

УДК 541.64 + 66.095.26 + 678.86 + 18

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ
 α -АЦЕТОКСИВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

A. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева

В настоящее время имеется целый ряд исследований по полимеризации и сополимеризации эфиров винилфосфиновой кислоты [1—6]. Полимеризация и сополимеризация различных α -замещенных производных винилфосфиновой кислоты изучена пока еще совершенно недостаточно. Имеется лишь несколько патентных данных, в которых сообщается о возможности полимеризации и сополимеризации α -карбалкоксивинилфосфиновых эфиров [7], эфиров α -ацетоксивинил- или ацетоксиалкинилфосфиновой кислот [8, 9] и о получении на их основе огнестойких полимеров.

В нашей работе мы изучили полимеризацию и сополимеризацию метилового, этилового и *n*-пропилового эфиров α -ацетоксивинилфосфиновой кислоты (АВФК). Эти эфиры при хранении в запаянных ампулах или при нагревании не полимеризуются; в присутствии перекиси бензоила полимеризация начинается уже при температуре $\sim 50^\circ$. Нами было изучено влияние температуры, концентрации инициатора, природы инициатора и радикалов эфирных групп в α -ацетоксивинилфосфиновых эфирах на скорость блочной полимеризации. Для этой цели были испытаны различные методы: титрование не вошедшего в реакцию мономера, отгонка мономера в вакууме, осаждение полимера из растворов, дилатометрический метод. Метод титрования бромом для определения не вошедшего в реакцию мономера оказался неприменимым, так как присоединение брома к мономерам, ввиду их электрофильных свойств и стерических препятствий, происходит очень медленно и неполно. Метод определения количества образовавшегося полимера путем отгонки не вступившего в реакцию мономера также не удалось использовать, так как α -ацетоксивинилфосфиновые эфиры кипят даже в глубоком вакууме при температурах, при которых происходит частичное разложение и осмоление полимера. Метод высаживания растворителями полимера не дал положительных результатов, так как образующиеся полимеры представляют собой очень вязкие жидкости с низким молекулярным весом, хорошо растворимые в тех же растворителях, в которых растворяются и мономеры. Только полимер метилового эфира АВФК высаживается из раствора его в мономере ксилолом в виде порошка, окрашенного в слабо-желтый цвет.

Скорость полимеризации в массе характеризовалась дилатометрическим методом. Выход полимера определяли отгонкой от него мономера с водяным паром. Так как при этом происходит омыление ацетокси-группы, что было установлено определением рН конденсата, то для определения выходов полимера в расчетную формулу вводили поправочный коэффициент.

Влияние температуры на скорость полимеризации этилового эфира АВФК в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила представлено на

рис. 1, а. Как видно из рисунка, скорость полимеризации сильно возрастает с повышением температуры. Однако при 90° скорость полимеризации начинает резко уменьшаться через несколько часов после начала реакции, что, по-видимому, связано с более быстрым разложением перекиси бензоила при этой температуре. С увеличением концентрации пере-

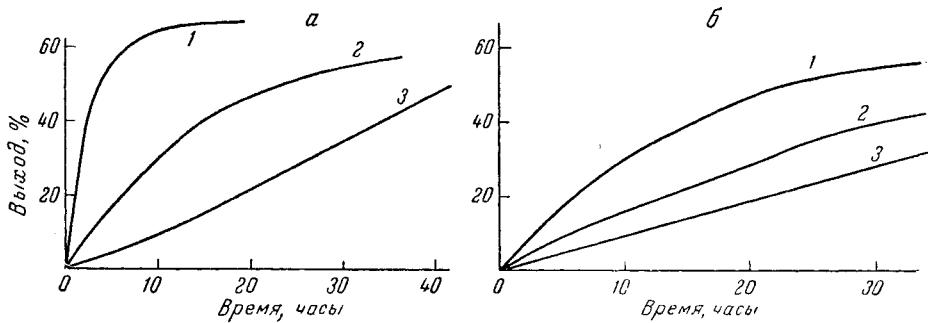


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации этилового эфира α -ацетоксивинил-фосфиновой кислоты: а — от температуры:
 1 — 90° , 2 — 70° , 3 — 50° ;
 б — от концентрации перекиси бензоила:
 1 — 2, 2 — 4, 3 — 6 мол. %

киси бензоила скорость полимеризации также возрастает. Результаты, полученные при 70° и различных концентрациях перекиси бензоила для этилового эфира АВФК, приведены на рис. 1, б. При использовании в качестве инициатора перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты существенной разницы во влиянии

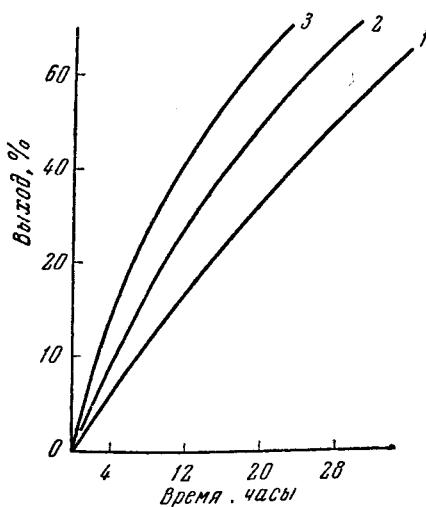


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от природы эфирных групп:
 1 — метиловый эфир АВФК, 2 — этиловый эфир АВФК, 3 — пропиловый эфир АВФК

проводили блочным методом в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила при 70° в течение 15 час. Сополимеры очищали двухкратным переосаждением: растворяли в бензole и осаждали бензином, затем высушивали до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию в них фосфора. Полученные данные представлены в таблице.

киси бензоила скорость полимеризации также возрастает. Результаты, полученные при 70° и различных концентрациях перекиси бензоила для этилового эфира АВФК, приведены на рис. 1, б. При использовании в качестве инициатора перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты существенной разницы во влиянии их на скорость полимеризации не обнаружено. Сравнение скоростей полимеризации метилового, этилового и пропилового эфиров АВФК показало, что скорость полимеризации уменьшается при переходе от метилового к пропиловому эфиру (рис. 2). Полимеризацию проводили при 70° в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила.

У полученных полимеров эфиров АВФК были определены молекулярные веса эбулиоскопическим методом: у полимера, полученного из метилового эфира, он был равен 1300, из этилового эфира — 726, из пропилового эфира — 455. Все полимеры хорошо растворяются в спирте. Полимеры метилового и этилового эфиров АВФК растворимы в воде; полимер пропилового эфира растворяется частично.

Была изучена сополимеризация эфиров АВФК с метилметакрилатом, метилакрилатом и стиролом. Реакции

**Сополимеризация эфиров α -ацетоксивинилфосфиновой кислоты (АВФК)
с метилметакрилатом (ММА), метилакрилатом (МА) и стиролом**

Состав исходной смеси, мол. %		Характеристика сополимера						Свойства сополимера
эфир АВФК (M ₁)	M ₂	выход, %	мол. вес	температура стеклования, °C	содержание F, %	состав сополимера, мол. %		
						M ₁	M ₂	
Метиловый	MMA							
20	80	77,61	4580	87,5	3,57	12,96	87,04	Твердый, прозрачный Вязкая смола
Этиловый	MMA				11,6	61,0	39,00	
10	90				1,97	5,3	94,7	Твердый, прозрачный То же
Пропиловый	MMA				3,13	14,5	88,5	
20	80	69,29	4911	82	7,42	32,0	68,0	Вязкая смола
Метиловый	МА							
20	80	61,33	6310	80	3,29	12,63	87,37	Твердый, прозрачный
Этиловый	МА				3,52	11,0	89,0	То же
20	80	84,50		53	3,61	11,3	88,7	
Пропиловый	МА				3,92	13,5	86,5	» »
20	80	74,82		50	3,57	14,17	85,83	
Метиловый	Стирол							
20	80	63,62	6616	48				Очень твердый, прозрачный
Этиловый	Стирол							» »
20	80	63,88	4987	74				
Пропиловый	Стирол							
20	80	62,03		62				» »

Из таблицы видно, что в сополимерах содержание фосфорной компоненты меньше, чем в исходной смеси мономеров. Сополимеры с небольшим содержанием фосфорсодержащего мономера представляют собой твердые прозрачные продукты соломенного цвета; сополимеры с большим содержанием фосфорной компоненты представляют собой вязкие смолы. Переосажденные сополимеры имеют вид белой аморфной массы. Удельный вес сополимеров эфиров АВФК с метилметакрилатом выше, чем полиметилметакрилата.

С увеличением содержания фосфора в сополимерах горючесть их уменьшается. Были сняты термомеханические кривые сополимеров и по ним определены температуры стеклования. Температуры стеклования и молекулярные веса некоторых сополимеров, определенные эбулиоскопическим методом, приведены в таблице.

Выводы

1. Изучено влияние температуры, природы и концентрации инициатора на скорость полимеризации этилового эфира α -ацетоксивинилфосфиновой кислоты.
2. Показано, что скорость полимеризации уменьшается при переходе от метилового к этиловому и далее пропиловому эфирам α -ацетоксивинилфосфиновой кислоты.
3. Получены и охарактеризованы сополимеры метилового, этилового и пропилового эфиров α -ацетоксивинилфосфиновой кислоты с метилметакрилатом, метилакрилатом и стиролом.

Казанский государственный
университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
1 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., **1**, 3679, 1959.
 2. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., **4**, 641, 1959.
 3. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., **2**, 1432, 1960.
 4. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., **4**, 448, 1961.
 5. В. А. Орлов, О. Г. Тараканов, Пластические массы, 1962, № 4, 6.
 6. C. L. Agius, R. J. S. Mattheews, J. Chem. Soc., 1956, 4607.
 7. Пат. США 2559854; Chem. Abstrs., **45**, 8810, 1951.
 8. J. Kennedy, G. M. Meaburn, Chem. Ind., 1956, 930.
 9. Пат. США 2940961; РЖХим, 19П296, 544, 1962.
-

POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF α -ACETOXYVINYLPHOSPHINIC ACID ESTERS

A. N. Pudovik, R. G. Kuzovleva

Summary

The rates of polymerization of α -acetoxyvinylphosphinic acid esters have been determined. The effect of temperature and of the nature and concentration of the initiator on the rate of the block polymerization of ethyl α -acetoxyvinylphosphinate has been investigated. The polymerization rate diminishes on passing from the methyl to the propyl ester of this acid. Copolymers of the α -acetoxyvinylphosphinic acid esters with methyl methacrylate, methyl acrylate and styrene have been prepared and described.