ММА и Ст протекает по одной из аллильных связей. Поскольку в работе [110] сополимеризация проводилась в области малых концентраций ФМ, с достаточной степенью точности может быть определена только константа r₂. Величина r₂ уменьшается с увеличением давления, а r₁, как указывают авторы, находится в пределах от 0 до 2.

V. МОНОМЕРЫ С АТОМОМ ФОСФОРА, УДАЛЕННЫМ ОТ ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЫ (ТИП Г)

К этому классу ФМ относятся в основном замещенные акрилаты, метакрилаты и производные стирола. Они сополимеризуются почти так же, как аналогичные мономеры, не содержащие фосфора. Данные по сополимеризации фосфонакрилатов с винильными мономерами представлены в табл. 12, из которой следует, что фосфонакрилаты несколько труднее входят в состав сополимера, чем МА и ММА, а при сополимеризации со Ст их активности соизмеримы, т. е. сополимеризация подобна протекающей в системе ММА—Ст. Естественно, что способность фосфонакрилатов присоединять макрорадикалы значительно выше, чем в случае ВФ, что позволяет получать полимеры с высоким содержанием фосфора. Факторы Q и e для фосфоналкилметакрилатов часто близки к соответствующим параметрам для ММА.

Рассмотрение данных по сополимеризации фосфонакрилатов со Ст (табл. 12) показывает, что характер фосфорсодержащей группы все же оказывает некоторое влияние на активность этих мономеров, однако природа этого влияния не ясна. Отметим только, что большая электро-

ТАБЛИЦА 12
Параметры сополимеризации метакрилоильных производных фосфора
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (M_1)

R	M_2	$t, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	Ссылки	e_1	Q_1
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$	Ст	60	$0,09 \pm 0,01$	$2,08 \pm 0,01$	[111]	0,49	0,17
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$	MMA	60	$0,05 \pm 0,01$	$3,97 \pm 0,01$	[111]	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})$	Ст	60	$0,01 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	[111]	1,60	0,46
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})$	MMA	60	$0,11 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,01$	[111]	—	—
$(\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})$	АН	40	2,20	0,27	[113]	1,96	4,34
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$ *	МА	75	$0,29 \pm 0,05$	$0,88 \pm 0,09$	[114]	1,77	1,01
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$ *	MMA	75	$0,27 \pm 0,01$	$1,88 \pm 0,03$	[114]	1,20	0,55
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ *	MMA	65	$0,15 \pm 0,03$	$2,02 \pm 0,05$	[114]	1,47	0,56
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$	MMA	68	$0,50 \pm 0,03$	$1,43 \pm 0,05$	[114]	0,96	0,65
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$	ВДХ	70	$1,50 \pm 0,15$	$0,40 \pm 0,06$	[132]	1,12	0,87
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$	ДХВФ	70	$1,35 \pm 0,22$	$0,15 \pm 0,09$	[49]	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$	ГЭДИФ	70	$0,10 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	[49]	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$	ДЭФБ	70	$3,40 \pm 0,60$	$0,04 \pm 0,04$	[49]	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2$	Ст	80	$0,49 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,02$	[115]	0,51	0,95
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$	Ст	80	$0,45 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	[115]	0,52	0,89
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$	Ст	80	$0,35 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,02$	[115]	0,55	0,74
	Ст	80	$0,55 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,01$	[115]	0,49	1,04
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OCH}_2\text{CH}_2$	Ст	70	0,38	0,47	[116]	0,51	0,73
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OCH}_2\text{CH}_2$	MMA	70	0,45	0,88	[116]	1,35	1,24
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$	Ст	70	0,31	0,50	[117]	0,56	0,67
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$	MMA	70	0,43	0,49	[117]	1,63	2,46
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$	Ст	70	$0,07 \pm 0,01$	$2,00 \pm 0,05$	[117]	0,60	0,16
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})$	MMA	70	$0,01 \pm 0,01$	$1,51 \pm 0,05$	[118]	2,43	1,08
$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})$	Ст	70	$0,14 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,05$	[119]	0,57	0,30
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	Ст	70	$0,12 \pm 0,01$	$3,36 \pm 0,05$	[118]	0,45	0,14
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	MMA	70	$0,30 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,05$	[118]	1,23	0,64
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	MMA	70	$0,45 \pm 0,05$	$0,86 \pm 0,05$	[119]	1,35	1,26
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	ВДХ	70	$0,14 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,05$	[119]	1,85	0,54
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	бутил-акрилат	70	$0,27 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,05$	[119]	1,90	0,73
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	Ст	70	$0,39 \pm 0,01$	$1,87 \pm 0,05$	[118]	0,24	0,34
$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	MMA	70	$0,26 \pm 0,02$	$1,37 \pm 0,05$	[118]	1,40	0,81
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$	Ст	70	$0,04 \pm 0,01$	$1,99 \pm 0,40$	[119]	0,79	0,14
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	Ст	60	$0,37 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,08$	[120]	0,40	0,60
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	MMA	60	$0,73 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,13$	[120]	0,74	0,72
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	Ст	60	$0,22 \pm 0,03$	$0,47 \pm 0,02$	[120]	0,71	0,64
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	MMA	60	$0,57 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$	[120]	1,26	1,30
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	Ст	60	$0,65 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,04$	[120]	0,60	1,50
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2$	MMA	60	$0,33 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,05$	[120]	1,56	1,55

* Акрилоильные производные.

отрицательность дифенилфосфатной группы по сравнению с фосфитной приводит к большей реакционной способности по отношению к полистирольному радикалу метакрилоилфосфата по сравнению с метакрилоилфосфитом [111]. В то же время винилфосфины и *n*-стиролфосфины практически не отличаются по константам сополимеризации от своих оксидов. Такое поведение метакрилоильных производных, где, оказалось бы, влияние окружения у фосфора должно проявляться еще менее четко, нуждается в дальнейшем экспериментальном подтверждении, тем более что метакрилоилфосфаты термически неустойчивы [112].

К этому же типу мономеров относятся стиролы с фосфорсодержащими группами в кольце. В работе [121] исследована сополимеризация хлорангидрида и дибутилового эфира *n*-стиролфосфоновой кислоты с

ТАБЛИЦА 13

Параметры сополимеризации *n*-стирилдифенилфосфина, его оксида и сульфида вида $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ (M_1) [123]

X	M_2	$t, ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	$1/r_2$	e_1	Q_1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^*$	Ст	65	$1,11 \pm 0,12$	$0,46 \pm 0,07$	2,17	+0,02	1,13
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	Ст	60	$1,43 \pm 0,25$	$0,52 \pm 0,05$	1,92	-0,30	1,25
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$	MMA	60	$0,91 \pm 0,12$	$0,32 \pm 0,02$	3,13	-0,73	1,54
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	Ст	60	$1,40 \pm 0,15$	$0,42 \pm 0,02$	2,38	-0,07	1,34
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$	MMA	60	$1,46 \pm 0,10$	$0,38 \pm 0,02$	2,63	-0,39	1,47
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$	Ст	60	$1,49 \pm 0,33$	$0,43 \pm 0,05$	2,33	-0,13	1,37
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})$	MMA	60	$1,22 \pm 0,34$	$0,29 \pm 0,01$	3,45	-0,64	1,76

* По данным работы [122].

некоторыми мономерами. На основании имеющихся данных о составе сополимеров и исходных смесей можно сделать вывод, что при совместной полимеризации эфир значительно активнее ВА, а хлорангидрид по активности сравним со Ст и MMA.

Исследование сополимеризации стиролов, указанных в табл. 13 [122, 123], показало, что эти мономеры более реакционноспособны по сравнению со Ст и MMA, причем $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$. Это позволяет получать сополимеры, значительно обогащенные ФМ во всем интервале исходного состава. Интересно, что Q повышается при введении в Ст фосфорсодержащих групп, очевидно, за счет включения последних в цепь сопряжения. Величина e также, естественно, повышается за счет введения электроотрицательных фосфорсодержащих групп. Из табл. 13 следует, что относительная реакционная способность практически одинакова как для фосфина (P^{III}), так и для фосфиноксида и фосфинсульфида (P^{IV}). Сходное влияние группировок с P^{III} и P^{IV} на активность двойной связи ФМ типа А отмечалось выше, однако, как уже говорилось, в случае метакрилатов дело обстоит по-другому.

Представленные в табл. 13 данные по сополимеризации *n*-фосфорзамещенных стиролов удовлетворительно описываются известной [124, 125] линейной зависимостью относительной реакционной способности стирольных мономеров к полистирольному радикалу от констант Гамметта (использованы σ -значения заместителей из работ [126, 127]):

$$\lg(1/r_1) = 0,57\sigma + 0,14$$

т. е. фосфорсодержащие стиролы подчиняются тем же закономерностям, что и другие *n*-замещенные стиролы.

Аналогичные по структуре дифенил-*n*-стирилфосфину стирольные производные As, Sb и Bi проявляют одинаковую с ним активность в реакции сополимеризации со Ст [122].

VI. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Представляет интерес прямое сравнение реакционной способности различных типов ФМ при их сополимеризации друг с другом [49] (см. табл. 1, 6, 12). Из табл. 1 видно, что акриловые и диеновые ФМ по реакционной способности значительно выше ВФ.

При сополимеризации диеновых ФМ эфир изопренфосфоновой кислоты активнее амида (см. табл. 6), как это наблюдается и для производных акриловой кислоты [128], а МФБ активнее ДФБ (см. табл. 6). Фосфонометакрилат сравним по активности с монофосфонбутадиенами, но выше дифосфонбутадиенов (см. табл. 12). Активность МФБ по отношению к электроотрицательному макрорадикалу ДХВФ (см. табл. 6), так же как и к радикалу поли-ВДХ [77], возрастает с уменьшением частот валентных колебаний фосфорила и с увеличением отрицательных химических сдвигов $\delta_{^{31}\text{P}}$:

$$\lg(1/r_2) = 0,59 - 0,02 \delta_{^{31}\text{P}} \quad (R=0,995; s=0,028)$$

$$\lg(1/r_2) = 7,1 - 0,005 \nu_{\text{P}=0} \quad (R=0,993; s=0,033)$$

Активность фосфонометакрилата по отношению к радикалу поли-ДХВФ ($1/r_2$) соизмерима с таковой для изопренфосфоната, но несколько ниже активности бутадиендиfosфоната (см. табл. 1), что согласуется с данными по сополимеризации этих мономеров со Ст [76, 88, 115].

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интересно рассмотреть реакционную способность различных по типам и структуре ФМ по отношению к стандартному полистирольному радикалу (табл. 14). Видно, что реакционная способность ФМ изменяется в очень широких пределах: активности первого и последнего ФМ отличаются более чем на два порядка. Этот ряд активностей, по-видимому, в целом аналогичен рядам для других полимерных радикалов, как можно видеть из табл. 15, где представлена активность наиболее изученных ФМ по отношению к различным макрорадикалам. На основании подобных рядов можно оценивать поведение новых ФМ и выбирать наиболее перспективные из них.

ТАБЛИЦА 14

Относительная реакционная способность ($1/r_2$) фосфороганических мономеров (M_1) по отношению к полистирольному радикалу

ФМ	$1/r_2$	Ссылки
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	3,33	[73]
$\text{CH}_2=\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]-\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]=\text{CH}_2$	2,80	[88]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2,56	[115]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$	2,50	[76]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,38	[123]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,33	[123]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,14	[116]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1,92	[123]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{I})\text{CHCH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1,56	[120]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	0,67	[30]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	0,49	[37]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,20	[70]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,16	[38]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	0,16	[38]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	0,14	[70]
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)$	0,06	[107]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	0,04	[34]
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)$	0,03	[106]
$\text{CH}_2=\text{CHOP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	0,01	[38]

ТАБЛИЦА 15

Относительная активность ($1/r_2$) ФМ (M_1) при реакции с различными полимерными радикалами

ФМ	Ст [38, 76, 88, 115] 1]	ММА [45, 88, 114] 1]	ВДХ [77, 132]	ВА [38, 132] 1]	ВХ [47]
$\text{CH}_2=\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]=\text{C}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]=\text{CH}_2$	2,80	0,71	4,55	20,0	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	2,50*	—	4,17**	—	—
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	2,56***	0,70****	2,50****	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH}\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	0,41	0,03	0,49	25,0	1,92

* R=CH₃; ** R=C₂H₅; *** n=2; **** n=1.

Таблицы 14 и 15 показывают, что для модификации полимеров методом сополимеризации наиболее пригодными являются диеновые, метакрилатные и стирольные производные фосфора. Однако синтез последних двух типов мономеров весьма трудоемок, они получаются с низкими выходами и часто невысокой чистоты. Кроме того, наличие в цепи объемных боковых заместителей у атома фосфора сильно снижает теплостойкость сополимеров на их основе [129, 130].

* * * *

Как видно из изложенного, метод сополимеризации непредельных ФМ может с успехом применяться для модификации разнообразных полимерных материалов. Изменяя природу и структуру ФМ, можно широко варьировать как скорость процесса и молекулярную массу продуктов, так и состав сополимеров, и, в конечном итоге, свойства полимеров в желаемом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

- Иванов Б. Е., Левин Я. А. В сб.: Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976, с. 72.
- Кодолов В. И. Горючность и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976.
- Гефтер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
- Круковский С. П. В сб.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, М.: Наука, 1966, с. 147.
- Sander M., Steininger E. J. Macromol. Sci.-Chem., 1967, v. C1, p. 7.
- Колесников Г. С., Сафаралиева И. Г., Родионова Е. Ф., Лукьянова Г. М. Высокомол. соед., 1970, т. A12, с. 1051.
- Левин Я. А., Бреус А. А., Фридман Г. Б., Иванов Б. Е. Сборник по некоторым проблемам органической и физической химии. Казань: Изд. ИОФХ АН СССР, 1972, с. 109.
- Левин Я. А., Бреус А. А., Иванов Б. Е. ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 387.
- Машляковский Л. Н., Березина Г. Г. Высокомол. соед., 1976, т. B18, с. 85.
- Marvel C. S., Paisley D. M. J. Polym. Sci., 1961, v. 55, p. 259.
- Paisley D. M., Marvel C. S. Ibid., 1962, v. 56, p. 533.
- Сопин В. Ф., Кузнецов Е. В., Иволгин В. Я. Тр. Казанского химико-технол. ин-та им. С. М. Кирова, 1974, вып. 54, с. 82.
- Казакова Н. Д., Иришкина Л. Б. В сб.: Синтез и исследование полимеров. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1978, с. 62.
- Файзуллин И. Н., Максудова Т. М., Шагиахметов Э. М., Набиева Д. И. Высокомол. соед., 1973, т. A15, с. 2424.
- Лейкин Ю. А., Ратайчак В. В сб.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд. ВИНИТИ, 1971, т. 3, с. 86.
- Ерохин Е. Е., Продуш Л. Н., Нуходжаева З. А. В сб.: Синтез и исследование полимеров. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1978, с. 23.

17. Ranney M. W. Fire Resistant and Flame Retardant Polymers. In: Chemical Technology Review. London, 1974, № 35, p. 393.
18. Van Krevelen D. W. Appl. Polym. Symp., 1977, № 31, p. 269.
19. Arcus C. L., Matthews I. S. J. Chem. Soc., 1956, p. 4607.
20. Родионова Е. Ф., Колесников Г. С. Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 459.
21. Pike R. M., Cohen R. A. J. Polym. Sci., 1960, v. 44, p. 531.
22. Иванов Б. Е., Левин Я. А., Шулындина С. В. В сб.: Проблемы органической и физической химии. Казань: Изд. ИОФХ АН СССР, 1971, с. 182.
23. Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Богданова Л. В., Охрименко И. С. Высокомол. соед., 1975, т. Б17, с. 563.
24. Штенгель К. Х. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ленинград: ЛТИ им. Лепситета, 1975.
25. Шакиров Р. З., Гурская В. Ш., Санатуллин Х. Г., Иванов Б. Е., Шулыгин С. В. В сб.: Полимеры-73. Материалы IV симп. София, Изд-во Научно-технич. Союза хим. пром., 1973, с. 226.
26. Greenley R. Z. J. Macromol. Sci.-Chem., 1975, v. A9, p. 505.
27. Янг Л. В сб.: Сополимеризация. Ред. Хэм. М.: Химия, 1971, с. 597.
28. Исхаков О. А., Кузнецова Е. В., Немова Л. С., Украинская Г. К. В сб.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань: Изд. КХТИ, 1972, вып. 1—2, с. 26.
29. Аскаров М. А., Шакирова Э. Н., Машарипов С. ДАН Уз. ССР, 1977, № 11, с. 39.
30. Аловитдинов А. Б., Хамдамова Д. К., Курбанов А. И., Кучкаров А. Б. Высокомол. соед., 1970, т. Б12, с. 886.
31. Lüssi H. Makromol. Chem., 1967, B, 103, S. 62.
32. Раевский О. А., Гилязов М. М., Левин Я. А. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с 1053.
33. Сидорорук И. И., Эфендиев А. А. ДАН Азерб. ССР, 1978, т. 34, № 7, с. 37.
34. Романов В. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский химико-технол. ин-т, 1977, 16 с.
35. Левин Я. А., Романов В. Г., Иванов Б. Е. Высокомол. соед., 1974, т. Б16, с. 550.
36. Fujii S., Naeda K. J. Appl. Polym. Sci., 1972, v. 16, p. 1331.
37. Колесников Г. С., Родионова Е. Ф., Сафаралиева И. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 2028.
38. Левин Я. А., Фридман Г. Б., Иванов Б. Е. Высокомол. соед., 1975, т. А17, с. 845.
39. Skwarski T., Wodka T. Polymery-iwierz. wielkocząsteczk., 1971, t. 16, 1.234.
40. Tsuda T., Yamashita Y. Kogyo Kagaku Zasshi, 1962, v. 65, p. 811; С. А., 1962, v. 57, 15344.
41. Исхаков О. А., Кузнецова Е. В., Елисеева Г. М. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, с. 32.
42. Тертерян Р. А. Там же, 1969, т. А11, с. 1798.
43. Орлов В. А., Тараканов О. Г. Пластмассы, 1964, № 6, с. 6.
44. Конуя S., Yokojima M. Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, v. 68, p. 1080; С. А., 1966, v. 65, 13834.
45. Fujii S. Radiation Research, 1968, v. 33, p. 249.
46. Кузнецова Е. В., Исхаков О. А., Шарипова Л. М., Бычкова Н. А. Тр. химико-технол. ин-та. Казань, 1969, вып. 40, ч. 2, с. 63.
47. Аскаров М. А., Шакирова Э. Н., Машарипов С., Гефтер Е. Л. Узб. хим. ж., 1976, № 4127—76 Деп.; РЖХим., 1977, 24C279.
48. Семенова Л. С., Самойлов С. М., Девитаева Р. С., Кузнецова Е. В., Монастырский В. Н. Изв. вузов, сер. химия и хим. технол., 1975, т. 18, с. 1784.
49. Шулындина С. В., Борисова Н. Х., Иванов Б. Е. Высокомол. соед., 1978, т. Б20, с. 410.
50. Skwarski T., Wodka T. Zesz. nauk. Lodz., 1972, N 171, 1.79; РЖХим., 1974, 5C179.
51. Марк Г., Имергут Б., Янг Л., Бейнон К. В сб.: Сополимеризация. Ред. Хэм Д. М.: Химия, 1971, с. 486.
52. Левин Я. А., Абульханов А. Г., Нефедов В. П., Скоробогатова М. С., Иванов Б. Е. ДАН СССР, 1977, т. 235, с. 629.
53. Бадасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 204.
54. Overberger C. G., Baldwin D. E., Gregor H. P. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4864.
55. Inoue H., Umeda I., Otsu T. Makromol. Chem., 1971, B, 147, S. 271.
56. Lai Y. C., Ronnsfeld T. D., Pittman C. U. J. Polym. Sci., 1971, v. A1, № 9, p. 651.
57. Pittman C. U., Marlin G. V., Ronnsfeld T. D. Macromolecules, 1973, v. 6, p. 1.
58. Левин Я. А., Абульханов А. Г., Гозман И. П., Нефедов В. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2491.
59. Фридман Г. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский химико-технол. ин-т, 1974, 24 с.
60. Скоробогатова М. С., Воркунова Е. И., Трутнева Е. К., Иванов Б. Е. XVIII конф. по высокомолекулярным соединениям. Тезисы докл. М.: Наука, 1973, с. 27.
61. Бреус А. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский химико-технол. ин-т, 1977.

62. Колесников Г. С., Тевлина А. С., Аловитдинов А. Б. Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 1913.
63. Колесников Г. С., Тевлина А. С., Новикова С. П., Сивидова С. Н. Там же, 1965, т. 7, с. 2160.
64. Аловитдинов А. Б., Кочарова Х. У., Акмалов А., Кучкаров А. Б. Узб. хим. ж., 1974, № 3, с. 53.
65. Аловитдинов А. Б., Кочарова Х. У., Кучкаров А. Б. Высокомол. соед., 1974, т. A16, с. 2214.
66. Аловитдинов А. Б., Кучкаров А. Б., Курбанов А. И. Там же, 1971, т. Б13, с. 657.
67. Аловитдинов А. Б., Курбанов А. И., Кучкаров А. Б. Изв. вузов, сер. химия и хим. технол., 1974, № 2572—74 Деп. РЖХим., 1975, 3C156.
68. Аловитдинов А. Б., Курбанов А. И., Кучкаров А. Б. Узб. хим. ж., 1971, № 1, с. 46.
69. Галеев В. С., Скоробогатова М. С., Левин Я. А. В сб.: Материалы научной конференции ИОФХ АН СССР. Казань: Изд. ИОФХ, 1970, с. 198.
70. Rabinowitz R., Marcus R., Pellan J. J. Polym. Sci., 1964, v. A2, p. 1233.
71. Price C. C., Zomlefer J. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 14.
72. Левин Я. А., Пыркин Р. И., Ягфарова Г. А., Усольцева А. А. Высокомол. соед., 1973, т. A15, с. 2070.
73. Машляковский Л. Н., Макаров К. А., Соловьев Т. К. Там же, 1969, т. Б11, с. 712.
74. Машляковский Л. Н., Макаров К. А., Шенков С. Д., Охрименко И. С., Николаев А. Ф. Там же, 1969, т. Б11, с. 913.
75. Макаров К. А., Машляковский Л. Н., Шенков С. Д., Николаев А. Ф. Там же, 1970, т. Б12, с. 894.
76. Машляковский Л. Н., Макаров К. А., Охрименко И. С., Николаев А. Ф. Там же, 1970, т. Б12, с. 451.
77. Шулындина С. В., Борисова Н. Х., Губанов Э. Ф., Иванов Б. Е. Там же, 1975, т. Б17, с. 752.
78. Fujio R., Sato H., Tsuruta T. Kogyo Kagaku Zasshi, 1966, v. 69, p. 2315; РЖХим., 1967, 14C44.
79. Губанов Э. Ф., Шулындина С. В., Борисова Н. Х., Зуев Б. М. Высокомол. соед., 1976, т. A18, с. 1413.
80. Макаров К. С., Соловьев Т. К., Ткачук И. Н., Николаев А. Ф. Там же, 1972, т. Б14, с. 829.
81. Макаров К. А., Завгородний В. С., Мальцева Е. Н., Николаев А. Ф., Петров А. А., Андреев А. И. Там же, 1970, т. A12, с. 1429.
82. Макаров К. А., Соловьев Т. К., Николаев А. Ф. Там же, 1974, т. A16, с. 3.
83. Bando Y., Minoura Y. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 693.
84. Арбузова И. А., Ефремова В. Н., Елисеева А. Г., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В., Клушин Н. А., Кувшинский Е. В. Высокомол. соед., 1970, т. A12, с. 697.
85. Макаров К. А., Томашевская Г. М., Николаев А. Ф. Там же, 1971, т. Б13, с. 699.
86. Gressier J.-C., Pinazzi Chr. P., Levesque G. Makromol. Chem., 1975, B. 176, S. 341.
87. Шулындина С. В., Яковлева С. В., Санатуллин Х. Г., Иванов Б. Е. Высокомол. соед., 1969, т. Б11, с. 272.
88. Шулындина С. В., Гурская В. Ш., Ильина М. К., Быльев В. А., Губанов Э. Ф., Иванов Б. Е. Там же, 1974, т. A16, с. 992.
89. Шулындина С. В., Голицына Г. А., Губанов Э. Ф., Быльев В. А., Иванов Б. Е. В сб.: Материалы научной конференции ИОФХ АН СССР. Казань: Изд. ИОФХ, 1971, с. 27.
90. Toshimitsu S., Katsuo M., Yoshinobu T., Funji F., Enshi K., Yoshihiro A. Polym. J., 1974, v. 6, p. 496.
91. Шулындина С. В., Санатуллин Х. Г., Губанов Э. Ф., Иванов Б. Е. Высокомол. соед., 1972, т. Б14, с. 644.
92. Gregg R. A., Mayo F. R. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3530.
93. Титов А. П., Лившиц И. А. Ж. общ. химии, 1959, т. 29, с. 1605.
94. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 192.
95. Георгиев Г. С., Зубов В. П., Голубев В. Б. Высокомол. соед., 1978, т. A20, с. 1608.
96. Шулындина С. В., Санатуллин Х. Г., Шакиров Р. З., Иванов Б. Е. Там же, 1974, т. Б16, с. 599.
97. Санатуллин Х. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Уфа: Башкирский ун-т, 1975, 116 с.
98. Шулындина С. В., Быльев В. А., Губанов Э. Ф., Санатуллин Х. Г., Диколенко Э. П., Валеева Т. Г., Иванов Б. Е. Высокомол. соед., 1979, т. A21, с. 985.
99. Макаров К. С., Шенков С. Д., Игнатьев В. М., Круглов С. В., Николаев А. Ф. Там же 1972, т. Б14, с. 570.
100. Nagashi K. Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 1753.
101. Галеев В. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский химико-технол. ин-т, 1972.
102. Исхаков О. А., Кузнецова Е. В., Елисеева Г. М. Высокомол. соед., 1968, т. Б10, с. 32.
103. Veypol K. X. J. Polym. Sci., 1963, v. A-1, p. 3343.

104. Матькова М. Е., Спасский С. С. Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 93.
105. Спасский С. С., Матькова М. Е. Ж. общ. химии, 1959, т. 29, с. 3438.
106. Хасимото С., Фурукава И., Кобунси Кагаку, Chem. High Polym., 1964, v. 21, p. 647; РЖХим., 1965, 16C113.
107. Хасимото С., Фурукава И. Там же, 1965, v. 22, p. 231; РЖХим., 1966, 6C89.
108. Конуя С., Йокоуата М. Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, v. 68, p. 2450; С. А., 1966, v. 64, 11326.
109. Веупон К. Х. J. Polym. Sci., 1963, v. A-1, p. 3357.
110. Тертерян Р. А. Высокомол. соед., 1969, т. A11, с. 1850.
111. Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Лёнин А. С., Осоков В. В. Изв. вузов, сер. химия и хим. технол., 1978, т. 21, с. 1534.
112. Пудовик А. Н., Кашеварова Э. И., Головенькина Л. И. Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 1248.
113. Tooru D., Tadao N., Monoru I. Makromol. Chem., 1974, B. 175, S. 43.
114. Overberger C. G., Sarlo E. J. Polym. Sci., 1964, v. A2, p. 1017.
115. Бобырев В. Г., Хардин А. П. В сб.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград. Изд. Волгоградского политехн. ин-та, 1973, с. 24.
116. Хасимото С., Фурукава И. Кобунси Кагаку, Chem. High Polym., 1967, v. 24, p. 152; РЖХим., 1967, 22C281.
117. Каргин Ю. Н., Ефремова Г. Д., Лёнин А. С. В сб.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград: Изд. Волгоградского политехн. ин-та, 1977, с. 77.
118. Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Крюков Н. В. Высокомол. соед., 1977, т. B19, с. 105.
119. Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Крюков Н. В. Там же, 1978, т. B20, с. 377.
120. Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Лёнин А. С. Там же, 1978, т. B20, с. 653.
121. Лейкин Ю. А., Даванков А. Б., Коршак В. В., Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Там же, 1969, т. B11, с. 564.
122. Braun D., Daimon H., Becker G. Makromol. Chem., 1963, B. 62, S. 183.
123. Rabinowitz R., Marcus R., Pellan J. J. Polym. Sci., 1964, v. 2A, p. 1241.
124. Walling C., Briggs E. R., Wolfstirn K. B., Mayo F. R. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 1537.
125. Чернобай А. В., Зеличенко Ж. Х. Высокомол. соед., 1969, т. A11, с. 1470.
126. Цветков Е. Н., Лобанов Д. И., Малеванная Р. А. В сб.: Химия и применение фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1972, с. 85.
127. Цветков Е. Н., Кабачник М. И. Успехи химии, 1971, т. 40, с. 177.
128. Saini G., Leoni A., Framco S. Makromol. Chem., 1971, B. 146, S. 165.
129. Каргин Ю. Н., Смирнов А. Н., Хардин А. П. В сб.: Функциональные органические соединения и полимеры. Волгоград: Изд. Волгоградского политехн. ин-та, 1973, с. 3.
130. Магдеев И. М., Левин Я. А., Иванов Б. Е., Быльев В. А., Губанов Э. Ф. Высокомол. соед., 1974, т. B16, с. 304.
131. Левин Я. А., Фридман Г. Б., Гурская В. Ш., Газизова Л. Х., Шулындина С. В., Иванов Б. Е. Высокомол. соед., в печати (1981).
132. Борисова Н. Х. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казанский хим.-технол. ин-т, 1981, 179 с.

Институт органической и физической
химии им. А. Е. Арбузова Казанского
филиала АН СССР