

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

II. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ

***A. B. Калабина, Н. А. Тюкаевкина, Г. П. Манцивода,
Р. В. Красовский***

Простые винилариловые эфиры представляют собой довольно новый класс мономеров, подвергшийся изучению в реакциях полимеризации и сополимеризации в последнее время. Из немногочисленных работ в этой области [1—6] известно, что виниловые эфиры различных фенолов обладают большей склонностью к полимеризации под воздействием ионных катализаторов, чем к полимеризации по свободнорадикальному механизму, причем реакционная способность винилариловых эфиров в реакциях ионной полимеризации несколько ниже по сравнению с таковой у винилалкиловых эфиров.

Предметом нашего исследования послужила реакция ионной полимеризации виниловых эфиров фенола, *o*-, *m*-, *n*-крезолов, *n*-*трет*-бутилфенола и тимола.

Винилкрезиловые эфиры составляют существенную долю в смеси виниловых эфиров, получаемых винилированием фенолов смолы полуоксования Черемховских углей. В интересах изучения возможностей использования смеси виниловых эфиров фенолов в различных аспектах (в том числе в реакциях полимеризации и сополимеризации) нами была проведена работа по исследованию полимеризации отдельных компонентов продукта винилирования.

В литературе имеются указания [1, 7] на то, что при полимеризации виниловых эфиров в случае низких температур получаются более высокомолекулярные продукты. В связи с этим полимеризацию перечисленных выше винилариловых эфиров мы изучали при -60° и -20° в конденсированной фазе в присутствии эфирата трехфтористого бора, синтезированного нами по методике [8].

В ходе исследований были изучены вопросы о влиянии количества катализатора на глубину полимеризации и о зависимости выхода полимера от продолжительности реакции, а также такой фактор, как реакционная способность винилариловых эфиров различного строения в данной реакции.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методика эксперимента. В реакцию были взяты свежеперегнанные в токе сухого азота следующие эфиры: винилфениловый, т. кип. 155—155,5°, n_D^{20} 1,5224 [9]; винил-*m*-крезиловый, т. кип. 173—174,5°, n_D^{20} 1,5186 [9]; винил-*o*-крезиловый, т. кип. 167—168,5°, n_D^{20} 1,5160 [9]; винил-*n*-крезиловый, т. кип. 175—175,5°, n_D^{20} 1,5170 [9]; винилтимоловый, т. кип. 109—110/22 мм, n_D^{20} 1,5070 [10]; винил-*n*-*трет*-бутилфениловый, т. кип. 100,5—101,9/11 мм, n_D^{20} 1,5102 [10].

Полимеризацию проводили либо в ампулах, либо в трехгорлых колбах с механической мешалкой. Реакционные сосуды были снабжены приспособлением для барботирования сухого азота в момент внесения катализатора и в начальной стадии реакции. Соответствующий виниловый эфир брали в количестве от 3 до 10 г. Ампулы или колбы погружали на заданное время в термостат. Для получения низких температур использовали смесь сухого льда и ацетона (-60°) или снега с хлористым кальцием (-19 — -20°). После окончания опыта продукт полимеризации переносили в охлажденный до соответствующей температуры (-60° или -20°) метиловый спирт, насыщенный аммиаком. В некоторых случаях нами использовался этанол. Высаженный полимер несколько раз промывали спиртом, насыщенным аммиаком для нейтрализации катализатора, а затем высушивали в вакууме. Отдельные образцы фракционировали.

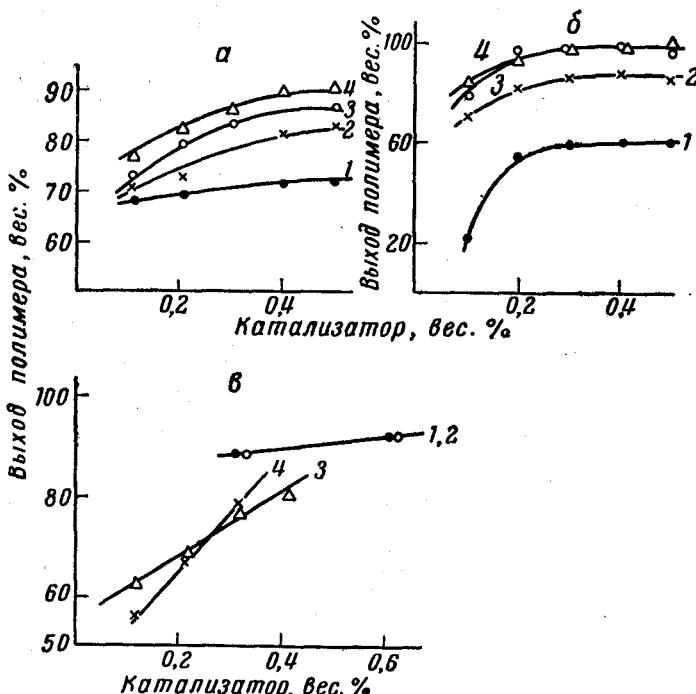


Рис. 1. Влияние концентрации эфирата трехфтористого бора на выход: *a* — поливинилфенилового эфира; *б* — поливинил-*n*-крезилового эфира; *в* — полимеров виниловых эфиров *o*-, *n*-крезолов, тимола и *n*-*трет*-бутилфенола

Продолжительность полимеризации. *a*: 1—25; 2—50; 3—75; 4—120 час.; *б*: 1—5; 2—20; 3—50; 4—75 час.; *в*: 1 — винил-*n*-крезилового, 75 час.; 2 — винил-*o*-крезилового, 75 час.; 3 — винилтимолового, 1 час.; 4 — винил-*n*-*трет*-бутилфенолового, 1 час

Опыты при -60° . Винилариловые эфиры при -60° близки к своим температурам застывания и имеют вязкую консистенцию. Вначале при проведении полимеризации катализатор вносили в различных количествах (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0 вес. %) непосредственно в виде охлажденного эфирата BF_3 . При внесении катализатора в винилфениловый эфир наблюдалась мгновенная «вспышка», даже при перемешивании, и температура реакционной смеси несколько повышалась. В результате с небольшим выходом (от 5 до 18%) получали полимер, имеющий т. пл. 110° . Его характеристическая вязкость $[\eta]$ равна 0,034 (3%-ный раствор в толуоле при 20°). Небольшой молекулярный вес полимера и относительно высокая температура плавления могут свидетельствовать о некотором упорядочении в строении полимера.

В опытах с винилфениловым эфиром эфират BF_3 в количестве 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 вес. % вносили в виде 10%-ного раствора в диэтиловом эфире. При разбавлении катализатора «вспышек» не наблюдалось. Однако полимеризация замедлялась настолько, что при увеличении продолжительности реакции от 24 час. до 5 суток были получены лишь следы полимера.

Опыты при -20° . Вторая серия опытов была проведена при -20° . Концентрация эфирата трехфтористого бора изменялась от 0,1 до 0,6 вес. %, причем для всех взятых нами винилариловых эфиров (независимо от продолжительности реакции) подтверждалась одна и та же закономерность — выход полимера возрастает с увеличе-

нием количества катализатора. Этот рост резко заметен при увеличении концентрации катализатора от 0,1 до 0,2 и 0,3 вес.%; дальнейшее повышение концентрации на выходе полимера оказывается слабее. Оптимальной концентрацией катализатора, при которой впредь проводилось большинство опытов, оказалась равной 0,3 вес.%. Зависимость между величиной конверсии мономера и концентрацией катализатора приведена на рис. 1, а, б и в.

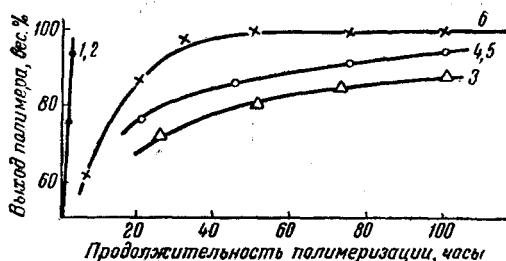


Рис. 2. Зависимость выхода поливинилариловых эфиров от продолжительности реакции полимеризации:

1,2 — винилтимоловый и винил-*n*-трет-бутилфениловый эфиры, 0,3 вес.% катализатора; 3 — винилфениловый эфир, 0,3% катализатора; 4,5 — виниловые эфиры о- и *p*-крезолов, 0,3% катализатора; 6 — винил-*m*-крезоловый эфир, 0,3% катализатора

Продолжительность реакции изменялась от 1 до 120 час. Было замечено, что с увеличением продолжительности реакции выход полимера возрастает. Повышение выхода для винилфенилового эфира продолжается до 40—50 час., для винилкрезиловых — до 30—40 час. После этого для первого увеличение выхода замедляется, а для вторых прекращается, как это видно из рис. 2.

Винилтимоловый и винил-*n*-трет-бутилфениловый эфиры по своей реакционной способности резко отличаются от виниловых эфиров фенола и крезолов. Время полимеризации виниловых эфиров тимола и *n*-трет-бутилфенола значительно короче и не превышает 2—3 час. Например, при внесении в охлажденный до -20° винил-*n*-трет-бутилфениловый эфир 0,2 вес.% эфирата BF_3 наблюдается быстрое разогревание эфира и в течение 20—30 мин. вся масса темнеет и загустевает. Высаженный из нее вязкий полимер (выход 68%) имеет $[\eta] = 0,029$ (3%-ный раствор в толуоле при 20°).

Было применено разбавление катализатора. Эфират BF_3 вносили в переохлажденный до -27° виниловый эфир *n*-трет-бутилфенола в виде 10%-ного раствора в эфире. Это способствовало более равномерному распределению катализатора в мономере, процесс полимеризации при этом протекал значительно медленнее (~ 20 час.) и в результате был получен полимер с т. пл. $70-75^{\circ}$, выход 96%.

Очень активно вступает в реакцию полимеризации и винилтимоловый эфир. Уже через 20 мин. после внесения 0,1—0,2 вес.% эфирата BF_3 начинается загустование эфира, а при внесении 0,3—0,4% катализатора полимеризация проходит мгновенно. При прибавлении 0,3% эфирата BF_3 в виде 10%-ного раствора в эфире реакция замедляется и протекает $\sim 15-20$ час.

Из сравнения скоростей полимеризации винилариловых эфиров (рис. 2) видно, что винилтимоловый и винил-*n*-трет-бутилфениловый эфиры значительно реакционноспособнее винилкрезиловых и винилфенилового, в то время как винилкрезиловые эфиры активнее винилфенилового в реакциях ионной полимеризации в присутствии эфирата BF_3 .

При рентгенографическом исследовании некоторых образцов полимеров было найдено, что поливиниловые эфиры фенола и *m*- и *n*-крезолов имеют аморфную структуру с проявлением, однако, некоторой доли упорядоченности в строении, а образцы поливинил-*o*-крезилового и поливинилтимолового эфиров имеют упорядоченное строение, что видно из рис. 3, а и б. В работах Шильдкнекта [11] и Окамура с сотрудниками [12] описываются случаи получения изотактических поливинилариловых эфиров в гомогенных системах по катионному механизму при низких температурах (-78° , -60°). Видимо, и в нашем случае мы имеем дело с подобным фактом. Интересным является и то, что оба эфира — винил-*o*-крезиловый и винилтимоловый, давшие полимеры регулярной структуры, содержат заместители в орто-положении. При полимеризации винил-*o*-крезилового и винилтимолового эфиров замечено, что образующиеся полимеры значительно слабее растворимы в своем мономере, чем в случае других изучен-

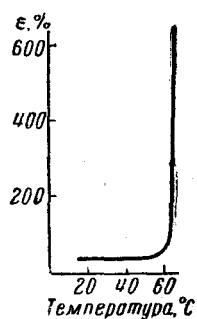


Рис. 4. Термомеханическая кривая поливинил-*o*-крезилового эфира

К статье А. М. Поляковой, В. В. Коршака, Н. А. Липатникова

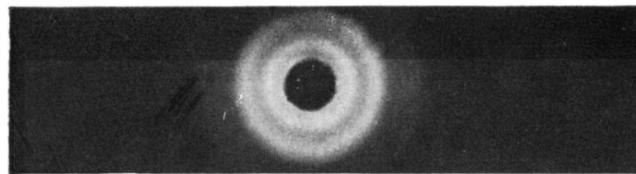


Рис. 1. Рентгенограммы поли-2-изопропенилтиофена, полученного в присутствии $TiCl_4$ в хлористом метилене, не растворимого в бензоле (растворимого в тетралине при 80°)

К статье А. В. Калабиной, Н. А. Тюкаевкиной, Г. П. Манцисада, Р.В. Красовского

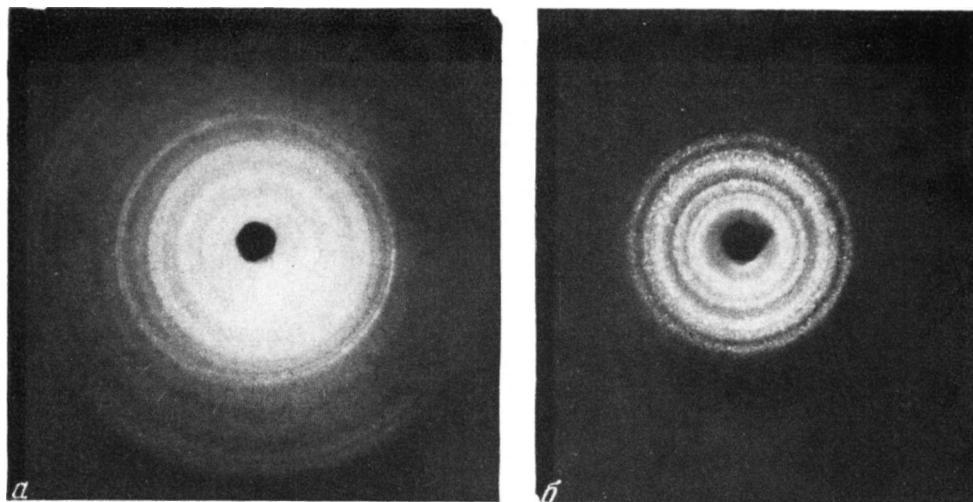


Рис. 3. Рентгенограммы: *a*—поливинил-*o*-крезилового эфира; *б* — поливинилтимолового эфира

ных эфиров. Во время реакции можно было наблюдать выпадение мелкого порошка, коагулирующегося затем в образования, похожие на кристаллы. Регулярное строение поливинил-*o*-крезилового эфира подтверждает также термомеханическая кривая, снятая нами на весах Каргина [13] (рис. 4).

Полимеры виниловых эфиров фенола, *m*-, *n*-крезолов, тимола и *n-trem*-бутилфенола в большинстве случаев являются сильно вязкими, липкими, kleеподобными, бесцветными или желтоватыми. После переосаждения фракция с большим молекулярным весом получается в виде порошка, после растворения которого в каком-либо низкокипящем органическом растворителе можно получить пленки, обладающие хорошей адгезией к стеклу, металлу, дереву. Полимер винил-*o*-крезилового эфира — воскоподобный, матовый.

Полученные полимеры растворимы в большинстве органических растворителей, кроме CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Для всех полимеров определяли характеристическую вязкость, а также температуру плавления в капилляре для переосажденных образцов. Установлено, что изменение таких параметров реакции, как продолжительность и концентрация катализатора, мало сказывается на молекулярном весе полимера, так как характеристическая вязкость для самых различных образцов полимеров лежит в пределах 0,029—0,033. Близки между собой и температуры плавления первых фракций переосажденных полимеров, полученных при -20° из различных винилариловых эфиров при различных концентрациях эфирата BF_3 и за разное время. Температуры плавления в основном лежат в интервале $70-78^\circ$.

Выводы

1. Изучена полимеризация простых виниловых эфиров фенола, *o*-*m*-, *n*-крезолов, *n-trem*-бутилфенола и тимола в присутствии эфирата трехфтористого бора при -20° .

2. Показано, что по активности в реакции катионной полимеризации винилариловые эфиры можно расположить в следующий ряд: винилтимоловый, винил-*n-trem*-бутилфениловый > винил-*m*-крезиловый > винил-*n*- и винил-*o*-крезиловые > винилфениловый эфиры.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
24 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 911.
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 919.
3. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. К. Красильников, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 990.
4. D. W. Journe, W. J. Sraggs, Пат. США 2462703, 1949.
5. И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 15, 353, 1945.
6. S. Okamura, T. Higashimura, K. Fujii, Chem. High Polymers, 15, 438, 1958.
7. C. E. Schildknecht, S. T. Gross, H. R. Davidson, J. M. Lambert, A. O. Zoss, Industr. and Engng Chem., 40, 2104, 1948.
8. И. В. Андреева, Ж. прикл. химии, 32, 1855, 1959.
9. М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова, Синтезы органических соединений, Изд. АН СССР, М., 1952, сб. 2, стр. 48.
10. М. Ф. Шостаковский, А. В. Калабина, Г. А. Перова, Рефераты научно-исследовательских работ, Изд. АН СССР, Восточно-Сибирский филиал, Иркутск, 1958, стр. 48.
11. C. E. Schildknecht, S. T. Gross, A. O. Zoss, Industr. and Engng Chem., 41, 1998, 1949.
12. S. Okamura, T. Higashimura, I. Sakurada, J. Polymer Sci., 38, 507, 1959.
13. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

STUDIES IN THE POLYMERIZATION OF VINYLARYL ETHERS
AND OF THEIR DERIVATIVES. II. IONIC POLYMERIZATION
OF VINYLARYL ETHERS

*A. V. Kalabina, N. A. Tyukavkina, G. P. Mantsivoda,
R. V. Krasovskii*

S u m m a r y

The ionic polymerization of the vinyl ethers of phenol, *o*-, *m*-, and *p*-cresols, thymol and *p*-tert.-butylphenol in the presence of the etherates of boron trifluoride has been investigated at -60° and -20° . The reaction takes place slowly, the polymer yield depending upon the concentration of the boron complex and reaction time. The greatest tendency towards cationic polymerization was manifested by the vinyl ethers of thymol and *p*-tert.-butylphenol, their rates exceeding many times those of the other vinylaryl ethers. The low molecular polymers of vinyl-*o*-cresyl and vinyl thymol ethers obtained in the condensed phase at -20° were shown to be of crystalline structure.