

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXXVII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛОВОГО
ЭФИРА ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*E. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова,
Л. А. Гаврикова*

Продолжая начатое ранее изучение полимеризации производных винилфосфиновой кислоты [1—4], мы предприняли настоящую работу с целью исследования полимеризации дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты и его сополимеризации со стиролом и акрилонитрилом.

Полимеризацию дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты проводили в блоке в запаянных ампулах в атмосфере азота при 60°. В качестве инициатора использовали: перекись бензоила, гидроперекись третичного бутила и динитрил азоизомасляной кислоты. При полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в течение 160 час. получен полимер с выходом 72,7%. Полимер твердый, хрупкий; характеристическая вязкость, определенная в дихлорэтане, была равна 0,09.

Изучение сополимеризации дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты (ДЭВК) со стиролом проводили как в блоке, так и в эмульсии. Было исследовано влияние соотношения мономеров, концентрации инициатора и продолжительности реакции на процесс сополимеризации и свойства получаемых сополимеров. Результаты, полученные нами при проведении блочной сополимеризации при 72,5° в присутствии 2 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты в атмосфере азота (в запаянных ампулах), приведены в табл. 1—3 и на рис. 1.

Таблица 1
Сополимеризация дифенилового эфира винилфосфиновой
кислоты (ДЭВК) со стиролом

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность сополимеризации, часы	Выход сополимера, %	Содержание фосфора, %		
стирол	ДЭВК			в исходной смеси	в сополимере	[η]
90	10	13	88,9	2,6	2,06 1,87	0,395
80	20	13	81,3	4,59	3,53 3,36	0,340
70	30	13	74,1	6,19	4,79	0,230
60	40	87	34,9	7,42	5,65 5,57	0,195
50	50	150	54,4	8,52	7,62 7,37	0,084

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания ДЭВК в исходной смеси мономеров выход и характеристическая вязкость¹ сополимера

¹ Во всех случаях при определении [η] использовали растворы полимеров и сополимеров в бензоле и вели определения при 20°.

уменьшаются. Содержание фосфора в сополимере во всех случаях меньше, чем его содержание в исходной смеси.

Из рис. 1 видно, что при сополимеризации ДЭВК со стиролом, взятых в молярном соотношении 25 : 75, при 72,5° в присутствии 2 мол.-% инициатора выход сополимера достигает 75% за 7—8 час. сополимеризации и далее практически не изменяется.

При понижении температуры сополимеризации (см. табл. 2) с 72,5 до 60° характеристическая вязкость сополимера увеличивается вдвое; аналогичное действие оказывает уменьшение концентрации инициатора (см. табл. 3).

При сополимеризации этих мономеров в эмульсии, которую мы проводили в течение 36 час. в запаянных ампулах при 50° в атмосфере азота в присутствии персульфата аммония (см. табл. 4), выход сополимера был несколько больше, чем при сополимеризации в блоке, и изменение состава исходной смеси меньше сказывается на выходе сополимера. Молекулярный вес сополимера, содержащего в своем составе 2% фосфора и имеющего характеристическую вязкость, равную 1,87, был равен 113 000 (методом светорассеяния).

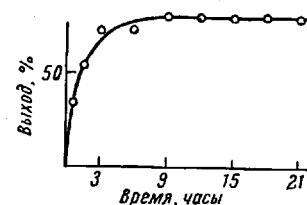


Рис. 1. Сополимеризация дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом

Сополимеризация ДЭВК со стиролом

(Молярное соотношение ДЭВК : стирол = 30:70)

Температура, °C	Продолжительность сополимеризации, часы	Выход сополимера, вес. %	Содержание фосфора, %		[η]
			в исходной смеси	в сополимере	
72,5	13	74,1	6,19	4,79	0,23
60	19	74,4	6,19	5,20	0,45

Таблица 3

Сополимеризация ДЭВК со стиролом

(Молярное соотношение ДЭВК:стирол = 25:75)

Концентрация динитрила азотизомасляной кислоты, мол.-%	Продолжительность сополимеризации, часы		Выход сополимера, вес. %	Содержание фосфора, %		[η]
	при 50°	при 60°		в исходной смеси	в сополимере	
0,5	24	17	71,4	5,4	4,07 4,09	0,98
1,0	24	17	67,8	5,4	4,23 4,08	0,87
2,0	24	17	72,9	5,4	4,1	0,55

Была проведена эмульсионная сополимеризация дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты с о-метилстиролом; полученные результаты и результаты сополимеризации со стиролом в тех же условиях приведены в табл. 5.

Как видно из табл. 5, выход сополимера ДЭВК с о-метилстиролом при равных условиях полимеризации такой же, как и при сополимеризации

со стиролом, а содержание фосфорсодержащего мономера в сополимере несколько больше.

На рис. 2, а представлены термомеханические свойства сополимеров ДЭВК со стиролом и *o*-метилстиролом. Из этого рисунка видно, что сополимер с *o*-метилстиролом имеет несколько более высокую температуру стеклования, чем сополимер со стиролом.

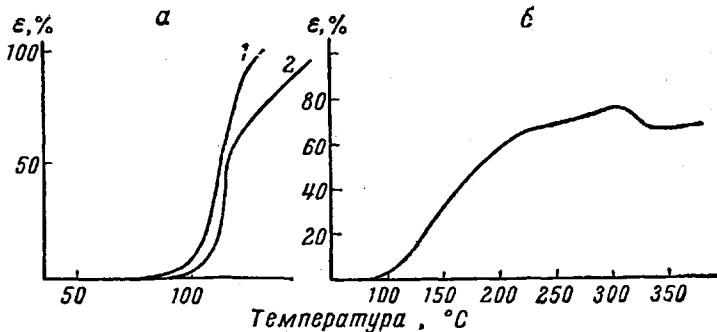


Рис. 2. Термомеханические свойства сополимеров дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты

а: 1 — со стиролом; 2 — с *o*-метилстиролом; б: с акрилонитрилом

Таблица 4

Сополимеризация ДЭВК со стиролом в эмульсии

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Выход сополимера, вес. %	Содержание фосфора, %		Содержание ДЭВК в сополимере, мол. %
стирол	ДЭВК		в исходной смеси	в сополимере	
60,0	40,0	63,8	7,44	5,43	29,9
67,0	33,0	70,5	6,60	4,35	19,0
72,5	27,5	72,7	5,85	4,40	19,2
77,0	33,0	76,0	5,30	4,20	18,2
81,9	18,1	75,6	4,46	3,73	16,4
87,0	13,0	80,0	3,97	2,06	7,7

Таблица 5

Сополимеризация ДЭВК с *o*-метилстиролом и стиролом

Состав исходной смеси, мол. %		Концентрация персульфата, мол. % от суммы мономеров	Продолжительность полимеризации, часы	Выход сополимера, вес. %	[η]	Содержание фосфора, %		Содержание ДЭВК в сополимере, мол. %
сомономер	ДЭВК					в исходной смеси	в сополимере	
Стирол 77	23	2,5	30	83,0	0,94	5,27	4,03	17
<i>o</i> -Метилстирол 77	23	2,6	33	84,4	0,60	4,76	4,00	18,7

Нами была проведена эмульсионная сополимеризация дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты с акрилонитрилом в присутствии персульфата аммония при 50°; полученные результаты приведены в табл. 6.

При сополимеризации ДЭВК с акрилонитрилом, так как и при сополимеризации со стиролом, удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в диметилформамиде уменьшается с увеличением содержания фосфорсодержащего компонента, а выход сополимера за 8 час. сополимеризации

мало изменяется с изменением состава исходной смеси в изученном интервале концентраций ДЭВК. Во всех случаях сополимер содержит меньше фосфорсодержащего компонента, чем его было в исходной смеси.

Таблица 6

Сополимеризация ДЭВК с акрилонитрилом

Состав исходной смеси, мол. %	Продолжительность сополимеризации, часы	Концентрация инициатора, мол. %	Выход сополимера, вес. %	Удельная вязкость 0,5 %-ного раствора в диметилформамиде	Содержание, %			
					N		P	
					в исходной смеси	в сополимере	в исходной смеси	в сополимере
ДЭВК	акрилонитрил							
30	70	8	2	40,3	0,83	8,2	14,1	8,0
25	75	8	2	39,8	0,88	9,6	15,4	7,43
20	80	8	2	46,1	1,3	11,8	11,4	7,0
20	80	39	1	64,0	1,93 ¹	11,8	12,7	6,58
								5,2

¹ Характеристическая вязкость.

Термомеханические свойства сополимера ДЭВК с акрилонитрилом приведены на рис. 2, б.

Пользуемся случаем выразить благодарность С. А. Павловой за определение молекулярного веса.

Выводы

Изучена полимеризация дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты, получены сополимеры дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом и акрилонитрилом и определены термомеханические свойства полимера и сополимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колосников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 365, 1959.
- Г. С. Колосников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., 1, 610, 1959.
- Г. С. Колосников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., 2, 1432, 1960.
- Е. Ф. Родионова, Г. С. Колосников, Высокомолек. соед., 3, 459, 1961.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS

XXXVII. POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF DIPHENYL VINYLPHOSPHINATE

E. F. Rodionova, H. S. Kolesnikov, L. S. Fedorova, L. A. Gavrikova

Summary

The polymerization of diphenyl vinylphosphinate has been studied, and copolymers of the ester with styrene and acrylonitrile have been prepared. The thermomechanical properties of the polymers and copolymers have been investigated.