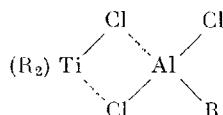


## НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

А. В. Богданова

Изучение полимеризации и сополимеризации простых виниловых эфиров [1—4] привело к возможности получения из них полимеров и сополимеров, обладающих ценными практическими качествами. Известно, что в зависимости от условий полимеризации можно получать полимеры, обладающие различными физическими свойствами. На примере винилизобутилового эфира Шилдкнхт [5,6] показал, что различие физических свойств полимеров зависит не только от степени полимеризации или длины цепи, а является результатом различия структуры полимерных цепей и что улучшение механических свойств полимеров связано с степенью их кристалличности, возникающей вследствие стерической ориентировки мономерных молекул.

Известные в настоящее время полимеры простых виниловых эфиров по своей структуре являются аморфными веществами и получаются при температурах выше 0°. Полимер винилизобутилового эфира, обладающий значительной степенью кристалличности, впервые получил Шилдкнхт [5] медленной полимеризацией при низкой температуре в присутствии  $\text{BF}_3$ . Интересно, что это было первым известным в литературе примером стереоспецифической полимеризации виниловых мономеров вообще. В 1958 г. японские исследователи [7], изучая активаторы полимеризации винилметилового эфира под влиянием эфирата  $\text{BF}_3$  при низких температурах, нашли, что в этом случае кристаллические полимеры могут быть получены только в присутствии  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Они показали также, что гомогенность или гетерогенность среды не влияет на свойства полученных изотактических полимеров. Указания на возможность получения кристаллических полимеров простых виниловых эфиров под влиянием катализаторов Циглера имеются в кратком сообщении Лаль [8]. Более обстоятельно стереоспецифическая полимеризация винилизобутилового эфира описана Натта и сотр. [9]. Кристаллическая структура поливинилизобутилового эфира авторами была доказана рентгенографическими исследованиями. Было установлено также, что поливинилизобутиловый эфир в кристаллическом состоянии является изотактическим, т. е. все асимметрические атомы углерода в его молекуле имеют одинаковую стерическую конфигурацию. Сравнивая эту полимеризацию с полимеризацией  $\alpha$ -олефинов, авторы нашли, что для получения стереоспецифических поливиниловых эфиров необязательно присутствие твердой фазы, как в случае  $\alpha$ -олефинов. Для изотактической полимеризации Натта и сотр. применяли катализаторы типа катализаторов Циглера, которые они называли «модифицированными катализаторами Фриделя — Крафтса». Эти катализаторы представляют собой растворимые биметаллические комплексы из солей  $\text{Ti}$  и алкилированного  $\text{AlCl}_3$  общей формулы:



Стереоспецифическое направление реакции авторы приписывают координационному ассоциированию молекул мономера на катализаторе, т. е. ориентирующему влиянию каталитического комплекса. Вышеупомянутые катализаторы являются катализаторами слабой катионной активности благодаря наличию у Al алкильных групп, снижающих кислую природу комплекса. Как было показано авторами,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  не вызывает полимеризации простых виниловых эфиров, в то время как действие  $\text{TiCl}_4$  приводит к быстрой полимеризации и образованию полностью аморфного полимера. Принимая во внимание изложенное выше, мы поставили перед собой задачу выяснения возможности получения указанным способом различных полимеров простых виниловых эфиров, обладающих иными, более ценными физическими свойствами, чем у известных в настоящее время, и расширить таким образом область их применения. Для этого мы подвергли полимеризации разнообразные простые виниловые эфиры в присутствии катализаторов, состоящих из  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{TiCl}_4$ , при низких

Таблица 1  
Свойства позимеров простых виниловых эфиров

Виниловый эфир	Молярное отношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_4$ или название полимера	Выход полимера, %	Вид полимера	Содержание фракции, не растворимой в кипящем ацетоне, %	Вязкость 1%-ного раствора в бензоле	Temperatura, °C	
						размягчения	текучести
<i>n</i> -Бутиловый	«Печебный бальзам Шостаковского»	—	Вязкая жидкость	—	0,7381	—	—
	«Винилол» 1,2	52	То же Мазеподобный	—	0,9101 1,163	—	—
Изобутиловый	0,8	68,3	Каучукоподобный	15	1,241	—	—
	0,8	68,3	То же	Фракция, растворимая в кипящем ацетоне	0,7889	—	—
Изопропиленовый	1,2	76	» »	10	1,394	—	—
	1,2	46,3	» »	—	1,280	—	—
Циклогексиленовый	Получен в присутствии $\text{BF}_3$	85	Твердый	0	0,7994	25	65
$\beta$ -Декалиловый	0,8	73,4	То же	90	0,9926	50	132
	1,2	23	» »	85	1,091	50	115
$\beta$ -Декалиловый	1,2	71	Каучукоподобный	93	1,783	30	94
	Получен в присутствии динитрила азотизомасляной кислоты	22,3	Твердый	—	0,6723	—	—
	Получен в присутствии $\text{BF}_3$	90,0	То же	—	0,452	62	102
	0,8	77,5	» »	—	0,8247	75	132
	1,2	13	» »	—	0,8865	—	—

температурах в толуоле. Во всех случаях полимеризация молекулярное отношение мономер :  $TiCl_4$  сохранялось равным 100.

В этих условиях была проведена полимеризация винил-*n*-бутилового, винилизобутилового, винилизопропилового, винилциклогексилового и винил- $\beta$ -декалилового эфиров. Выделенные и очищенные полимеры были охарактеризованы по вязкости, растворимости, температуре размягчения, текучести и термомеханическими кривыми (табл. 1 и 2 и рисунок). Для

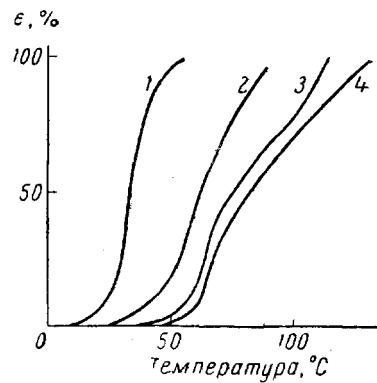
Таблица 2

**Растворимость полимеров винилциклогексилового эфира, полученных в разных условиях**

Растворитель	Условия полимеризации		
	при комнатной температуре в присутствии $BF_3$		в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_4$ , при $-76^\circ$
	сразу	через сутки	
Серный эфир	+	—	Набухает
Циклогексанол	+	+	—
Петролейный эфир	+	—	Набухает
Диоксан	+	—	То же
<i>n</i> -Гептан	+	—	»
Дихлорэтан	+	—	—
Ацетон (кипящий)	+	—	—
Хлороформ	+	—	+, растворимый
Толуол	+	—	—
Уксусная кислота	—	Набухает	—
Амилацетат	—	То же	—
Изобутиловый спирт	—	—	—

Приложение. + растворим, — нерастворим.

сравнения свойств были получены некоторые полимеры в присутствии  $BF_3$  и динитрила азоизомасляной кислоты, а также взяты полимеры промышленных марок «Лечебный бальзам Шостаковского» и «Винипол». Эти полимеры перед исследованием подвергли такой же очистке, как и остальные. Сравнение свойств выделенных полимеров со свойствами описанных ранее [2—4] полимеров, полученных под влиянием  $BF_3$  и  $FeCl_3$  при температурах выше  $0^\circ$ , показывает значительное различие между ними. В отличие от полимеров, полученных в присутствии  $BF_3$  или  $FeCl_3$ , выделенные полимеры не растворяются при комнатной температуре в эфире, циклогексаноле, петролейном эфире, диоксане, *n*-гептане, дихлорэтане и кипящем ацетоне. Они с трудом растворимы в хлороформе или толуоле и обладают более высокой вязкостью. Полимеры, полученные под влиянием катализаторов, приготовленных при разных соотношениях  $Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_4$ , также различаются между собой. Полимеры, полученные при соотношении, равном 1,2, обладают большей вязкостью и меньшей растворимостью по сравнению с полимерами, полученными при соотношении, равном 0,8. Исследование полимеров винилциклогексило-



Термомеханические свойства полимеров винилциклогексилового эфира

1 — получен в присутствии  $BF_3$ ; 2, 3,

4 — в присутствии  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$

вого эфира термомеханическим методом [10]<sup>1</sup> показало, что новые полимеры имеют более высокую температуру размягчения и текучести, а также хорошо развитую область высокоцластического состояния, достигающую 82°, вместо 30°, у обычных полимеров простых виниловых эфиров (см. рисунок).

**Исходные продукты.** Простые виниловые эфиры, полученные по методу Фаворского—Шостаковского, очищали и абсолютизировали обычным способом [1]. Свежеперегнанные триэтилалюминий и четыреххлористый титан растворяли в абсолютизированном *n*-гептане в атмосфере тщательно очищенного и сухого азота и применяли в виде 1,5—2%-ных растворов для триэтилалюминия и 3—4%-ных для четыреххлористого титана. Для горячей экстракции применяли чистый и сухой ацетон.

**Полимеризация простых виниловых эфиров в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{TiCl}_4$ .** Полимеризацию проводили в приборе, состоящем из четырехгорной круглодонной колбы, снабженной термометром, мешалкой, обратным холодильником, газопроводной трубкой, доходящей до дна, и специальной капельной воронкой. Перед опытом прибор тщательно промывали очищенным и сухим азотом, затем в него помещали 25 мл абсолютизированного толуола, который также насыщали азотом. К толуолу прибавляли 0,212 г (1,25 миллимоля)  $\text{TiCl}_4$  в 6 мл *n*-гептана и рассчитанное количество  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  в виде 1,6%-ного раствора в *n*-гептане. При перемешивании в токе азота раствор катализатора нагревали и выдерживали при 70° в течение 10 мин. и затем содержимое колбы охлаждали до —75— —78° смесью сухого льда и метанола. При этой температуре по каплям прибавляли 0,125 моля охлажденного до —75° винилового эфира в течение 2—2,5 час. После этого перемешивание продолжали еще в течение такого же промежутка времени при той же температуре. Для прекращения полимеризации прибавляли 5 мл сухого насыщенного азотом метанола и температуру реакционной массы доводили до комнатной. Полученный раствор полимера выливали в 300 мл метанола и еще раз переосаждали из отфильтрованного 5%-ного бензольного раствора метанолом. Высаженный полимер высушивали при 60° и 3 мм до постоянного веса.

Горячую экстракцию полимеров простых виниловых эфиров проводили в экстракторе, обеспечивающем извлечение растворимых в кипящем ацетоне фракций, в токе сухого азота; экстракция продолжалась 36—40 час. Обычно последние порции экстракта при испарении ацетона не оставляли пленки на дне стеклянной чашки. После экстрагирования полимер высушивали. Была определена вязкость 1%-ных бензольных растворов полученных полимеров при 20°. Характеристика полимеров приведена в табл. 1 и 2 и на рисунке.

### Выводы

1. Проведена полимеризация винил-*n*-бутилового, винилизобутилового, винилизопропилового, винилциклогексилового и винил- $\beta$ -декалилового эфиров в присутствии катализаторов, приготовленных из  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  при —75— —78° в толуоле.

2. Выделенные полимеры охарактеризованы по вязкости, растворимости и термомеханическим кривым.

3. Сравнительная оценка свойств выделенных полимеров показала, что по сравнению с полимерами простых виниловых эфиров, известными в настоящее время, они обладают более высокими физическими и механическими показателями, что, по-видимому, связано с регулярным строением их.

<sup>1</sup> Термомеханические кривые сняты в лаборатории физики полимеров ИНЭОС, за что автор приносит ее сотрудникам глубокую благодарность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры. Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 234—256.
2. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 911, 919.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Ж. общ. химии, 25, 1550, 1955.
4. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. К. Красильников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 387; 1958, 990.
5. C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lombert, A. O. Zoss, Industr. and Engng Chem., 40, 2104, 1948.
6. C. E. Schildknecht, S. T. Gross, A. O. Zoss, Industr. and Engng Chem., 41, 1998, 1949.
7. S. Okamura, T. Higashimura, H. Yamamoto, J. Polymer Sci., 33, 510, 1958.
8. J. Lal, J. Polymer Sci., 31, 179, 1958.
9. G. Natta, G. Dall'asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Cesca, Angew. Chem., 71, 205, 1959.
10. Б. Л. Цейтлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводская лаборатория, 1958, №3, 352.

## NEW VINYL ETHER POLYMERS

*A. V. Bogdanova*

## Summary

The polymerization of vinyl-n-butyl, vinyl iso-butyl, vinyl isopropyl, vinyl cyclohexyl and vinyl  $\beta$ -decalyl ethers in the presence of catalysts prepared from  $TiCl_4$  and  $Al(C_2H_5)_3$  has been carried out in toluene solution at  $-75$  —  $-78^\circ$ . The isolated polymers have been characterized by their viscosities, solubilities and thermomechanical curves.

A comparative evaluation of the properties of the polymers showed that they differ from the vinyl ethers known up to the present time, apparently because of the regularity of their structure.