

УДК 66.095.26+678.744+678.745+678.86

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ФЕНИЛВИНИЛФОСФИНОВОЙ
КИСЛОТЫ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И АКРИЛОНИТРИЛОМ*

Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, С. П. Новикова,
С. Н. Сивидова

Сополимеры α -фенилвинилфосфиновой кислоты (α -ФВФК) могут представить несомненный интерес, так как можно ожидать, что они будут обладать способностью к ионному обмену и комплексообразованию. Однако сополимеризация α -ФВФК изучена мало, и в литературе почти не описана.

Нами были сделаны попытки получить гомополимер α -ФВФК в присутствии инициаторов радикальной полимеризации (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты, циклогексилпероксидкарбонат), но они оказались безуспешными. В то же время было найдено, что в присутствии таких инициаторов α -ФВФК вступает в сополимеризацию с метилакрилатом и метакриловой кислотой [1]. В настоящей работе была изучена сополимеризация α -ФВФК с акриловой кислотой (АК) и акрилонитрилом (АН). Были определены константы сополимеризации (r_1 и r_2) и вычислены параметры Q и e мономерной α -ФВФК.

Экспериментальная часть

α -Фенилвинилфосфиновую кислоту очищали двукратной перекристаллизацией из горячего хлороформа; т. пл. 113—114°.

Акриловую кислоту очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. 40°/22 мм, n_D^{20} 1,4224.

Акрилонитрил очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. 77°, n_D^{20} 1,3911.

Перекись бензоила дважды пересаждали из хлороформа метиловым спиртом.

Сополимеризацию проводили в блоке при различных соотношениях исходных мономеров в запаянных вакуумированных ампулах при 70° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила от суммы мономеров; продолжительность сополимеризации составляла 8 час.

Сополимер α -ФВФК с АК растворяли в диметилформамиде и осаждали метилэтилкетонем. Сополимер α -ФВФК с АН растворяли в метаноле и осаждали серным эфиром. Сополимеры сушили в вакууме при 40—45° до постоянного веса.

На рисунке приведены кривые потенциометрического титрования мономеров α -ФВФК и АК и сополимеров α -ФВФК с АК α -ФВФК с АН. Состав сополимеров определяли по содержанию фосфора. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2.

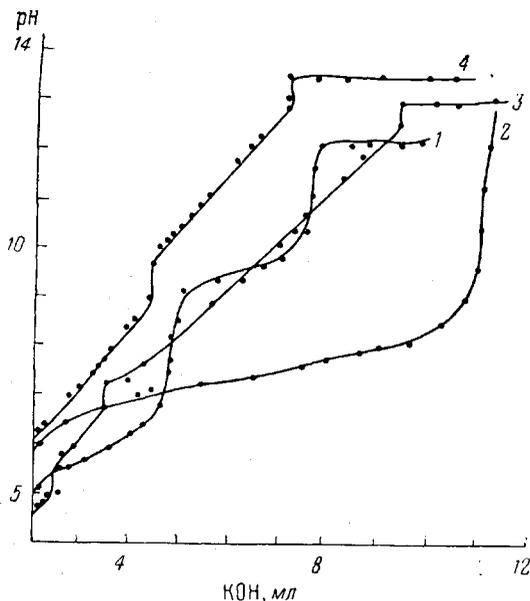
Константы сополимеризации (r_1 и r_2) определяли «методом пересечений», используя интегральное уравнение Майо и Льюиса [2—4]. Полученные результаты приведены в табл. 3.

На основании полученных данных для систем α -ФВФК — АК и α -ФВФК — АН были вычислены факторы активности Q и e [5]. Результаты приведены в табл. 4.

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

Обсуждение результатов

Из табл. 1 и 2 видно, что с увеличением содержания α -ФВФК в исходной смеси выше 20—30% содержание ее в сополимере уменьшается. Кривые, построенные по найденным значениям констант сополимеризации в координатах «состав смеси мономеров — состав сополимера», показали,



Кривые потенциометрического титрования:

1 — α -ФВФК; 2 — АК; 3 — сополимер α -ФВФК с АК;
4 — сополимер α -ФВФК с АН

что в обоих случаях должны наблюдаться азеотропные смеси мономеров. В случае системы α -ФВФК — АК содержание α -ФВФК в азеотропной смеси должно составлять 20 мол.%, а в случае системы α -ФВФК — АН — 27 мол.%. Данные, приведенные в табл. 1 и 2, хорошо согласуются с этими величинами.

Таблица 1

Сополимеризация α -ФВФК с АК

Опыт, №	Мол. доля α -ФВФК в исходной смеси, M_1^0	Конверсия, вес, %	Содержание фосфора в сополимере (среднее), %	Мол. доля α -ФВФК в сополимере, m_1
1	0,50	6,0	5,78	0,17
2*	0,33	6,0	8,50	0,29
3*	0,25	7,0	8,10	0,27
4*	0,20	6,0	6,54	0,20
5*	0,17	6,0	6,01	0,18

Примечание. В табл. 1 и 2 звездочкой отмечены опыты, результаты которых использованы при расчете констант сополимеризации.

Из табл. 3 видно, что в обоих случаях $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, т. е. концевой свободный радикал растущей полимерной цепи реагирует преимущественно с «чужим» мономером: $M_1 \cdot$ с M_2 и $M_2 \cdot$ с M_1 . Относительная реакционная способность ($1/r_2$) α -ФВФК к радикалу АН выше, чем относительная

Таблица 2

Сополимеризация α -ФВФК с АН

Опыт. №	Мол. доля α -ФВФК исходной смеси, M_1'	Конверсия, вес. %	Содержание фосфора в сополимере (среднее), %	Мол. доля α -ФВФК в сополимере, m_1
1	0,60	4,0	11,20	0,37
2*	0,50	8,0	11,58	0,40
3*	0,33	9,0	8,95	0,24
4*	0,25	9,0	9,54	0,27
5*	0,20	6,0	10,20	0,31
6*	0,17	6,0	9,30	0,27

Таблица 3

Константы сополимеризации

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
α -ФВФК	АК	$0,44 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,08$	0,43	2,27	1,02
α -ФВФК	АН	$0,32 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,18$	0,22	3,12	1,45

Таблица 4

Факторы активности

M_1	Q_1	e_1	M_2	Q_2	e_2	Q_2 и e_2 взяты из
α -ФВФК	0,78	0,72	АК	1,45	0,01	
α -ФВФК	0,82	0,80	АН	0,44	1,20	[6] *

* Факторы активности АК были вычислены нами из данных о ее сополимеризации со стиролом ($r_1 = 0,15$, $r_2 = 0,25$ [7]).

реакционная способность α -ФВФК к радикалу АК, а реакционная способность радикала α -ФВФК ($1/r_1$) по отношению к АН выше, чем к АК.

Произведение констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2$) для системы α -ФВФК и АК равно 0,43, для системы α -ФВФК и АН — 0,22, что свидетельствует о большей склонности к чередованию звеньев и более упорядоченному строению сополимера α -ФВФК с АН.

Значения Q_1 и e_1 , найденные из результатов сополимеризации α -ФВФК с АК и α -ФВФК с АН, хорошо совпадают. Можно считать, что для α -ФВФК $Q = 0,80 \pm 0,02$, $e = 0,76 \pm 0,04$.

Выводы

Получены сополимеры α -фенилвинилфосфиновой кислоты с акриловой кислотой и акрилонитрилом методом радикальной сополимеризации. Изучена сополимеризация и определены константы сополимеризации α -фенилвинилфосфиновой кислоты с акриловой кислотой и акрилонитрилом. Вычислены величины Q и e для α -фенилвинилфосфиновой кислоты.

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

Поступила в редакцию
2 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, *Высокомолек. соед.*, **7**, 1913, 1965.
2. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, *Сополимеризация*, Изд. иностр. лит., 1953, стр. 18.
3. F. Mayo, F. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594, 1944.
4. А. Токажевска, Я. Голюсиньска, *Высокомолек. соед.*, **6**, 2093, 1964.
5. T. Alfrey, J. Price, *J. Polymer Sci.*, **2**, 101, 1947.
6. Цурута Тейдзи, *Реакции получения синтетических полимеров*, Госхимиздат, 1963, стр. 83.
7. M. Goodstein, Thesis Polytechnic Institute of Brooklyn, 1949.

COPOLYMERIZATION OF α -PHENYLVINYLPHOSPHINIC ACID WITH ACRYLIC ACID AND ACRYLONITRILE

H. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, S. P. Novikova, S. N. Stvidova

Summary

The copolymerization of α -phenylvinylphosphinic acid with acrylic acid and acrylonitrile was studied. The copolymerization constants for the system α -phenylvinylphosphinic acid (M_1) — acrylic acid (M_2) are equal to $r_1 = 0,44 \pm 0,03$ and $r_2 = 0,98 \pm 0,08$, and for the system α -phenylvinylphosphinic acid (M_1) — acrylonitrile (M_2) $r_1 = 0,32 \pm 0,07$, $r_2 = 0,69 \pm 0,18$. The values of Q and e for α -phenylvinylphosphinic acid are equal to $0,80 \pm 0,02$ and $0,76 \pm 0,04$.
