

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

**I. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ
ЭФИРОВ ГАЛОИДОФЕНОЛОВ**

***А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, Г. В. Дмитриева,
Л. Я. Царик***

Полимеризации виниловых эфиров ароматического ряда посвящено сравнительно небольшое число исследований [1—6]. Во всех указанных работах отмечается большая склонность винилариловых эфиров к катионной полимеризации и значительно меньшая способность к свободнорадикальной. Вместе с тем указывается, что они довольно легко вступают в реакцию сополимеризации, например, с метилметакрилатом [7], инициируемую динитрилом азоизомасляной кислоты.

Полимеризация виниловых эфиров галоидофенолов в литературе не описана; исключением является сообщение о сополимеризации винилового

эфира 4-хлорфенола с метилметакрилатом и акрилонитрилом [8]. Стремясь получить новые данные о полимеризации винилариловых эфиров и изучить свойства малоизвестной группы мономеров (виниловых эфиров галоидофенолов), мы предприняли данное исследование.

Объектами исследования служили виниловые эфиры 4-фтор-, 4-бром-, 4-хлор-, 2,4-дихлор- и пентахлорфенолов. Синтез виниловых эфиров хлорфенолов в лабораторных условиях осуществляли по методу Фаворского —

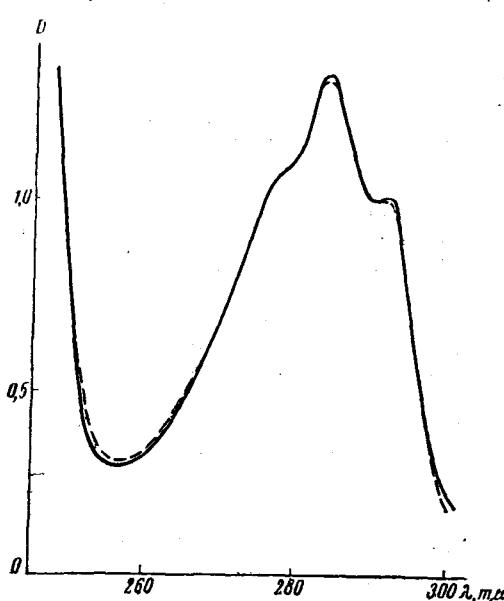


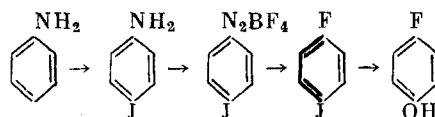
Рис. 1. УФ-спектры винилового эфира 2,4-дихлорфенола

Сплошная кривая — индивидуального, пунктир — полученного на укрупненной установке (растворитель — изооктан, $c = 0,02\%$)

Шостаковского, как было описано нами ранее [9]. Наиболее доступный из указанных мономеров — виниловый эфир 2,4-дихлорфенола — был получен в количестве 28 кг на укрупненной проточной установке винилирования. Исходный 2,4-дихлорфенол с примесьюmonoхлорфенолов (главным образом *n*-изомера) получали хлорированием фенола на установке производительностью 30 кг хлорфенолов в сутки. Виниловый эфир 2,4-дихлорфенола, выделенный при разгонке на колонке, оказался вполне

идентичным веществу, синтезированному из чистого 2,4-дихлорфенола. Это было подтверждено и УФ-спектрами¹ (рис. 1).

Виниловые эфиры 4-фтор- и 4-бромфенолов были получены в автоклаве взаимодействием соответствующих фенолов с ацетиленом в присутствии едкого кали. Эти синтезы в литературе не описаны. Исходный 4-фторфенол был получен нами с хорошим выходом по схеме:



Отдельные стадии этого синтеза описаны в литературе [10]; этот путь синтеза нам представляется более удобным и доступным по сравнению с получением 4-фторфенола из анизидина [11].

Полимеризация указанных виниловых эфиров изучалась нами как по ионному (в присутствии эфирата трехфтористого бора), так и по свободнорадикальному (в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты) механизмам. С целью получения смол с пониженной горючестью весьма перспективным является изучение реакции сополимеризации различных ненасыщенных соединений с виниловыми эфирами хлор- и фторфенолов. Нами была проведена сополимеризация виниловых эфиров хлорфенолов с метилметакрилатом и стиролом.

Обсуждение результатов

Ионная полимеризация. На примере винилового эфира 2,4-дихлорфенола изучали зависимость выхода полимеров от концентрации катализатора, продолжительности реакции и температуры. Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации катализатора общий выход полимера

Таблица 1

Зависимость выхода поливинил-2,4-дихлорфенилового эфира от концентрации катализатора

(Продолжительность реакции — 96 час., температура — 0°)

Концентрация катализатора, вес. %	Выход полимера, вес. %		
	фракция, нерастворимая в метаноле	фракция, растворимая в метаноле	общий выход полимера
0,05	—	3,5	3,5
0,12	—	9,0	9,0
0,20	—	13,4	13,4
0,40	2,4	16,0	18,4
0,60	46,0	10,0	56,0
0,80	27,6	36,8	64,4
1,0	31,6	39,0	70,6

Таблица 2

Зависимость выхода поливинил-2,4-дихлорфенилового эфира от температуры

Время реакции	Температура реакции, °С	Выход полимера, осажденного метанолом, вес. %
24 час.	— 9	22,4
24 »	0	28,6
96 »	-21	15,8
96 »	0	46,0
{ 3 суток	-10	35,2
{ 10 суток	10	

(фракция, растворимая в метаноле + фракция, нерастворимая в метаноле) возрастает, причем увеличение общего выхода полимера происходит в основном за счет роста фракции, растворимой в метаноле. Наилучший выход нерастворимой в метаноле фракции (46%) наблюдался в присутствии 0,6% катализатора и поэтому в дальнейшем большую часть опытов проводили при этой концентрации катализатора. Следует отметить также, что полимеризация винилового эфира 2,4-дихлорфенола требует применения большей концентрации катализатора, чем полимеризация обычных винилариловых эфиров. Так, например, в сравнимых условиях в присутствии 0,2% эфирата BF_3 винилфениловый эфир заполимеризовался на 80%, в то время как виниловый эфир 2,4-дихлорфенола — на 13,5%.

¹ Спектры сняты Ю. Л. Фроловым.

Результаты изучения зависимости выхода полимера от продолжительности реакции представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, выход полимера наиболее быстро возрастает в первые 25 час.; далее кривая выхода 1 становится более пологой, причем если в первые 10 час. более резко возрастает выход низкомолекулярной фракции 3, то в дальнейшем происходит увеличение выхода фракции, нерастворимой в метаноле (2), за счет снижения выхода низкомолекулярных продуктов реакции.

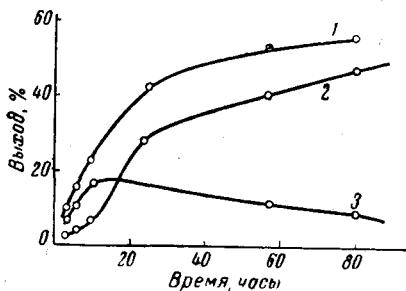


Рис. 2. Зависимость выхода полимера винилового эфира 2,4-дихлорфенола от продолжительности реакции:

1 — общий выход полимера; 2 — фракция, нерастворимая в метаноле; 3 — фракция, растворимая в метаноле (температура 0°, 0,6 вес. % эфирата BF_3)

В табл. 2 приведены данные о влиянии температуры на выход полимера при полимеризации в присутствии 0,6 вес. % эфирата BF_3 .

При температурах, указанных в табл. 2, реакция протекает гладко без изменения цвета реакционной массы. Но если проводить полимеризацию при температуре ~70—90°, то начинается бурный экзотермический процесс, сопровождающийся появлением фиолетовой или зеленой окраски и образованием хлорфенола. Видимо, в этих условиях происходит катализитический распад винилового эфира. Образовавшийся хлорфенол обрывает полимеризацию, и в результате образуются небольшие количества низкомолекулярных полимеров, часто являющихся вязкими жидкостями. Отсутствие перемешивания в момент внесения катализатора при комнатной температуре приводит к очень бурной локальной полимеризации, также сопровождающейся образованием хлорфенола.

На примере различных виниловых эфиров нами изучалась зависимость реакционной способности от строения. При этом оказалось, что в ряду виниловых эфиров хлорфенолов (табл. 3) с накоплением числа атомов хлора реакционная способность в катионной полимеризации уменьшается.

Таблица 3
Сравнительный выход полимеров виниловых эфиров
хлорфенолов
(Температура 0°, продолжительность реакции 25 суток)

Виниловый эфир	Количество мономеров		Количество катализатора, вес. %	Выход полимера, %	Характеристика полимера
	г	моли			
4-хлорфенола	3	0,018	0,05	31,1	Пластичный, $M = 723$ (криоскопия)
2,4-дихлорфенола	3	0,015	0,05	3,5	Твердый, т. пл. 47—54°
пентахлорфенола	3	0,010	0,30		Не образовался ¹

¹ Опыт проводили в серном эфире.

В случае винилового эфира пентахлорфенола сказываются, вероятно, и стерические факторы. В связи с этим необходимо изучать реакции сополимеризации данного эфира. Из литературы известно, что его сернистый аналог — виниловый эфир пентахлортиофенола — вступает в реакцию сополимеризации с метилметакрилатом [12].

Сравнение реакционной способности *n*-галоидзамещенных виниловых эфиров показало (табл. 4), что наибольшей склонностью к полимеризации под влиянием эфирата BF_3 обладает виниловый эфир 4-бромфенола, а наименьшей — эфир 4-фторфенола.

Таблица 4
Сравнительная полимеризация виниловых эфиров 4-фтор-, 4-хлор-
и 4-бромфенолов
(Температура 0°, продолжительность реакции — 9 суток)

Виниловый эфир	Количество, моли		Выход полимера, высаженного метанолом, %	Характеристика полимера
	мономе-ра	катализа-тора		
4-фторфенола	0,05	0,005	37,5 ¹	Вязкая смола, $M = 480^2$
4-хлорфенола	0,05	0,005	49,4	Твердый желтый, $M = 720$
4-бромфенола	0,05	0,005	54,1	То же, $M = 1065$

¹ Полимер не осадился метанолом; выделен отгонкой метанола и отдувкой мономера с паром.

² Мол. вес определяли криоскопически (в бензole).

Таким образом, реакционная способность виниловых эфиров *n*-замещенных фенолов падает с увеличением электрофильтности заместителя (галоида).

Полимеры, полученные во всех опытах, приведенных в таблицах, осажденные метанолом и высушенные в вакууме, являются твердыми, стекловидными бесцветными или светло-желтого цвета продуктами. Температуры плавления (определенные в капиллярах) лежат в интервале 60—80°, и лишь дважды переосажденные полимеры винилового эфира 2,4-дихлорфенола, полученные при —9° и —21°, плавились при более высокой температуре (100—110°). Молекулярные веса описанных полимеров, найденные по Раству и криоскопически, не превышают 1500. Растворимые в метаноле фракции имеют мол. вес 400—500.

Таблица 5
Зависимость выхода полимеров от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты
(Температура 90°, продолжительность 25 час.)

Виниловый эфир	Концентрация инициатора, вес. %		
	0,5	1,0	4
4-хлорфенола	3,0	6,0	14,7
2,4-дихлорфенола	2,7	6,0	15,0

Таблица 6
Сополимеризация винилового эфира 2,4-дихлорфенола с метилметакрилатом
(Температура 60°, продолжительность 20 час.
динитрил азоизомасляной кислоты — 1 вес. %)

Виниловый эфир	Соотношение мономеров		Выход сополимера, вес. %	Содержание в сополимере, вес. %	
	ММА	эфира		хлора	винилового эфира
4-хлорфенола	90	10	95	1,56	4,21
	80	20	79	1,80	4,86
	70	30	67	2,85	7,70
	60	40	63	3,76	10,10
	50	50	52	8,40	22,70

Полимеры виниловых эфиров хлорфенолов растворимы в бензоле, серном эфире, ацетоне, этил- и бутилацетате, ксилоле, скрипидаре, диоксане, дихлорэтане; частично — в бензине и петролейном эфире и нерастворимы в метаноле и этаноле.

Радикальная полимеризация. Изучение радикальной полимеризации виниловых эфиров 4-хлор- и 2,4-дихлорфенолов в присут-

ствии динитрила азоизомасляной кислоты позволило получить соответствующие полимеры, но с меньшими, чем при ионной полимеризации, выходами.

Как следует из табл. 5, увеличение концентрации инициатора приводит к увеличению выхода полимера. Обращает на себя внимание тот факт, что

различие в скоростях радикальной полимеризации виниловых эфиров 4-хлор- и 2,4-дихлорфенолов незначительно, в то время как при катионной полимеризации разница между ними довольно существенная.

Исследование полимеризации виниловых эфиров хлорфенолов при различных температурах показало, что наилучший выход полимера (23%) был получен при 130°, и наименьший — при 60°. Характер полученных полимеров такой же, как и при катионной полиме-

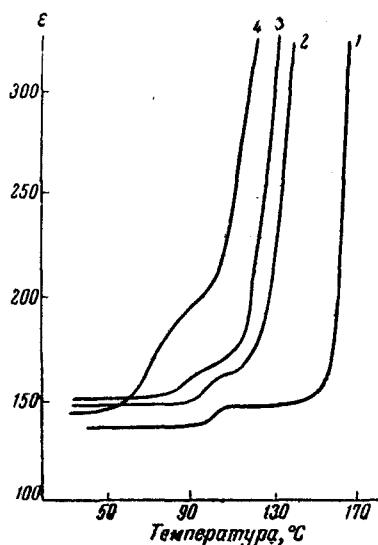


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров винилового эфира 2,4-дихлорфенола с метилметакрилатом (ММА):

1 — полиметилметакрилат; 2 — 10% винилового эфира + 90% MMA; 3 — 20% винилового эфира + 80% MMA; 4 — 30% винилового эфира + 70% MMA

ризации. Попытки увеличить выход полимера применением других инициаторов (например, диметиланилин + перекись бензоила) положительных результатов не дали; выход полимеров был еще ниже.

Сополимеризация виниловых эфиров хлорфенолов. В табл. 6 представлены результаты опытов по сополимеризации винилового эфира 2,4-дихлорфенола с метилметакрилатом. Из этой таблицы видно, что с увеличением содержания винилового эфира в исходной смеси возрастает молярная доля его в сополимере. Для характеристики полученных сополимеров сняты термомеханические кривые¹ (на весах Каргина) (рис. 3).

Таблица 7

Ионная сополимеризация виниловых эфиров хлорфенолов со стиролом

Соотношение мономеров (по весу)	Концентрация катализатора, вес. %	Условия реакции		Выход сополимера, вес. %	Характеристика сополимеров			
		температура, °C	время		т. пл., °C	мол. вес.	содержание хлора, %	соотношение стирол : эфир в сополимере, %
Стирол : виниловый эфир 4-хлорфенола, 1:1	0,6	—3 скачок до 155	15 мин. —	37,9	55—62	1143	13,36	41,74:58,26
Стирол : виниловый эфир 2,4-дихлорфенола, 1:1	0,1	+5 16	1 час. 12 »	41,2	57—64	1170	12,04	67,85:32,15
Стирол : виниловый эфир 2,4-дихлорфенола, 2:1	0,1	—1 20 70	30 мин. 2 часа 5 час.	68,5	59—67	1384	8,22	78,05:21,95

Из сравнения термомеханических кривых чистого полиметилметакрилата и сополимеров, полученных в одинаковых условиях, видно, что с уве-

¹ Эта работа проведена Р. Мирковым.

личением содержания эфира в сополимере уменьшилась область эластического состояния и снизилась температура стеклования. Это объясняется, по всей вероятности, уменьшением молекулярного веса сополимеров по сравнению с чистым полиметилметакрилатом.

Была проведена ионная сополимеризация (в присутствии эфирата BF_3) стирола с виниловыми эфирами 2,4-дихлорфенола и 4-хлорфенола. Результаты представлены в табл. 7.

Как следует из табл. 7, сополимеры, полученные в присутствии эфирата трехфтористого бора, значительно обогащены звенями виниловых эфиров. Совершенно иная картина наблюдалась при радикальной сополимеризации винилового эфира 2,4-дихлорфенола со стиролом. В случае соотношения мономеров, равного 1 : 1, в сополимере найдено 2,80% хлора, что эквивалентно 7,6% винилового эфира 2,4-дихлорфенола.

Экспериментальная часть

Синтез, очистка и характеристика исходных мономеров. Условия синтеза не описанных в литературе виниловых эфиров 4-фтор- и 4-бромфенолов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Условия синтеза виниловых эфиров 4-фтор- и 4-бромфенолов

Взято исходных, моли			Температура реакции, °C	Начальное давление ацетилена, atm	Выход эфира, %
галоидофенола	едкого кали	воды			
4-фторфенола 0,39	0,18	3,12	190—200	15	71
4-бромфенола 0,20	0,14	0,50+100 мл диоксана	210—220	10	45

Виниловые эфиры галоидофенолов промывали 10%-ным раствором щелочи и водой, затем сушили поташом, металлическим натрием и перегоняли в вакууме. В случае винилового эфира 4-бромфенола осушку натрием не применяли. Стирол и метилметакрилат очищали по общепринятым методикам. Константы использованных в работе мономеров приведены в табл. 9.

Таблица 9

Характеристика исходных мономеров

Мономер	Т. кип., °C	P, мм	n_D^{20}	d_4^{20}
Виниловые эфиры:				
4-хлорфенола	195—196	726	1,5404	1,1382
4-фторфенола	154	720	1,4970	1,0825
4-бромфенола	116—117	26	1,5667	1,4336
2,4-дихлорфенола	219	730	1,5568	1,2828
пентахлорфенола	150	10	Т.пл. 84—85°	—
Метилметакрилат	100	730	1,4151	—
Стирол	145	730	1,5430	—

Методика полимеризации и очистки полимеров. Все опыты по ионной полимеризации и сополимеризации проводили в широких пробирках, закрытых пробками с отверстиями для термометра, трубы для подачи азота и для внесения катализатора. Радикальную полимеризацию и сополимеризацию проводили в запаянных ампулах.

В таблицах приведены средние значения выходов полимеров, полученных в параллельных опытах. Полимеры очищали осаждением из бензольных растворов 20-кратным количеством метанола, насыщенного аммиаком.

Сополимеры с метилметакрилатом растворяли в 10-кратном количестве этилацетата и осаждали метанолом. Эту операцию проводили дважды, затем сополимеры промывали метанолом (декантацией) и сушили в вакууме при 60°. Сополимеры со стиролом очищали аналогичным путем, но вместе этилацетата использовали диоксан.

Выводы

1. Исследована ионная полимеризация виниловых эфиров галоидофенолов.
2. Установлено, что с накоплением атомов хлора в ядре способность к катионной полимеризации уменьшается.
3. В ряду различных *n*-галоидзамещенных виниловых эфиров реакционная способность в данной реакции падает в следующем порядке: виниловый эфир 4-бромфенола > виниловый эфир 4-хлорфенола > виниловый эфир 4-фторфенола.
4. Показана возможность радикальной полимеризации и сополимеризации виниловых эфиров хлорфенолов с метилметакрилатом и стиролом.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
23 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Е. Б. Тростянская, Ж. общ. химии, 15, 353, 1945.
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Ж. общ. химии, 25, 1550, 1955.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 911, 919.
4. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. К. Красильников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 387; 1958, 990.
5. S. Okamura, T. Nigashimura, K. Fujii, Chem. High Polymers, 15, 438, 1958.
6. R. Heimgärtner, Diss., 1957, Stuttgart.
7. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 924.
8. F. Iida, K. Uemura, Karaku mo korē, Sci. and Ind., 31, 87, 1957; РЖХим, 1959, № 15, 552, реф. 55952.
9. А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, Е. С. Домнина, М. Л. Наватанович, Г. В. Дмитриева, Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 11, 9, 1958.
10. Органические реакции, под ред. Адамса, сб. 5, Изд. ин. лит., 1951, стр. 164, 167, 173.
11. G. M. Bennett, G. L. Brooks, S. Glasstone, J. Chem. Soc., 1935, 1821.
12. E. D. Holly, J. Polymer Sci., 36, 329, 1959.

STUDIES IN THE POLYMERIZATION OF VINYLARYL ETHERS AND OF THEIR DERIVATIVES I. POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF VINYL ETHERS OF HALOGENATED PHENOLS

A. V. Kalabina, A. Kh. Fillipova, G. V. Dmitrieva, L. Ya. Tsarik

Summary

A comparative study has been made of the polymerization of the vinyl ethers of 4-chloro-, 4-fluoro-, 4-bromo, 2,4-dichloro and pentachlorophenols in the presence of the etherates of boron trifluoride. The effect of the time and temperature of the reaction and of the amount of catalyst on the polymer yield has been ascertained. It has been found that in the series of the *p*-monosubstituted ethers the highest tendency towards cationic polymerization is manifested by the vinyl ether of 4-bromophenol and the least by the ether of 4-fluorophenol. Among the chlorophenol ethers the tendency towards cationic polymerization falls with increase in the number of chlorine atoms. The polymers obtained in all the experiments were colorless solids of molecular weight ca. 1500 and melting temperature 60—80°. It has also been shown that the vinyl ethers of chlorophenols may copolymerize with methylmethacrylate and styrene.