

УДК 66.095.26+678.744+678.8

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ФЕНИЛВИНИЛФОСФИНОВОЙ
КИСЛОТЫ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И МЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТОЙ *

Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов

Полимеризация и сополимеризация различных α -замещенных производных винилфосфиновой кислоты изучена очень мало. В патентах сообщается о возможности полимеризации и сополимеризации α -карбоксивинилфосфиновых эфиров [1], эфиров α -ацетоксивинил- или ацетоксиалкинилфосфиновой кислоты [2, 3] и о получении на их основе отстойных полимеров. Недавно в литературе появилось сообщение о полимеризации и сополимеризации метилового, этилового и n -пропилового эфиров α -ацетоксивинилфосфиновой кислоты [4].

Нами также было сообщено о полимеризации α -фенилвинилфосфиновой кислоты (α -ФВФК) и о полученном полимерном хелатном соединении на ее основе [5, 6]. До настоящего времени в литературе отсутствуют данные о получении сополимеров α -ФВФК с винильными мономерами, тогда как сополимеры этой кислоты могут представлять интерес в связи с их возможной негорючностью, способностью к ионному обмену и комплексообразованию с ионами поливалентных металлов.

Настоящая работа посвящена изучению сополимеризации α -ФВФК с метилметакрилатом (ММА) и метакриловой кислотой (МАК).

С этой целью была проведена сополимеризация смесей, в которых молярные соотношения α -ФВФК : MMA и α -ФВФК : MAK были равны 0,1 : 0,9; 0,25 : 0,75; 0,5 : 0,5; 0,6 : 0,4; 0,75 : 0,25.

Сополимеризацию проводили в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила, в запаянных ампулах, в атмосфере азота, при $80 \pm 0,2^\circ$. Процесс прерывали при достижении неглубокой степени превращения быстрым охлаждением до -65° .

Сополимер α -ФВФК с MMA осаждали из реакционной среды n -октаном, сополимер α -ФВФК с MAK — бензолом.

Первый сополимер очищали двукратным осаждением n -октаном из раствора в метилэтилкетоне, а сополимер α -ФВФК с MAK очищали осаждением бензолом из раствора в этиловом спирте и дальнейшим экстрагированием сополимера толуолом в течение 20 час. Выделенные сополимеры высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по содержанию фосфора. В целях достижения лучшей очистки после выбора системы растворитель — осадитель дробным осаждением в центрифуге (4000 об/мин) были подобраны области осаждения чистого сополимера. Так, в случае сополимера α -ФВФК с MMA хороший

* 57-е сообщение из серии «Карбоцепные полимеры и сополимеры».

Таблица 1

Выход и состав сополимеров α -ФВФК (M_1) с MMA (M_2)

Опыт, №	Молярный состав смеси мономеров		Исходные количества мономеров, ммоли		Выход полимера, %	Непрореагировавшие мономеры, ммоли		Содержание фосфора (среднее), %	Состав сополимеров, мол. %	
	α -ФВФК	MMA	M_1^0	M_2^0		M_1	M_2		m_1	m_2
1	—	1	—	20	94,0	—	1,22	—	—	100
2*	0,10	0,90	2	18	43,4	1,63	9,28	2,12	7,38	92,7
3	0,25	0,75	5	15	41,6	3,76	6,79	5,68	21,7	78,3
4	0,50	0,50	10	10	30,3	8,87	3,47	6,22	24,2	75,8
5*	0,60	0,40	12	8	24,9	10,82	2,63	7,12	28,5	71,5
6*	0,75	0,25	15	5	13,8	14,03	6,05	9,18	39,4	60,6

Приимечание. Звездочками отмечены опыты, результаты которых использованы для определения констант сополимеризации.

системой растворитель — осадитель оказался метилэтилкетон — *n*-октан, и на кривой зависимости количества осажденного сополимера от соотношения осадитель : растворитель нет характерного для смеси гомополимеров «горба» (рис. 1).

Результаты опытов по сополимеризации приведены в табл. 1 и 2.

На основании данных, приведенных в табл. 1 и 2, по уравнению Майо и Льюиса методом пересечений [7] были определены константы сополимеризации α -ФВФК с MMA и МАК.

Константы сополимеризации для системы α -ФВФК(M_1) — MMA(M_2)

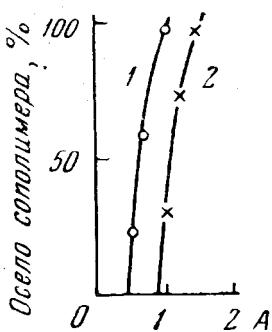


Рис. 1

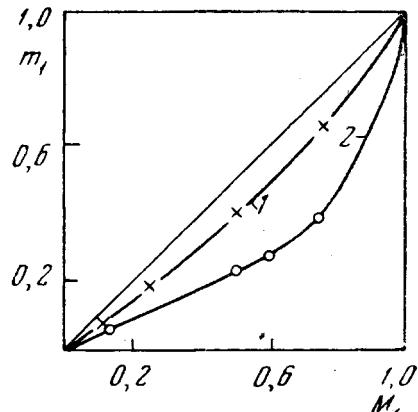


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества осажденного сополимера α -ФВФК и MMA (в % от исходного количества) от объемного соотношения осадитель : растворитель (A):
1 — Растворитель — метанол, осадитель — вода; 2 — растворитель — метилэтилкетон, осадитель — *n*-октан

Рис. 2. Зависимость состава полученного сополимера от состава исходной смеси мономеров:

1 — сополимеры α -ФВФК и МАК, 2 — сополимеры α -ФВФК и MMA

равны: $r_1 = 0,06 \pm 0,04$ и $r_2 = 3,30 \pm 0,2$, а в случае системы α -ФВФК(M_1) — МАК(M_2): $r_1 = 0,36 \pm 0,12$ и $r_2 = 3,50 \pm 0,2$.

Из полученных данных и анализа кривых состава сополимеров, построенных на основании вычисленных констант сополимеризации (рис. 2), следует, что сополимеры α -ФВФК с MMA и МАК в значительной степени обеднены первым компонентом по сравнению с составами исходных смесей мономеров. Поскольку в этих случаях $r_1 < 1$, а $r_2 > 1$, азеотропных смесей для этих систем не существует.

Таблица 2

Выход и состав сополимеров α -ФВФК (M_1) с МАК (M_2)

Опыт, №	Молярный состав смеси мономеров		Исходные количества мономеров, ммоли		Выход полимера, %	Не прореагировало мономеров, ммоли		Содержание фосфора (среднее), %	Состав сополимеров, мол. %	
	α -ФВФК	МАК	M_1^0	M_2^0		M_1	M_2		m_1	m_2
1	—	1	—	20	93,0	—	1,41	—	—	100
2*	0,10	0,90	2	18	38,6	1,68	10,06	2,60	7,9	92,1
3*	0,25	0,75	5	15	32,1	2,24	8,37	5,82	19,8	80,2
4	0,50	0,50	10	10	25,2	7,88	6,62	10,20	41,8	58,2
5*	0,60	0,40	12	8	18,6	10,29	5,37	12,65	52,3	41,7
6	0,75	0,25	15	5	14,1	12,94	4,17	13,36	64,5	35,5

Приложение. Звездочками отмечены опыты, результаты которых использованы для определения констант сополимеризации.

Как известно, произведение констант сополимеризации характеризует способность радикалов к чередованию. В случае системы α -ФВФК—ММА произведение $r_1 \cdot r_2 = 0,19$, что свидетельствует о явной склонности к чередованию и образованию сополимера, обладающего достаточно упорядоченным строением цепи.

Полученные сополимеры, содержащие небольшое количество (до 20 мол. %) α -ФВФК, растворяются в тех же растворителях, что и полиметилметакрилат или полиметакриловая кислота, но по мере обогащения сополимеров α -ФВФК их растворимость ухудшается. Сополимеры α -ФВФК с MMA, в которых содержание первого компонента больше 20 мол. %, хорошо растворяются в ацетоне, метаноле, метилэтилкетоне, диметилформамиде, диоксане, плохо — в серном эфире, горячем толуоле; не растворяются в воде, дихлорэтане, хлороформе и в углеводородах жирного ряда.

Выводы

Изучена сополимеризация α -фенилвинилфосфиновой кислоты с метилметакрилатом и метакриловой кислотой в присутствии перекиси бензоила; установлен состав полученных сополимеров и определены константы сополимеризации.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
10 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Пат. США 2559854; Chem. Abstrs., 45, 8810, 1951.
- J. Kennedy, G. M. Meaburn, Chem. Ind., 1956, 930.
- Пат. США 2940961; РЖХим., 19П 296, 544, 1962.
- А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлев, Высокомолек. соед., 6, 737, 1964.
- А. Б. Аловитдинов, Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Тезисы докл. науч.-техн. конф., МХТИ, 1964, стр. 64.
- Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1818, 1965.
- Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. иностр. лит., 1953.

**POLYMERIZATION OF α -PHENYLVINYLPHOSPHINIC ACID
WITH METHYL METHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID**

H. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, A. B. Alovitdinov

Суммарный

The copolymerization of α -phenylvinylphosphinic acid (α -PVPA) with methyl methacrylate (MMA) and methacrylic acid (MA) in the presence of benzoyl peroxide has been investigated. The composition of the polymers has been determined and the monomer reactivity ratios have been calculated from the Mayo-Lewis equation. For the system α -PVPA (M_1) — MMA (M_2) $r_1 = 0.06 \pm 0.04$, $r_2 = 3.30 \pm 0.2$ and for the system α -PVPA (M_1) and MA (M_2) $r_1 = 0.36 \pm 0.12$ and $r_2 = 3.50 \pm 0.2$.