

УДК 66.095.26+678.746+678.86

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА
ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ
ИНИЦИИРУЮЩЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ
СИСТЕМЫ***

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

Ранее нами и Федоровой [1] было показано, что при эмульсионной сополимеризации дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты (ДФВФК) со стиролом может быть получен сополимер с молекулярным весом 113 000, содержащий 2% фосфора. Попытки увеличить содержание фосфора в сополимере повышением содержания ДФВФК в исходной смеси мономеров приводили к понижению молекулярного веса сополимера.

С целью получения сополимера ДФВФК со стиролом, обладающего высоким молекулярным весом при содержании фосфора около 4%, мы попытались провести сополимеризацию этих мономеров в эмульсии в присутствии инициирующей окислительно-восстановительной системы. После предварительных опытов мы остановились на системе гидроперекись кумола — фруктоза; активирующей системой служили трехвалентное железо и пирофосфат натрия [2]. В качестве эмульгатора был использован мерзолят натрия.

Для выяснения влияния концентрации инициирующей системы на выход и молекулярный вес сополимера были проведены опыты при 24° при соотношении вода : суммарное количество мономеров = 186 : 100 и содержании эмульгатора, равном 5 вес. % от суммы мономеров; смесь мономеров содержала 23 мол. % ДФВФК и 77 мол. % стирола **. У полученных сополимеров были определены удельная вязкость 0,5%-ного раствора в бензоле при 20°, характеристическая вязкость (бензол, 20°), молекулярный вес (методом светорассеяния) и содержание фосфора. Условия опытов и полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что во всех случаях образуется сополимер высокого молекулярного веса с содержанием фосфора 3—4%. Несоответствие между характеристическими вязкостями и молекулярными весами, определенными методом светорассеяния, может быть объяснено, по-видимому, различием в разветвленности макромолекул сополимеров.

Была проведена также сополимеризация ДФВФК и стирола при различных температурах. В этих опытах соотношение водной и масляной фаз и концентрация эмульгатора были такими же, как указано выше. На 100 вес. ч. суммы мономеров было взято 0,50 вес. ч. фруктозы, 0,017 вес. ч. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 1,50 вес. ч. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 0,270 вес. ч. гидроперекиси кумола. Содержание ДФВФК в смеси мономеров составляло 23 мол. %, стирола — 77 мол. %.

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

** Содержание фосфора в такой смеси составляет 5,1%.

Таблица 1

Влияние концентрации инициирующей системы на сополимеризацию ДФВФК со стиролом

На 100 вес. ч. суммы мономеров взято, вес. ч.*				Продолжительность реакции	Выход сополимера, вес. %	η _{уд} 0,5%-ного раствора в бензоле	[η], дл/г	Молекулярный вес	Содержание фосфора в сополимере (среднее), %
I	II	III	IV						
0,50	0,017	0,50	0,270	33	65	2,34	6,4	357000	3,93
0,25	0,0085	0,75	0,155	31	75	3,07	6,6	476000	3,22
0,125	0,0043	0,36	0,077	36	55	2,80 **	14,3	357000	3,19

* I — фруктоза, II — Fe₂(SO₄)₃, III — Na₄P₂O₇ · 10H₂O, IV — гидроперекись кумола. ** 0,25%-ного раствора в бензоле.

Таблица 2

Сополимеризация ДФВФК со стиролом при различных температурах

Температура, °C	Продолжительность реакции, часы	Выход сополимера, вес. %	η _{уд} 0,5%-ного раствора в бензоле	[η], дл/г	Молекулярный вес	Содержание фосфора в сополимере (среднее), %
15	33	45	3,39	15,3	454000	2,77
24	33	65	2,34	6,4	357000	3,93
40,5	11	81	1,33	3,3	178000	3,67
50 *	29	83	0,35	0,94	—	4,03

* Эмульсионная полимеризация в присутствии персульфата аммония.

Полученные результаты приведены в табл. 2; там же для сравнения приведены результаты эмульсионной полимеризации в присутствии персульфата аммония. Характеристические вязкости определены в бензоле при 20°, молекулярные веса — методом светорассеяния.

Из табл. 2 видно, что при повышении температуры реакции выход сополимера возрастает, но одновременно понижается молекулярный вес последнего. Следует отметить, что при низкой температуре (15°) образуется сополимер с пониженным содержанием фосфора. Это является, по-видимому, следствием изменения относительных активностей исходных мономеров при изменении температуры реакции. Следует отметить, что влияние температуры на относительные активности ненасыщенных соединений изучено очень мало. Изменение относительных активностей мономеров в зависимости от температуры наблюдали Голдфингер и Штейдлитц [3] при сополимеризации стирола с 2,5-дихлорстиролом.

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют также о том, что сополимеризация ДФВФК и стирола в присутствии инициирующей окислительно-восстановительной системы приводит к получению сополимера большего молекулярного веса, чем обычная эмульсионная сополимеризация в присутствии персульфата аммония; сравнение результатов затрудняется различием в температурах реакции.

Приведенные выше результаты показывают, что проведением сополимеризации ДФВФК со стиролом в присутствии инициирующей окислительно-восстановительной системы при сравнительно низких температурах могут быть получены сополимеры высокого молекулярного веса, содержащие 3-4% фосфора.

Авторы приносят искреннюю благодарность С. А. Павловой и ее сотрудникам за определение молекулярных весов сополимеров.

Выходы

Показано, что применение инициирующей окислительно-восстановительной системы позволяет получать сополимеры дифенилового эфира винилфосфиновой кислоты высокого молекулярного веса, содержащие 3—4% фосфора.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова. Высокомолек. соед., 4, 448, 1962.
2. E. J. Vanderberg, G. E. Hulse, Industr. and Engng. Chem., 40, 932, 1948.
3. G. Goldfinger, M. Steidlitz, J. Polymer Sci., 3, 786, 1948.

OXIDOREDUCTION-INITIATED COPOLYMERIZATION OF DIPHENYL VINYLPHOSPHINATE WITH STYRENE

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

Summary

The copolymerization of diphenyl vinylphosphinate with styrene (molar ratio = 23 : 77) initiated by an oxidation-reduction system has been investigated. It has been shown that high molecular polymers of molecular weights up to 476,000 and containing 3—4% phosphorus can be thus prepared.
