

**О СИНТЕЗЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
ВИНИЛАЦЕТАТА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА  
С МЕТИЛОЛКРОТОНАМИДОМ**

*C. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева*

Поливинилацетат и получаемый из него поливиниловый спирт находят широкое применение в виде покрытий, пленок, материалов для изготовления труб, листов и т. д. Однако эти полимеры имеют недостатки, связанные с малой теплостойкостью и хладотекучестью поливинилацетата и водорасторимостью поливинилового спирта, ограничивающие область их применения. Для устранения этих недостатков пользуются различными методами, в частности сополимеризацией винилацетата с другими мономерами или модификацией свойств поливинилового спирта (например, путем ацетилирования альдегидами, ароматическими кетонами и т. д.), обработкой медными, борными, хромовыми соединениями, длизодианатами и др. Эти методы требуют повторной химической обработки полимера и в большинстве случаев связаны с поверхностными гетерогенными реакциями, не обеспечивающими необходимого изменения свойств полимера во всей его массе. Наши исследования показали, что можно придать необходимые свойства поливинилацетату и получаемому из него поливиниловому спирту, если ввести в цепь поливинилацетата путем радикальной сополимеризации некоторое количество звеньев метилолкрутонамида.

Метилолкрутонамид  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCONHCH}_2\text{OH}$  впервые был синтезирован авторами [1]. Молекула метилолкрутонамида содержит двойную связь и реакционноспособную N-метилольную группу. Метилолкрутонамид не способен к гомополимеризации (чем резко отличается от метилоламидов других ненасыщенных кислот, например акриловых), но может вступать в реакцию гетеросополимеризации (константа сополимеризации  $r_1 \approx 0$ ) с винилацетатом и другими сложными виниловыми эфирами по радикальному механизму, в присутствии типичных инициаторов полимеризации (перекись бензоила, перекись ацетилбензоила, перекись олеина, динитрил азоизомасляной кислоты и др.). Так как метилолкрутонамид хорошо растворяется в воде, реакцию сополимеризации нужно проводить в массе или в присутствии растворителей.

**Синтез сополимеров винилацетата и метилолкрутонамида.** Сополимер винилацетата и метилолкрутонамида получали в круглодонной трехгорной колбе с обратным холодильником, мешалкой и термометром. Реакцию проводили при различных молярных соотношениях взятых в реакцию компонентов в присутствии 0,2% перекиси бензоила при 68—70°. Метилолкрутонамид растворяли в винилацетате (т. кип. 72,6—72,8°) при перемешивании мешалкой с включенным обогревом; при 55—58° метилолкрутонамид полностью растворялся в винилацетате. После этого вносили перекись бензоила и поднимали температуру до 68—70°. Реакцию продолжали до получения вязкой массы, едва текучей при нагреве. После этого к ней добавляли метanol, нагретый до 60°, и растворяли образовавшийся сополимер при перемешивании с включенным обогревом (температуру сни-

жали с 70° до комнатной). Полученный сополимер винилацетата и метилолкрутонаамида осаждали выливанием раствора из капельной воронки в воду при энергичном перемешивании мешалкой; белые хлопья сополимера промывали водой и высушивали в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. В высшенном сополимере определяли содержание азота (микрометодом по Кельдалю), ацетатные группы (омылением 0,1 н. NaOH) и на основании данных анализа рассчитывали молярный состав сополимера. Данные о синтезе и анализе сополимеров винилацетата с метилолкрутонаамидом приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Сополимеризация винилацетата с метилолкрутонаамидом  
(97 мол. % винилацетата и 3 мол. % метилолкрутонаамида, температура 68—70°)

Инициатор	Количество инициатора, %	Продолжительность реакции, часы	Выход сополимера, % от взятого количества мономеров	Содержание, вес. % <sup>2</sup>		Состав сополимера, мол. %		Сумма метилолкрутонаамида и винилацетата, мол. %
				азот	ацетатные группы	метилолкрутонаамида	винилацетата	
Перекись бензоила	0,2	15,5	23,83	0,81	65,03	5,06	94,15	99,21
То же	0,2	15,0	26,02	1,04	65,39	6,52	94,02	100,54
»	0,2	14,5	23,11	0,96	64,65	6,01	93,31	99,32
»	0,2	2,5 <sup>1</sup>	28,40	0,86	64,68	5,37	93,71	99,08
»	0,2	14,5	28,83	0,78	64,38	4,87	95,33	100,20
Перекись ацетилбензоила	0,1	4,5	47,47	0,69	64,65	4,30	95,62	99,92

<sup>1</sup> Температура была повышена до 74°.

<sup>2</sup> Среднее из двух определений.

Из данных табл. 1 видно, что содержание азота в сополимерах, полученных в серии опытов при соотношении 97 мол. % винилацетата и 3 мол. % метилолкрутонаамида в присутствии перекиси бензоила, практически одинаково (в среднем 0,86%). Выход сополимера в принятых условиях опытов составляет 23—29%. При сополимеризации винилацетата с метилолкрутонаамидом и перекисью ацетилбензоила в качестве инициатора значительно увеличивается скорость сополимеризации и соответственно выход сополимера за тот же период. Состав сополимеров отличается от состава исходной смеси в сторону увеличения содержания метилолкрутонаамида.

Таблица 2

Сополимеризация винилацетата с метилолкрутонаамидом с отгонкой не вошедшего в реакцию винилацетата

Молярное соотношение винилацетат : метилолкрутонаамид	Инициатор	Количество инициатора, %	Продолжительность реакции, часы	Выход сополимера, % от взятого количества мономеров	Вязкость молярного раствора, сантимпузы
97 : 3	Перекись бензоила	0,2	9,0	37,05	—
97 : 3	Перекись ацетилбензоила	0,2	4,5	46,56	—
97 : 3	То же	0,2	4,5	46,77	—
97 : 3	»	0,1	8,0	41,40	47,86
97 : 3	»	0,1	6,0	44,40	—
98 : 2	»	0,1	8,5	40,76	64,37
98 : 2	»	0,1	6,5	34,34	51,60
99 : 1	»	0,1	8,0	40,85	60,20
99 : 1	»	0,1	8,75	43,20	—
99 : 1	»	0,1	9,5	52,04	60,83

Сополимеризацию исходных мономеров производили и по видоизмененной методике. Для этого вначале сополимеризацию винилацетата с метилолквасонамидом осуществляли, как обычно, до достижения такой вязкости смеси, когда мешалка с трудом перемещивает нагретую реакционную массу; затем в колбу добавляли нагретый до 60° метанол, а не вошедший в реакцию винилацетат отгоняли с метанолом при переключении обратного холодильника на прямой. Конец отгонки винилацетата контролировали по коэффициенту рефракции дистиллата. Считали, что реакционная масса не содержит винилацетата, когда коэффициент рефракции дистиллата равен коэффициенту рефракции чистого метанола. Для установления концентрации сополимера в растворе отбирали пробу реакционной массы в фарфоровую чашечку, выпаривали досуха и сухой остаток взвешивали. Результаты опытов приведены в табл. 2.

**Получение сополимеров винилового спирта и метилолквасонамида.** Сополимеры винилового спирта и метилолквасонамида получали щелочным алкоголизмом сополимера винилацетата и метилолквасонамида в абсолютном метиловом спирте в присутствии KOH в качестве катализатора. Алкоголиз проводили следующим образом: в круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником (закрытым хлоркальциевой трубкой) и капельной воронкой, вносили сополимер винилацетата и метилолквасонамида, заливали абсолютный метанол (из расчета получения раствора ~ 10%-ной концентрации) и растворяли, перемешивая при 30—32°.

После того как сополимер растворялся нацело, из капельной воронки по каплям, при размешивании, добавляли раствор KOH в абсолютном метаноле. Омыление по Прайсу с 0,4% KOH от теории в этом случае практически не идет, поэтому количество KOH было увеличено до 2,7—5% от теории. Через 30—40 мин. после прилиивания щелочи раствор начинал желатинироваться, образовывался гель, затем появлялась муть, гель разжижался, и сразу же начинал выпадать мелкий белый порошок сополимера винилового спирта и метилолквасонамида. Алкоголиз продолжался 4—5 часов. Осадок отфильтровывали, промывали абсолютным метанолом до нейтральной реакции и высушивали в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. В высшенном сополимере определяли содержание азота (по Кельдалю и полумикрометодом по Дюма), гидроксильных групп (методом фталирования в пиридине) и ацетатных групп. На основании результатов анализа вычисляли состав сополимера винилового спирта и метилолквасонамида (в мол. %). Аналогичным образом осущ-

Таблица 3  
Щелочной алкоголизм сополимера винилацетата и метилолквасонамида

Состав сополимера, мол. %		KOH, % от теории	Выход продукта омыления от веса сополимера	Содержание, вес. % <sup>1</sup>			Состав омыленного сополимера, мол. %			Общее количество, мол. %
винил- ациат	метилол- квасон- амида			азота	ОН	H <sub>3</sub>	метилол- квасон- амида	винил- ациата	вина- лико- вого спирта	
94,28	5,40	5	50,79	1,45	29,87	3,69	5,69	3,43	90,85	99,97
94,15	5,06	10	48,30	1,24	30,10	3,73	4,83	3,44	91,77	100,04
95,33	4,87	5	53,55	1,70	29,13	3,30	6,86	3,16	89,96	99,98
95,33	4,87	5	56,92	1,33	29,12	3,32	5,37	3,18	91,48	100,03
95,33	4,87	5	54,04	1,24	31,12	3,63	4,68	3,25	92,14	100,07
93,71	5,37	5	52,90	1,32	29,45	4,02	5,23	3,78	90,91	90,92
94,02	6,52	5	50,40	1,57	29,82	3,97	6,15	3,69	90,19	100,03
95,62	4,30	7,5	48,03	1,26	30,15	2,01	4,97	1,88	93,11	99,96

<sup>1</sup> Среднее из двух определений

ствляли алкоголиз сополимеров, полученных полимеризацией в метаноле без выделения сополимера из раствора. Результаты щелочного алкоголиза и анализ полученных сополимеров винилового спирта и метилолкрутонаамида приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 4  
Щелочный алкоголиз сополимера винилацетата с метилолкрутонаамидом<sup>1</sup>

Содержание ме- тилолкруто- наамида в исходной смеси, мол. %	CH <sub>3</sub> ONa, % от теории	Выход омылен- ного сополимера, % от взятого количества сопо- лимера	Содержание, вес. % <sup>2</sup>			Состав омыленного сополимера, мол. %			Общее количе- ство, мол. %
			азота	ОН	ОСОСН <sub>2</sub>	метилол- крутона- амида	ви- нило- вого спирта	ви- нила- цетата	
3	5	50,53	1,44	31,74	4,51	5,29	90,78	3,93	100,0
3	5	47,51	1,33	28,87	3,90	5,38	90,85	3,74	99,97
3	5	48,28	1,17	29,62	3,72	4,63	91,90	3,49	100,02
3	5	43,90	1,06	29,32	5,58	4,16	90,68	5,19	100,03
3	5	47,08	1,30	29,96	4,74	5,03	90,61	4,35	99,99
3	7,5	43,86	1,34	28,76	1,92	5,54	92,58	1,88	100,0
2	7,5	42,51	0,77	31,71	1,93	2,90	95,42	1,72	100,04
2	5	53,92	0,86	30,36	3,43	3,25	93,60	3,15	100,0
1	7,5	45,78	0,53	31,65	2,21	1,99	96,06	1,97	100,02
1	5	42,82	0,67	30,76	2,66	2,58	94,98	2,43	99,99
1	5	55,22	0,56	30,53	3,44	2,15	94,71	3,14	100,0

<sup>1</sup> Получен после отгонки не вошедшего в реакцию винилацетата

<sup>2</sup> Среднее из двух определений.

Из данных табл. 3 видно, что в омыленном сополимере содержится от 1,9 до 3,8 мол. % остаточных ацетатных групп, от 90 до 92 мол. % винилового спирта и что при алкоголизе сополимера содержание звеньев метилолкрутонаамида не изменяется (в омыленном сополимере оно составляет от 4,7 до 6,9 мол. %, что близко соответствует содержанию в неомыленном сополимере).

При второй методике сополимеризации значительно сокращается общее время получения омыленных сополимеров, так как в процессе их получения отсутствуют операции осаждения сополимера винилацетата и метилолкрутонаамида в воду, сушки полученного сополимера и повторного растворения твердого сополимера для алкоголиза.

**Свойства сополимеров винилацетата и винилового спирта с метилолкрутонаамидом.** Для характеристики полученных сополимеров винилацетата и метилолкрутонаамида и сополимеров винилового спирта и метилолкрутонаамида были определены их растворимость, механические и термореактивные свойства. Сополимеры винилацетата и метилолкрутонаамида растворяются в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, бензole. Сополимеры винилового спирта и метилолкрутонаамида растворяются в воде.

Механические свойства полученных сополимеров определяли на пленках, полученных путем отливки из водного раствора для сополимеров с виниловым спиртом, или из спиртового — для сополимеров с винилацетатом. Одновременно испытывали пленки из поливинилацетата (полученного при полимеризации в аналогичных условиях с 0,2% перекиси бензоила) и поливинилового спирта (табл. 5).

**Термореактивные свойства сополимеров с метилолкрутонаамидом.** При изучении реакций между молекулами метилолкрутонаамида авторами было установлено ранее [2], что N-метилольные группы реагируют друг с другом с образованием простой эфирной или метиленовой связи, в зависимости от условий реакции (с выделением из двух молекул метилолкрутонаамида одной молекулы воды или одной

молекулы воды и формальдегида). Аналогичные реакции протекают и в том случае, когда звенья метилолкротонамида находятся в цепи сополимера с винилацетатом или виниловым спиртом. Последнее обстоятельство было доказано, в частности, нагреванием растворов сополимера винил-ацетата и метилолкротонамида в толуоле. При отгонке последнего из рас-

Таблица 5

## Механические свойства пленок

Пленка из	Разрывная прочность, $\text{kG}/\text{cm}^2$	Относительное удлинение при разрыве, %
поливинилацетата	66—69	530
поливинилового спирта	750	25
сополимера винил-ацетата (97 мол. %) с метилолкротонамидом (3 мол. %)	282	340
сополимера винилового спирта с метилолкротонамидом (3 мол. %)	1050	10

взята пленка сополимера с разрывной прочностью  $1050 \text{ kG}/\text{cm}^2$ . Пленку в виде полосок размером  $10 \times 20 \text{ mm}$  и толщиной  $0,1 \text{ mm}$  выдерживали в термостате при  $100 \pm 0,1^\circ$ . Через каждый час брали два образца пленки и испытывали их растворимость в воде. После нагревания в течение 10 час. пленка растворялась в воде. Затем температура была повышена до  $120 \pm 0,1^\circ$ . Через час после выдерживания при  $120^\circ$  пленка растворялась в холодной воде; через два часа пленка не растворялась в холодной, но частично растворялась в горячей. Через три часа она полностью теряла растворимость как в холодной, так и в горячей воде и выдерживала 5-часовое кипячение без изменения формы. При  $140^\circ$  пленка теряет растворимость в кипящей воде через 20 минут. Пленка из поливинилового спирта, обработанная в аналогичных условиях, сохраняла полную растворимость в воде. Разрывная прочность пленки сополимера винилового спирта и метилолкротонамида после термической обработки увеличилась с 1050 до  $1125 \text{ kG}/\text{cm}^2$ , а относительное удлинение при разрыве не изменилось (10%).

## Выводы

1. Получены путем радикальной сополимеризации неизвестные ранее сополимеры винилацетата и метилолкротонамида и охарактеризованы некоторые их свойства.
2. Омылением этих сополимеров получены сополимеры винилового спирта и метилолкротонамида.
3. Полученные сополимеры винилацетата и винилового спирта с метилолкротонамидом обладают свойством термореактивности и при нагревании образуют неплавкие и нерастворимые полимеры спитой структуры.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 VII 1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, К. С. Подгорская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 91.
2. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, К. С. Подгорская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 888.

**ON THE SYNTHESIS OF THERMOREACTIVE COPOLYMERS  
OF METHYLOLCROTONAMIDE AND VINYL ALCOHOL OR VINYL ACETATE**

*S. N. Ushakov, E. M. Lavrent'eva*

**S u m m a r y**

Vinyl acetate-methylolcrotonamide copolymers were synthesized by copolymerization of different proportions of the monomer mixtures both in block and in methyl alcohol solution in the presence of benzoyl or acetylbenzoyl peroxides. The copolymers were transformed to vinyl alcohol-methylcrotonamide copolymers by methanolysis in the presence of KOH (2.7—5% theoretical). Both types of copolymers possess thermoreactive properties and pass over to the non-melting and insoluble state on heating, an increase taking place in the time-tensile strength value. Formation of tri-dimensional polymers during thermal treatment is due to reaction between the *N*-methylol groups of adjacent macromolecular chains with the formation of ether or methylene linkages, depending upon the conditions of the treatment.