

УДК 66.095.26:678(742+86)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ДИЭТИЛОВЫМ  
И ДИФЕНИЛОВЫМ ЭФИРАМИ ВИНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ \*

P. A. Тертерян

В настоящее время известны многочисленные сополимеры этилена с мономерами различного типа, полученные в процессе свободнорадикальной сополимеризации под высоким давлением [1]. Однако в литературе очень мало сведений о сополимеризации этилена с иенасыщенным элементоорганическими и, в частности, фосфороганическими соединениями. Опубликованы лишь несколько патентов, посвященных синтезу сополимеров этилена с фосфорсодержащими мономерами [2—5]. В то же время можно полагать, что при введении в полистиленовую цепь фосфороганических звеньев, помимо известных изменений свойств, связанных с нарушением кристаллической структуры полистилена, последнему могут быть сообщены некоторые специфические свойства, характерные для фосфороганических полимеров вообще, например огнестойкость, термостабильность и др. [6].

Настоящая статья посвящена исследованию синтеза и некоторых свойств сополимеров этилена с двумя эфирами винилфосфиновой кислоты — диэтиловым (ДЭВФ) и дифениловым (ДФВФ). О сополимеризации с одним из них кратко сообщалось в работе [7].

Методика проведения экспериментов

Опыты по сополимеризации проводили на установке, принципиальная схема которой приведена в работе [8]. В качестве реакторов использовали два качающихся автоклава емкостью 200 и 625 мл, оборудованных терmostатирующими рубашками и предназначенных для работы под давлением до 1500 кГ/см<sup>2</sup>.

В предварительно освобожденный от воздуха автоклав в токе этилена помещали раствор инициатора и мономера в инертном растворителе (в бензole), затем автоклав нагревали до реакционной температуры и одновременно устанавливали заданное давление. Процесс осуществляли при постоянных значениях давления, которое поддерживали периодическим нагнетанием этилена; при этом допускаемое уменьшение давления при 500 кГ/см<sup>2</sup> составляло 10 кГ/см<sup>2</sup>, а при 1000—1500 кГ/см<sup>2</sup> — 50 кГ/см<sup>2</sup>. Колебание температуры обычно не превышало 1°.

Количество этилена, входящее при заданных условиях в малый автоклав, определяли взвешиванием автоклава с реакционной смесью на образцовых весах до и после реакции. На большом автоклаве количество этилена определяли с помощью газовых часов.

Продукты, полученные при сополимеризации, отделяли от растворителя и непреагировавших мономера и инициатора растворением их в бензole при небольшом нагревании, фильтрованием растворов (для отделения от механических примесей), осаждением ацетоном и последующей сушкой в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по данным элементарного анализа на фосфор, углерод и водород.

Использованные эфиры \*\* винилфосфиновой кислоты имели следующие физические показатели (в скобках приведены литературные данные [6]): ДЭВФ — т. кип. 84°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4305 (1,4300),  $P = 18.6\%$  (вычислено 18.9%); ДФВФ — т. кип. 174—176°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5545 (1,555),  $P = 11.5\%$  (вычислено 11.9%).

Применили этилен нефтяного происхождения, содержащий, по данным хроматографического анализа, 99.6—99.9% этилена, до 0,01% метана, до 0,1% этана, до 0,0001% ацетилена, до 0,0003% ацетона и до 0,0008% кислорода.

В качестве инициаторов использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), который дважды перекристаллизовывали из раствора в ацетоне, и перекись третич-

\* В работе принимали участие Н. В. Фомичева и Л. Н. Шапкина.

\*\* Эфиры синтезированы в Казанском химико-технологическом институте на кафедре Е. В. Кузнецова.

ного бутила (ПТБ). Последнюю очистку не подвергали; использовали перекись, содержащую, по данным иодометрического анализа, 98% основного вещества. В качестве растворителя при сополимеризации применяли криоскопический бензол.

Молекулярный вес сополимеров определяли криоскопическим методом (0,1 г полимера в 10 г нафталина), плотность — волюметрическим способом, используя воду и этанол. Испытания сополимеров на прочность при растяжении проводили на разрывной машине РМИ-5 при скорости деформации 100 мм/сек; использовали образцы толщиной 200—300 мк, спрессованные при давлении 50 кГ/см<sup>2</sup>, и температуре, превышающей температуру плавления сополимера на 20—30°.

### Результаты и их обсуждение

Условия и результаты опытов по сополимеризации этилена, проведенных при различных соотношениях мономеров, представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты сополимеризации этилена с ДЭВФ и ДФВФ при давлении 400 кГ/см<sup>2</sup> и 80° в присутствии ДАК в растворе в бензole

Опыт, №	Исходная концентрация мономеров, моль/л		Содержание M <sub>2</sub> в исходной смеси мономеров, моль/моль	Продолжительность реакции, часы	Конверсия, %	Элементарный анализ сополимера, %			Содержание звеньев M <sub>2</sub> в сополимере *		Молекулярный вес (криоскопический)
	M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>				C	H	P	в расчете на C <sub>ср</sub> , мол. %	в расчете на C <sub>ср</sub> , мол. %	
1	0,0	9,8	0,0	3	10,8	85,30	14,30	0,00	0	0	5300
2	0,085	9,3	0,9	3	5,2	76,19	13,14	3,90	4,5	4,2	2500
3	0,156	9,1	1,7	3	2,7	73,50	12,68	4,28	6,3	4,8	1000
4	—	—	—	1,5	2,0	69,14	11,84	6,33	9,8	7,8	1500
5	0,252	8,9	2,7	4	2,0	68,15	10,95	7,27	10,7	9,5	800

#### Сополимеризация с ДЭВФ (концентрация ДАК 0,01 моль/л, концентрация бензола 5,0 моль/л)

1	0,0	9,8	0,0	3	10,8	85,30	14,30	0,00	0	0	5300
2	0,085	9,3	0,9	3	5,2	76,19	13,14	3,90	4,5	4,2	2500
3	0,156	9,1	1,7	3	2,7	73,50	12,68	4,28	6,3	4,8	1000
4	—	—	—	1,5	2,0	69,14	11,84	6,33	9,8	7,8	1500
5	0,252	8,9	2,7	4	2,0	68,15	10,95	7,27	10,7	9,5	800

#### Сополимеризация с ДФВФ (концентрация ДАК 0,02 моль/л, концентрация бензола 4,5—5,0 моль/л)

6	0,0	9,46	0,0	1	7,9	85,20	14,27	0,00	0	0	5100
7	0,018	9,46	0,19	1	4,8	81,13	11,18	2,16	2,6	2,3	3400
8	0,035	8,57	0,41	1	4,0	81,66	11,17	2,74	2,2	3,3	3500
9	0,054	7,68	0,70	0,5	1,1	74,60	10,20	5,27	10,2	7,9	—
10 **	0,054	7,68	0,70	3	4,0	78,11	11,45	3,74	5,3	4,6	3200
11 **	0,054	7,68	0,70	3	4,3	78,90	11,63	3,61	4,5	4,5	3400
12	0,054	7,68	0,70	3	10,0	81,93	12,87	1,80	2,0	1,8	3200
13	0,077	8,04	0,96	3	3,3	77,54	10,78	3,91	6,0	5,0	2700
14	0,092	7,50	1,3	3	6,2	78,67	11,92	3,35	4,7	4,4	2800
15 **	0,098	7,32	1,3	3	2,2	76,16	10,71	4,71	7,8	6,5	3000
16	0,144	7,50	1,9	3	2,4	74,07	10,45	—	11,2	—	—
17	0,183	7,50	2,4	3	1,1	72,60	9,05	—	14,5	—	2200

\* С<sub>ср</sub> — среднее содержание углерода, Р<sub>ср</sub> — среднее содержание фосфора.

\*\* Опыты проведены при концентрации ДАК 0,01 моль/л.

Сополимеризацию осуществляли в среде значительного количества бензола, обеспечивающего гомогенизацию системы, поскольку известно [9], что система этилен — бензол при давлении выше 100 кГ/см<sup>2</sup> образует гомогенную смесь, независимо от температуры и соотношения компонентов.

Как видно из таблиц, исследование сополимеризации было ограничено относительно небольшим содержанием второго компонента в исходной смеси — 2,5 мол. %. Как будет показано ниже, это объясняется спецификой взятых мономеров и, видимо, спецификой большинства фосфорорганических мономеров, трудно поддающихся радикальной полимеризации, ввиду чего при повышенных концентрациях этих соединений сополимеризация с этиленом практически не имеет места.

Как видно из табл. 1 и 2, получено хорошее согласие между значениями содержания звеньев сополимера, вычисленными по результатам

элементарного анализа на углерод и фосфор, что позволяет считать, что макромолекулы сополимера состоят только из звеньев взятых мономеров и вторые компоненты не претерпевают существенных изменений до и после вхождения в полимерную цепь. Ввиду того, что анализ сополимеров на содержание углерода давал более стабильные результаты, в дальнейшем во всех расчетах мы ориентировались на составы сополимеров, рассчитанные по среднему содержанию углерода.

Опыты по сополимеризации вели на небольшую глубину — в основном до 10%-ного превращения смеси мономеров. Однако, как оказалось, даже в пределах такой относительно невысокой конверсии, последняя сильно влияет на состав образующихся сополимеров, что можно видеть из сопоставления опытов 9 и 12, 14 и 15 в табл. 1 и опытов 21 и 22, 23 и 24, 25 и 26 в табл. 2. Это объясняется тем, что сополимеризация осуществлялась в области очень низких концентраций второго компонента в мономерной смеси. В сочетании с относительными активностями изученных пар мономеров, близких к нулю, это приводит к значительным изменениям исходного соотношения мономеров по мере увеличения общей конверсии, что в свою очередь сказывается и на составе образующегося сополимера. Видимо, в данном случае, также как и при сополимеризации этилена с дибутилфумаратом [10], применение уравнения сополимеризации для расчета относительных активностей правомерно только при очень низких конверсиях.

На рисунке, *a* представлены кривые зависимости состава сополимеров от исходного соотношения мономеров, построенные по данным опытов, проведенных на глубину не более 4% (см. табл. 1 и 2). По результатам этих опытов были определены относительные активности для изученных пар мономеров при различных условиях давления и температуры; расчет вели по методу Файнемана и Росса [11].

Для этилена получены следующие значения относительных активностей: при сополимеризации с ДЭВФ в условиях, приведенных в табл. 1,  $r_1 = 0,17 \pm 0,03$ , при сополимеризации с ДФВФ при  $1000 \text{ кГ/см}^2$  и  $80^\circ$   $r_1 = 0,04 \pm 0,004$ , при  $1000 \text{ кГ/см}^2$  и  $140^\circ$   $r_1 = 0,055 \pm 0,007$ , при  $400 \text{ кГ/см}^2$  и  $80^\circ$   $r_1 = 0,11 \pm 0,02$ .

Как видно из этих значений констант сополимеризации, полимерный радикал, оканчивающийся этиленовым звеном, реагирует с «чужим» мономером со скоростью, примерно в 10 раз большей, чем со «своим». Можно заметить, что повышение давления приводит к уменьшению величины  $r_1$ , что связано с увеличением скорости этой элементарной реакции роста цепи сополимера. При расчете  $r_2$  для обоих мономеров оказывалась равной отрицательной величине, что позволило нам считать, что для ДФВФ и ДЭВФ при сополимеризации с этиленом  $r_2 \approx 0$ . Иными словами, в условиях радикальной сополимеризации с этиленом растущая цепь, оканчивающаяся фосфинатным звеном, реагирует только с этиленом. Это согласуется с низкой полимеризационной способностью этих мономеров как при гомополимеризации, так и при сополимеризации с другими мономерами [12—15]. Например, при сополимеризации ДЭВФ со стиролом [15] было также установлено, что полимерный радикал, оканчивающийся звеном ДЭВФ, реагирует только со стиролом, и относительная активность ДЭВФ равна нулю.

На рисунке, *b* представлены кривые зависимости скорости сополимеризации от соотношения исходных мономеров при различных условиях процесса. Во всех случаях наблюдается понижение скорости процесса по мере увеличения содержания в мономерной смеси второго компонента. Однако, как видно из рисунка, *b*, характер зависимости скорости сополимеризации, осуществляемой при давлении  $1000 \text{ кГ/см}^2$ , весьма отличается от того, что мы наблюдаем в процессе, протекающем при давлении  $400 \text{ кГ/см}^2$ . Если в последнем случае скорость сополимеризации монотонно понижается по мере увеличения концентрации ДЭВФ и ДФВФ, дости-

Таблица 2

Результаты сополимеризации этилена с ДФВФ при давлении 1000 кГ/см<sup>2</sup>

Опыт, №	Исходная концентрация мономеров, моль/л		Содержание ДФВФ в исходной смеси, мол. %	Продолжительность реакции, часы	Конверсия, %	Содержание С в сополимере, вес. % (по элементарному анализу)	Содержание звеньев ДФВФ в сополимере, мол. %	[η], 100°, декалин, д.л./г	Плотность при 20°, г/см <sup>3</sup>	Прочность на разрыв, кГ/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %	Индекс расплава (при 190°), г/10 мин
	ДФВФ	этilen										

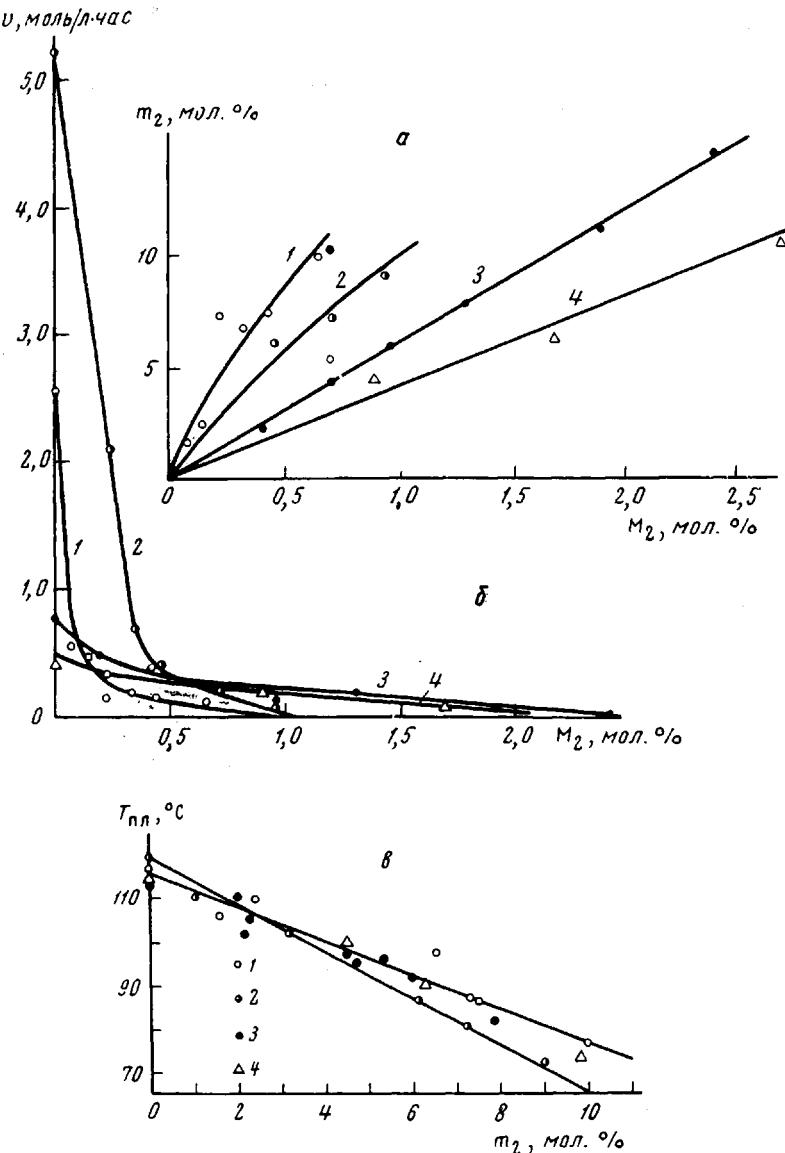
Инициатор — ДАК, концентрация инициатора 0,005 моль/л, 80°, концентрация бензола 1,8 моль/л

18	0	14,5	0	0,5	8,7	—	0	1,08	0,923	180	300	0,9
19	0,010	14,4	0,07	0,5	1,8	82,86	1,6	0,70	0,976	120	100	80
20	0,020	14,4	0,14	1,0	3,1	81,85	2,4	0,63	0,982	80	20	—
21	0,031	14,3	0,22	0,5	3,8	76,73	7,3	0,39	>1,000	—	—	—
22	0,031	14,3	0,22	2,0	4,5	81,50	2,6	—	0,986	70	20	—
23	0,047	14,2	0,33	2,0	2,1	77,30	6,6	0,48	>1,000	45	100	—
24	0,047	14,2	0,33	3,0	8,5	81,33	2,7	0,49	0,980	75	30	176
25	0,061	14,1	0,43	2,0	1,8	76,56	7,5	0,37	1,000	90	50	—
26	0,061	14,1	0,43	5,0	10,0	82,83	1,7	0,56	0,996	110	20	65
27	0,093	14,0	0,65	2,0	1,3	74,96	10,0	0,47	>1,000	70	70	—

Инициатор — ПТБ, концентрация инициатора 0,002 моль/л, 140°, концентрация бензола 1,8 моль/л

28	0	13,0	0	0,5	19,0	—	0	1,19	0,919	150	400	0,1
29	0,031	13,1	0,24	1,0	15,2	83,80	1,0	1,02	0,949	120	500	4,2
30	0,046	13,1	0,35	1,5	7,6	80,77	3,2	0,79	0,990	92	600	59,0
31	0,061	13,1	0,46	1,0	2,8	77,78	6,1	0,37	>1,000	20	100	—
32	0,092	12,9	0,71	2,0	2,9	76,90	7,1	0,26	—	0	0	455,0
33	0,123	12,8	0,95	2,0	0,7	75,61	9,0	—	—	2	2	—

тая нуля при содержании сомономера 3 мол.%, то при осуществлении процесса при  $1000 \text{ кГ/см}^2$  (как при  $80^\circ$ , так и при  $140^\circ$ ), зависимость скорости от концентрации второго компонента выражена еще более резко: при концентрациях ДФВФ 0,3—0,4 мол.-% скорость понижается более чем на порядок, а при содержании около 1 мол.-% становится практичес-



Зависимость: *a* — состава сополимеров от исходного соотношения мономеров этилен:ДФВФ и этилен:ДЭВФ (по данным опытов, проведенных при конверсии до 4%); *б* — начальной скорости сополимеризации от содержания сомономера в исходной смеси; *в* — температуры плавления сополимеров этилен—ДФВФ и этилен—ДЭВФ от состава:

1 — ДФВФ,  $80^\circ$ ,  $1000 \text{ кГ/см}^2$ ; 2 — ДФВФ,  $140^\circ$ ,  $1000 \text{ кГ/см}^2$ ; 3 — ДФВФ,  $80^\circ$ ,  $400 \text{ кГ/см}^2$ ; 4 — ДЭВФ,  $80^\circ$ ,  $400 \text{ кГ/см}^2$ ;  $M_2$  — содержание сомономера в исходной смеси;  $m_2$  — содержание звеньев сомономера в сополимере

ски равной нулю. Таким образом, эффект давления, весьма значительный при гомополимеризации этилена, при сополимеризации с ДФВФ становится несущественным, и превалирующее значение приобретает концентрация инициатора. Именно этим, по-видимому, объясняется тот факт, что

при содержании ДФВФ в исходной смеси около 1 мол.%, скорость сополимеризации при  $1000 \text{ кГ/см}^2$  становится ниже скорости процесса при  $400 \text{ кГ/см}^2$  и равной нулю, тогда как сополимеризация при меньшем давлении, но большей концентрации инициатора еще протекает.

Показанный на рисунке, б различный характер зависимости скорости сополимеризации от соотношения исходных мономеров при различных давлениях указывает на то, что в данном процессе с увеличением давления сильно возрастает константа перекрестного обрыва цепи.

Помимо реакций обрыва цепи, с ростом содержания в реакционной смеси фосфорорганического мономера значительное место, по-видимому, приобретают также реакции переноса цепи через сомономер. На это указывают молекулярные веса полученных сополимеров (см. табл. 1), которые ниже молекулярного веса соответствующего полиэтилена, и характеристические вязкости сополимеров, синтезированных при давлении  $1000 \text{ кГ/см}^2$  (см. табл. 2). Естественно при этом, что последние обладают большим молекулярным весом, чем сополимеры того же состава, полученные при  $400 \text{ кГ/см}^2$ . Например, сополимеры, содержащие 7,5 и 10 мол. % ДФВФ, имеют молекулярный вес (криоскопически) 6000 и 5000 соответственно, тогда как сополимеры примерно того же состава, синтезированные при  $400 \text{ кГ/см}^2$ , обладают молекулярным весом 2500—3000.

С введением в макромолекулу полиэтилена звеньев фосфорорганического мономера значительно изменяются физико-механические свойства полимера, что связано, в первую очередь, с нарушением кристаллической структуры полиэтилена. Сополимеры с содержанием второго компонента до 5 мол. % представляют собой твердые вещества, хорошо прессующиеся в прозрачные пленки; при дальнейшем увеличении содержания сомономера до 15 мол. % они постепенно превращаются в мягкие смолообразные вещества. Температура плавления их, как и следовало ожидать, постепенно понижается по мере увеличения содержания звеньев второго компонента. Зависимость эта показана на рисунке, в, из которого можно видеть, что сополимеры этилена с ДФВФ, синтезированные при  $140^\circ$ , отличаются несколько более низкими температурами плавления, чем сополимеры в ДЭВФ и ДФВФ, полученные при  $80^\circ$ . Вероятно, это объясняется увеличением доли реакций переноса цепи с повышением температуры процесса. Заметим, что для сополимеров этилен — ДФВФ не наблюдается сколько-нибудь заметного влияния давления на температуру плавления.

Как видно из табл. 2, разрывная прочность сополимеров падает с увеличением содержания в них звеньев ДФВФ, что также, по-видимому, обусловливается в основном понижением молекулярного веса. Сополимеры этилен — ДФВФ при содержании последнего около 6 мол. % полностью теряют механическую прочность. У сополимеров, полученных при  $1000 \text{ кГ/см}^2$  и  $140^\circ$ , наблюдаются улучшенные по сравнению с полиэтиленом эластические свойства.

В табл. 2 приведены значения индекса расплата сополимеров этилена с ДФВФ от состава, из которых видно, что текучесть сополимеров сильно возрастает уже при введении небольшого количества ДФВФ в полиэтиленовую цепь.

Сополимеры этилена с ДЭВФ и ДФВФ отличаются от полиэтилена повышенной растворимостью в органических растворителях, которая улучшается по мере увеличения содержания в них звеньев сомономера. Сополимеры, содержащие в молекуле от 5—7 мол. % фосфорорганического мономера (между сополимерами ДЭВФ и ДФВФ одного и того же состава и молекулярного веса не наблюдается существенного отличия в растворимости), хорошо растворяются при небольшом нагревании в ароматических углеводородах, например, в бензоле, ксиоле, а также в  $\text{CCl}_4$ , но не растворяются в ацетоне, спирте, петролейном эфире, гептане, диметилформамиде. При дальнейшем увеличении содержания фосфороганиче-

ского сомономера сополимеры легко растворяются в указанных растворителях при комнатной температуре.

Плотность сополимеров значительно увеличивается по мере включения в полиэтиленовую цепь звеньев фосфороганических мономеров (см. табл. 2). При содержании в сополимере более 5 мол. % ДФВФ плотность сополимеров превышает единицу; плотность сополимеров этилен -- ДЭВФ достигает такого значения при большем содержании сомономера -- порядка 10 мол. %.

### Выводы

1. Изучена радикальная сополимеризация этилена с диэтиловым и дифениловым эфирами винилфосфиновой кислоты при давлениях 400 и 1000  $\text{kG}/\text{cm}^2$  и 80 и 140° в присутствии в качестве инициаторов динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси третичного бутила.

2. Установлены относительные активности мономеров: при сополимеризации с диэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты при 400  $\text{kG}/\text{cm}^2$  и 80°  $r_1$  (этилен) =  $0,17 \pm 0,03$ ,  $r_2 \approx 0$ ; при сополимеризации с дифениловым эфиром винилфосфиновой кислоты при 400  $\text{kG}/\text{cm}^2$  и 80°  $r_1 = 0,11 \pm 0,02$ , при 1000  $\text{kG}/\text{cm}^2$  и 80°  $r_1 = 0,04 \pm 0,004$ , при 1000  $\text{kG}/\text{cm}^2$  и 140°  $r_1 = 0,055 \pm 0,007$ ,  $r_2 \approx 0$ .

3. Исследована кинетика процесса сополимеризации. Показано, что увеличение концентрации фосфороганических мономеров в исходной смеси приводит к уменьшению скорости и степени сополимеризации.

4. Изучены свойства полученных сополимеров различного состава и молекулярного веса. Установлена зависимость температуры плавления, индекса расплава, плотности и механических свойств от содержания звеньев фосфороганического мономера в сополимере.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
по переработке нефти

Поступила в редакцию  
1 VIII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Тертерян, Е. Е. Браудо, Д. И. Дицес. Успехи химии, 34, 666, 1965.
2. R. V. Lindsey, пат. США 2439214, 1948; Chem. Abstrs, 42, 4795, 1948.
3. R. H. Wiley, пат. США 2478441, 1950; Chem. Abstrs, 44, 2010, 1950.
4. J. B. Dickey, H. W. Coover, пат. США 2559854, 1951; Chem. Abstrs, 62, 10618, 1965.
5. N. L. Zutty, пат. США 3169940, 1965; Chem. Abstrs, 62, 10618, 1965.
6. Е. Л. Гефтер, Фосфороганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960.
7. С. М. Самойлов, Р. А. Тертерян, Е. В. Кузнецова, А. П. Голосов, В. Н. Монастырский, Тезисы докладов на симпозиуме по полиолефинам, Баку, 1967, стр. 7.
8. Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., A10, 1673, 1968.
9. С. Г. Любецкий, Ж. прикл. химии, 35, 141, 1962.
10. R. Roberts, R. D. Lundberg, N. L. Zutty, J. Polymer Sci., A3, 3977, 1965.
11. H. Feineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
12. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
13. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Высокомолек. соед., 1, 641, 1959.
14. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Л. А. Гаврикова, Высокомолек. соед., 4, 448, 1962.
15. C. L. Arcus, R. J. S. Matthews, J. Chem. Soc., 1956, 4607.

### ETHYLENE COPOLYMERIZATION WITH DIETHYL AND DIPHENYL ESTERS OF VINYLPHOSPHINIC ACID

R. A. Terteryan

#### Summary

Radical copolymerization of ethylene with diethyl and diphenyl esters of vinylphosphinic acid have been investigated at pressures 400 and 1000 atm., temperatures 80 and 140° C and in presence of initiators such as azo-*bis*-*iso*-butyronitrile and tert-butyl peroxide. Relative reactivities and kinetics have been studied, in dependence on the components ratio, pressure, and conversion. Behavior of the copolymers with different composition and molecular weight has been studied. Dependence of melting temperature, melt index, density, mechanical properties on content of the organophosphorous monomer in the copolymer has been observed.