

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

## СОЕДИНЕНИЯ

1961

№ 3

## КАРБОЦЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

## XXX. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛСУЛЬФОФТОРИДА

*Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Л. З. Соборовский,  
Б. М. Гладиштейн*

Сополимеризация винилсульфофторида изучена очень мало. В патентной литературе имеется указание, что винилсульфофторид сополимеризуется с акрилонитрилом, образуя пластичные стабильные продукты [1]. В настоящей работе мы попытались получить сополимеры винилсульфофторида с некоторыми ненасыщенными соединениями и исследовать их свойства. Необходимый для проведения работы винилсульфофторид был получен из  $\beta$ -хлорэтилсульфофторида по описанной ранее методике [2].

Попытки полимеризации винилсульфофторида в присутствии инициаторов радикального типа (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты) и катализаторов ионного типа (четыреххлористый титан) не увенчались успехом. В то же время было найдено, что винилсульфофторид вступает в сополимеризацию с другими ненасыщенными соединениями, например: стиролом, винилацетатом и метилметакрилатом; было также подтверждено образование сополимеров при сополимеризации винилсульфофторида с акрилонитрилом.

Сополимеризацию винилсульфофторида с другими мономерами проводили в блоке в запаянных ампулах при  $50^\circ$  в атмосфере азота и в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты; продолжительность сополимеризации была равна 25 час. Во всех случаях были взяты эквимолекулярные соотношения мономеров. Образовавшийся сополимер растворяли в соответствующем растворителе (этилацетате, ацетоне, диметилформамиде) и осаждали метанолом. Сополимер отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при  $50^\circ$  до постоянного веса. В сополимерах было определено содержание фтора и на основании результатов анализа был вычислен состав сополимеров. Были сняты термомеханические кривые для полученных сополимеров [3] и на основании этих кривых определены температуры размягчения. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сополимеризация винилсульфофторида  $[M_1]$  с другими мономерами  $[M_2]$ 

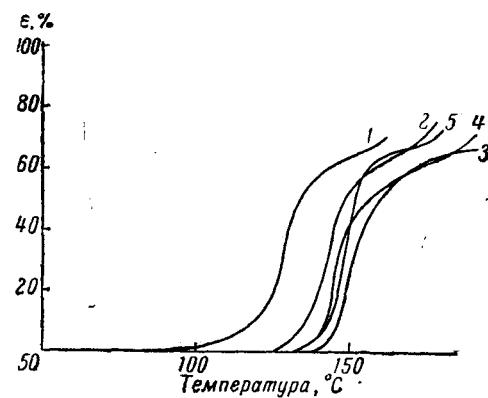
$M_2$	Выход переосажденного сополимера, вес. %	Удельная вязкость 1 %-ного раствора при $20^\circ$ (растворитель)	Содержание фтора в сополимере (среднее), %	Молярное соотношение $M_1 : M_2$ в сополимере	Температура размягчения, $^\circ\text{C}$
Стирол	72	1,83 (этилацетат)	7,10	2 : 3	135
Винилацетат	60	0,4 (ацетон)	8,67	4 : 5	110
Акрилонитрил	44	1,03 (диметилформамид)	4,51	1 : 6	110
Метилметакрилат	56	0,25 (ацетон)	3,72	1 : 4	115

Из табл. 1 видно, что во всех случаях содержание винилсульфоформида в сополимерах меньше его содержания в исходной смеси мономеров. Все полученные сополимеры имеют температуру размягчения выше 100°. Определенный интерес представляет сополимер винилсульфоформида со стиролом — он образуется с хорошим выходом, его температура размягчения выше температуры размягчения полистирола, и он обладает пониженной горючестью.

Нами была проведена сополимеризация винилсульфоформида со стиролом в блоке при различных соотношениях исходных мономеров. Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота при 50° в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты; продолжительность сополимеризации была равна 49 час. Сополимеры очищали, как указано выше. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания винилсульфоформида в исходной смеси мономеров выход сополимера уменьшается, а молекулярный вес сополимера возрастает. Из этой же таблицы видно, что если исходная смесь мономеров содержит винилсульфоформида 30 мол. % и меньше, то сополимер содержит винилсульфоформида больше, чем его содержалось в исходной смеси мономеров.

При более высоком содержании винилсульфоформида в исходной смеси (40 мол. % и выше) сополимер содержит винилсульфоформида меньше, чем его было в исходной смеси мономеров. Это указывает на то, что при сополимеризации винилсульфоформида и стирола может быть получен сополимер азеотропного состава; при высоких степенях превращения сополимер азеотропного состава образуется при содержании винилсульфоформида в исходной смеси мономеров, равном ~32 мол. %.



Термомеханические свойства сополимеров винилсульфоформида со стиролом при молярном соотношении винилсульфоформида : стирол в сополимере:

1 — 1 : 6; 2 — 3 : 8; 3 — 5 : 11; 4 — 3 : 5;  
5 — 2 : 3

Таблица 2  
Сополимеризация винилсульфоформида ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ )

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Выход сополимера, %	Удельная вязкость 1 %-ного раствора в этилацетате при 20°	Мол. вес сополимера (осмотрический метод)	Содержание фтора в сополимере, %	Молярное соотношение $M_1 : M_2$ в сополимере	Температура размягчения, °C
$M_1$	$M_2$						
10	90	90	0,80	—	2,71 2,50	1 : 6	121
20	80	92	0,88	698 000	4,74 5,00	3 : 8	135
30	70	89	0,93	—	5,62 5,50	5 : 11	145
40	60	87	0,90	—	6,83 6,48	3 : 5	140
50	50	83	0,92	1 160 000	7,28 6,81	2 : 3	142

Термомеханические свойства сополимеров винилсульфторида со стиролом представлены на рисунке; они были определены по методике, описанной Цетлиным и др. [3].

Эмульсионной сополимеризацией смеси эквимолекулярных количеств винилсульфторида и стирола в присутствии персульфата аммония в течение 7 час. был получен сополимер с выходом 69%. Содержание фтора в этом сополимере было равно 6,85%.

Авторы приносят свою благодарность Г. Л. Слонимскому и его сотрудникам за определение термомеханических свойств и С. А. Павловой за определение молекулярных весов полученных сополимеров.

### Выводы

1. Показано, что винилсульфторид сополимеризуется со стиролом, винилацетатом, метилметакрилатом и акрилонитрилом по радикальному механизму.

2. Изучена сополимеризация винилсульфторида со стиролом.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 IX 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2653973 (1953); Chem. Abstrs., 48, 8813, 1954.
2. Л. З. Соборовский, Б. М. Гладштейн, В. Н. Чернецкий,  
М. И. Киселева, Ж. общ. химии, 28, 1870, 1958.
3. Б. Л. Цетлин и др., Заводск. лабор., 22, 352, 1956.

### CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXX. COPOLYMERIZATION OF VINYLSULFOFLUORIDE

E. F. Rodionova, H. S. Kolesnikov, L. Z. Soborovskii, B. M. Gladshstein

#### S u m m a r y

Vinylsulfofluoride has been shown to block copolymerize with styrene, methylmethacrylate, vinyl acetate and acrylonitrile in the presence of azobisisobutyronitrile. The copolymerization of vinylsulfofluoride with styrene has been investigated and the effect has been shown of the initial monomer mixture on the composition and properties of the copolymers.