

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 9

УДК 66.095.26+678.743+678.744

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ  
АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ\*

Н. А. Тюкавкина, А. В. Калабина, Г. И. Дерябина,  
Г. Т. Жихарев, А. Д. Бирюкова

Одним из способов изменения физико-механических свойств поливинилиденхлорида в нужном направлении является сополимеризация его с мономерами других классов (винилхлорид, акрилонитрил и др.) [1].

Простые виниловые эфиры в качестве сопономеров могут способствовать внутренней пластификации поливинилиденхлорида, улучшению его адгезии и тем самым повышению ценности сополимеров как малогорючих защитных покрытий. Относительно сополимеризации винилиденхлорида с простыми виниловыми эфирами ароматического ряда в литературе сведений не имеется. Виниловые эфиры, получающиеся из индивидуальных фенолов, а также из смесей фенолов смол термической переработки углей, являются в настоящее время доступными, но малоизученными мономерами [2]. Они, вероятно, могут быть в первую очередь применены для сополимеризации с винилхлоридом, винилиденхлоридом, хлороцреном и т. п.

Целью настоящей работы было изучение блочной сополимеризации винилиденхлорида (ВХ) с виниловыми эфирами фенола, о-, м- и *n*-крезолов. В процессе работы исследовали влияние различных условий (температура, природа и количество инициаторов, соотношение мономеров в исходной смеси) на ход реакции и состав получающихся сополимеров. Кроме того, был выяснен вопрос о сравнительной реакционной способности четырех взятых винилариловых эфиров. Сополимерам дана физико-механическая характеристика.

Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Технический винилфеноловый эфир (ФВЭ) очищали трехкратной промывкой раствором едкого кали, настаиванием над металлическим натрием и перегонкой в вакууме. Виниловые эфиры о-, м- и *n*-крезолов (соответственно *o*-ВЭК, *m*-ВЭК и *n*-ВЭК) получали винилированием соответствующих крезолов в автоклаве. Константы очищенных эфиров соответствовали литературным данным [3]. Технический ВХ после сушки  $\text{CaCl}_2$  ректифицировали и отбирали фракцию с т. кип.  $31-33^\circ/726 \text{ мм}$ ,  $n_{D}^{20} 1,4250$ . Мономеры брали для опытов свежеперегнанными в токе азота. Инициаторы — перекись бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДНК) — перекристаллизовывали из метанола.

**Методика эксперимента.** Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах, заполненных на одну треть объема и промытых перед запаиванием сухим азотом. Термостатирование осуществляли с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Соотношение мономеров в исходной смеси меняли через каждые десять процентов от 10 до 90 мол.%. Количество мономеров в сумме было равным 5—10 г. После вскрытия ампул реакционную смесь переносили при помощи растворителя в стакан и сополимер высаживали.

\* В сообщение из серии «Исследования в области полимеризации и сополимеризации винилариловых эфиров и их производных».

В каждом случае проверяли полноту осаждения. В качестве осадителя во всех опытах применяли сухой метанол в пятикратном количестве по отношению к растворителю. Растворителями служили бензол, дихлорэтан и тетрагидрофуран.

Первый применяли в однократном количестве для опытов с содержанием ВХ от 10 до 60 мол.-% в исходной смеси, второй — в 3—5-кратном количестве для опытов с содержанием ВХ от 70 до 80 мол.-%, тетрагидрофуран в 10-кратном количестве — применяли для растворения сополимеров, полученных при 90—95 мол.-% ВХ в исходной смеси. Растворение в бензоле и дихлорэтане вели при комнатной температуре (иногда дихлорэтан подогревали до 50—60°), раствор в тетрагидрофуране получали лишь при кипячении. Чистый поливинилиденхлорид набухал и с большим трудом давал малоконцентрированные растворы в кипящем тетрагидрофуране. Высаженные и промытые метанолом сополимеры высушивали до постоянного веса в вакууме при 30—40°. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию хлора [4]. По внешнему виду сополимеры представляли собою белые порошки (в случае большого содержания ВХ) или окрашенную слипшуюся массу (при большом содержании винилового эфира).

### Обсуждение результатов

На глубину конверсии мономеров влияют концентрация инициатора и его природа, а также продолжительность реакции. Как видно из рис. 1, а, при сополимеризации ВХ с ВФЭ при 60° ДНК проявил себя как более эффективный инициатор по сравнению с ПБ, причем увеличение концентрации ДНК от 0,2 до 1,0 вес.-% положительно сказывается на выходе сополимеров. Из рис. 1, б видно, что увеличение продолжительности реакции от 25 до 100 час. приводит к повышению выхода при любых исходных соотношениях компонентов в среднем на 7—10 %. Повышение температуры реакции с 60 до 90° на глубину сополимеризации влияет незначительно.

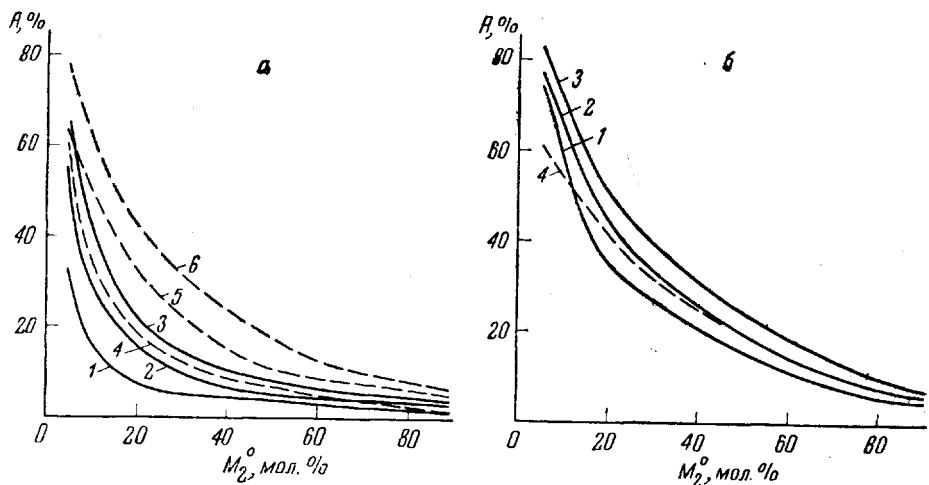


Рис. 1. Зависимость выхода ( $A$ ) сополимеров винилиденхлорида и винилфенилового эфира ( $M_2^0$ ): а — от состава исходной смеси, природы и количества инициаторов (60°; 50 час.)

ПБ: 1 — 0,2 вес.%; 2 — 0,5 вес.%; 3 — 1,0 вес.%; ДНК: 4 — 0,2 вес.%; 5 — 0,5 вес.%; 6 — 1,0 вес.%;

б — от состава исходной смеси, продолжительности и температуры реакции (1,0 вес.-% ДНК):

60°: 1 — 25 час.; 2 — 50 час.; 3 — 100 час.; 90°: 4 — 25 час.

При исследовании сополимеров ВХ и ВФЭ, полученных в различных условиях, было найдено, что изменение температуры и продолжительности реакции, концентрации и вида инициатора практически не отражается на составе сополимеров, соответствующих одинаковым исходным соотношениям мономеров. Сравнение результатов сополимеризации ВХ с *o*-ВЭК,

*m*-ВЭК и *n*-ВЭК показывает, что при одинаковых условиях глубина сополимеризации несколько выше в случае *m*-ВЭК (рис. 2). Большая активность этого эфира видна и при сравнении составов сополимеров (рис. 2, а).

Известно, что простые виниловые эфиры алифатического ряда при сополимеризации могут быть участниками лишь «гетерополимеризации».

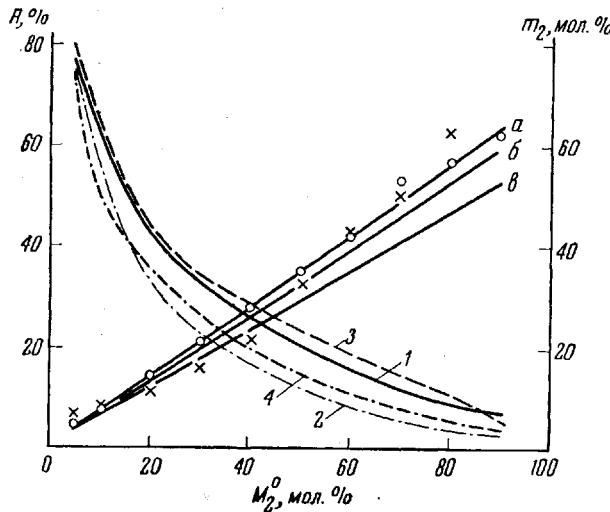


Рис. 2. Зависимость выхода (*A*) и состава ( $m_2$ ) сополимеров от содержания винилариловых эфиров ( $M_2^0$ ) в исходной реакционной смеси:

1, *a* (×) — ВФЭ; 2, *a* (—) — *o*-ВЭК; 3, *a* (○) — *m*-ВЭК;  
4, *b* (—) — *n*-ВЭК

В настоящей работе показано, что вхождение виниловых эфиров ароматического ряда в сополимер превышает 50 мол. % (см. таблицу). Для устранения предположения о возможном сочетании двух механизмов

#### Сополимеризация винилиденхлорида ( $M_1$ ) и винилфенилового эфира ( $M_2$ ) (60°; 1,0 вес. % ДНК; 50 час.)

$M_1^0$	$M_2^0$	Выход сополимера, вес. %	Cl, вес. %	Состав сополимера мол. %		$k = \frac{m_2}{M_2^0}$
				$m_1$	$m_2$	
90	10	62,97	65,86	91,82	8,18	0,818
80	20	42,28	63,15	88,68	11,32	0,566
70	30	32,52	59,13	83,95	16,05	0,535
60	40	24,34	53,50	78,37	21,63	0,540
50	50	21,11	45,81	67,50	32,50	0,650
40	60	11,94	37,48	56,74	43,26	0,721
30	70	10,57	32,55	49,85	50,15	0,716
20	80	7,36	28,28	36,66	63,34	0,791
10	90	6,73	26,00	37,39	62,61	0,695
Среднее						0,670

реакции (радикального и ионного), как это уже наблюдалось при сополимеризации хлоропрена и винилалкиловых эфиров [5], нами было проведено тщательное фракционирование и обнаружено, что фракций сополимеров, резко обогащенных винилариловым эфиром, не имеется. Исследованные сополимеры оказались однородными по составу. Высокая актив-

ность винилариловых эфиров в реакции радикального инициирования может быть объяснена в данном случае природой сополимеризующихся агентов и их взаимным влиянием. На примере ВХ и винилариловых эфиров мы имеем случай сополимеризации двух производных этилена, содержащих в одном мономере электрофильтральный, а в другом нуклеофильный заместители. Оба мономера имеют приблизительно одинаковую степень

поларизации: для ВХ  $\mu = 1,403$  [1], для ВФЭ  $\mu = 1,42$  [6]. Различное по направленности смещение электронных плотностей двойных связей в ВХ и ВФЭ должно способствовать сополимеризации и чередованию их в сополимере. *o*-ВЭК, *m*-ВЭК и *n*-ВЭК, судя по их строению, должны быть более реакционноспособными по сравнению с ВФЭ. В действительности же несколько большей активностью обладает только *m*-ВЭК; *n*-ВЭК не отличается от ВФЭ, а *o*-ВЭК даже менее активен, чем все остальные.

Это объясняется ранее установленным фактом появления пространственных затруднений в связи с введением заместителя в орто-положение [7]. В соответствии со значениями величины  $k$ , рассчитанной по методу Хомутова [8], изучен-

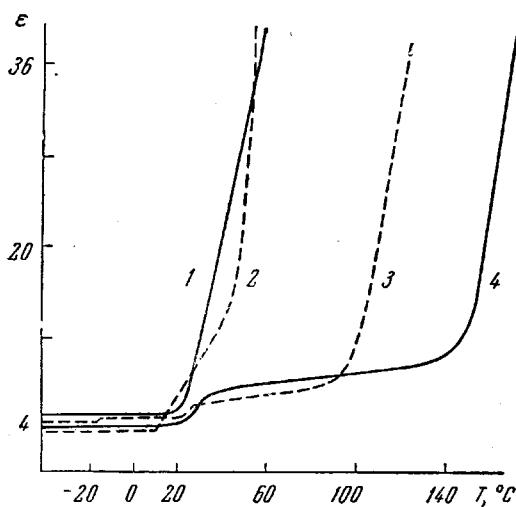


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров винилиденхлорида и винилфенилового эфира (ВФЭ).

Сополимер содержит ВФЭ (мол. %): 1 — 34,33; 2 — 16,92; 3 — 10,96; 4 — 7,24

ные винилариловые эфиры по убывающей реакционной способности располагаются в ряд: *m*-ВЭК ( $k_{cp} = 0,717$ ), *n*-ВЭК ( $k_{cp} = 0,686$ ), ВФЭ ( $k_{cp} = 0,670$ ), *o*-ВЭК ( $k_{cp} = 0,608$ ). Если для сополимеров с чередующимися звеньями ВХ и винилового эфира рассчитать значения величины  $r_3$  [8], то получим следующие значения:

	$r_3$		$r_3$
ВФЭ	2,94	<i>n</i> -ВЭК	2,69
<i>m</i> -ВЭК	2,31	<i>o</i> -ВЭК	4,69

Следовательно, ВХ будет в 2,3 раза быстрее присоединяться к радикалу *m*-ВЭК, чем *m*-ВЭК к радикалу ВХ. У остальных эфиров значения  $r_3$  больше, т. е. они присоединяются к ВХ с еще меньшей скоростью. По интегральному уравнению Майо и Льюиса (графически) были определены константы сополимеризации:  $r_1 = 2,37 \pm 0,42$  для ВХ и  $r_2 = 0,38 \pm 0,12$  для ВФЭ. При определении графической зависимости между  $r_2$  и  $P$  [9] было найдено, что среднее значение  $P$  равно  $-2,82$ . Вычисленные отсюда относительные активности мономеров имеют значения:  $r_1 = 2,80$  и  $r_2 = 0,36$ .

Сополимеры ВХ и винилариловых эфиров способны к пленкообразованию. Сушка нанесенных покрытий происходила при комнатной температуре. Растворителями служили дихлорэтан, бензол и тетрагидрофуран. В соответствии с государственными стандартами пленочные покрытия были испытаны на стойкость к различным реагентам и воде, а также на эластичность и прочность на удар. Пленки оказались неустойчивыми в кислых средах (20%-ная соляная и серная кислоты). В бензине, нефти, спиртах, 20%-ном NaOH пленки выдержали весь срок испытаний и не претерпели изменений. Пленки обладают хорошей водостойкостью. Испы-

тания сополимеров, проведенные на приборе У-1, показали, что пленки имеют высшую устойчивость на удар. Лучшими оказались пленки, приготовленные из сополимеров ВХ с *o*-ВЭК. Определение на шкале гибкости эластических свойств пленок показало, что испытанные образцы имеют высокие качества. При сгибании жестяных пластинок, покрытых сополимерами вокруг стержня с  $d = 1 \text{ мм}$ , пленки не разрушались, не появлялось трещин, морщин и т. п.

Особенно эластичными оказались также пленки из сополимеров ВХ с *o*-ВЭК. На рис. 3 приведены термомеханические кривые некоторых образцов сополимеров.

Сополимеризация ВХ с винилариловыми эфирами приводит к улучшению растворимости сополимеров по сравнению с полимером ВХ. Если поливинилиденхлорид практически не растворим, то введение в состав сополимера 3–5 мол.% ВФЭ приводит к растворимости в тетрагидрофуране; введение 8–10 мол.% и выше — к растворимости в дихлорэтане и бензole.

### Выходы

Радикальной сополимеризацией в массе получены сополимеры винилиденхлорида и виниловых эфиров фенола, *o*-, *m*- и *p*-крезолов. Определены константы сополимеризации: для винилиденхлорида  $r_1 = 2,37 \pm 0,42$  и для винилфенилового эфира  $r_2 = 0,38 \pm 0,12$ .

Показано, что сополимеризация винилиденхлорида с винилариловыми эфирами ведет к образованию сополимеров с лучшей растворимостью по сравнению с поливинилиденхлоридом, а также к получению эластичных и прочных пленочных покрытий, устойчивых в органических и щелочных средах.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
1 X 1963

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Я. Гордон, Хлористый винилиден и его сополимеры, Госхимиздат, М., 1957.
- В. Г. Гольденберг, А. В. Калабина, М. Ф. Шостаковский, Изв. Физ.-хим. научн.-исслед. ин-та при Иркутском ун-те, 5, 290, 1961.
- М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова, Ж. прикл. химии, 15, 260, 1942.
- Н. В. Соколова, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Ж. анализ. химии, 14, 472, 1959.
- С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. В. Трухманова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 1120.
- В. И. Андреев, Диссертация, Казань, 1947.
- Ю. Л. Фролов, А. Х. Филиппова, А. В. Калабина, Л. К. Погодаева, Н. А. Тюкавкина, Ж. структ. химии, 3, 676, 1962.
- А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 352.
- Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншайдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.

### COPOLYMERIZATION OF VINYL-ARYL ETHERS WITH VINYLIDENE CHLORIDE

N. A. Tyukavkin, A. V. Kalabina, G. I. Deryabina,  
G. T. Zhikharev, A. D. Biryukova

#### Summary

Copolymers of vinylidene chloride and the vinyl ethers of phenol and *o*-, *m*- and *p*-cresols have been prepared by radical initiated bulk copolymerization. With respect

to diminishing reactivity the homologs are arranged in the following order: vinyl *m*-cresyl ether ( $k_{av} = 0.717$ ), vinyl *p*-cresyl ether ( $k_{av} = 0.686$ ), vinyl phenyl ether ( $k_{av} = 0.670$ ) and vinyl *o*-cresyl ether ( $k_{av} = 0.608$ ). The incorporation of the vinyl aryl ethers in the copolymer may be varied from 2 to 62 mole % by changing the ether content in the original reaction mixture from 5 to 90 mole %. The vinyl aryl ethers retard the rate of vinylidene chloride polymerization. The copolymer yield on incorporation of 5 mole% vinyl phenyl ether is 76.5% by weight, whereas in the presence of 80–90 mole% ether it falls to 6–7%. The monomer reactivity ratios have been calculated from the integral equation of the composition: for vinylidene chloride  $r_1 = 2.37 \pm \pm 0.42$ , for vinyl phenyl ether  $r_2 = 0.38 \pm 0.12$ . The copolymers have been tested as coatings for metals. The films are resistant to aqueous, oil, gasoline, alcoholic and alkali media, possess good adhesion and elasticity and high impact strength. The best films were from vinylidene chloride-vinyl *o*-cresyl ether copolymers. The copolymers are more soluble than polyvinylidenechloride.