

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1966

Том VII

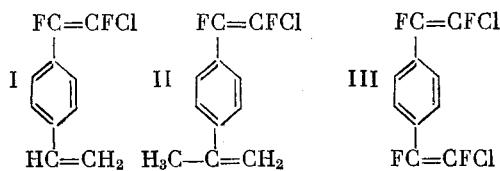
№ 1

УДК 66.095.26+678.746

СОПОЛИМЕРЫ  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ  
*n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛОВ СО СТИРОЛОМ

*M. M. Котон, И. А. Горшкова, А. Ф. Докукина,  
З. А. Смирнова*

Ранее нами было показано, что при сополимеризации со стиролом *n*-винил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирола (I), *n*-изопропенил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирола (II) и *n*-бис-( $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинил) бензола (III)



раскрываются двойные связи преимущественно в винильных и изопропенильных группах и в меньшей степени в дифторхлорванильных группах [1]. В получающихся сополимерах практически нет ненасыщенных связей типа  $>C=C$ H<sub>2</sub>, но имеются в заметном количестве двойные связи в группах  $-CF=CFCl$  [1]. Такие сополимеры могут быть спицами или разветвленными. Интересно было получить сведения о строении этих сополимеров, а также выяснить, возможно ли, во-первых, образование спицовых структур за счет раскрытия двойных связей и, во-вторых, присоединение по двойным связям молекул других мономеров, т. е. получение привитых сополимеров. Для выяснения этих вопросов нами было проведено исследование свойств сополимеров мономеров I, II и III со стиролом различных составов и получены привитые сополимеры стирола к сополимерам стирола с мономерами I, II и III.

Экспериментальная часть

Исследуемые сополимеры были получены методами радикальной полимеризации в массе, эмульсии и в растворе [1]. Для растворимых сополимеров определяли предельное число вязкости ( $\eta_{PCB}$ ); измерения производили при 20°, в качестве растворителя использовали бензол. Степень набухания нерастворимых сополимеров определяли по относительному увеличению массы сополимера  $\Delta P / P_0$  ( $P_0$  — навеска сополимера) за счет поглощения бензола (или паров бензола) в приборе Сокслета. Для записи ИК-спектров применяли прибор ИКС-12. Из нерастворимых сополимеров изготавливали пленки методом горячего прессования (режим прессования: температура 170—180°, время 45 мин., давление  $\sim 1000$  кГ/см<sup>2</sup>). Для растворимых сополимеров исследовали ИК-спектры их растворов в CCl<sub>4</sub> (концентрация 100 г/л, толщина слоя 0,205 мм). Для регистрации изменений в ИК-спектрах, происходящих под действием облучения, сополимеры подвергали воздействию УФ-облучения (лампа ПРК-4) в растворе в CCl<sub>4</sub> в кюветах из КBr. Определение теплостойкости сополимеров производили на приборе ИВС [2]. (Режим прессования образцов: температура 180—200° для сополимеров, полученных в массе; 120—130° для сополимеров, полученных в эмульсии, 120—125° для сополимеров, полученных в растворе.)

## Обсуждение результатов

Сополимеры мономеров I, II и III со стиролом обладают различной растворимостью в зависимости от способа проведения реакции сополимеризации (таблица). Растворимые сополимеры образуются при сополимеризации в растворе. Молекулярный вес сополимера уменьшается с увеличением содержания дивинильного компонента. Наибольшим молекулярным весом обладает сополимер мономера I (17,1 мол. %) со стиролом, полученный сополимеризацией в толуоле ( $\text{ПЧВ} = 0,63 \text{ дL/g}$ ). При сополимеризации в  $\text{CCl}_4$  образуются низкомолекулярные продукты ( $\text{ПЧВ} < 0,05 \text{ дL/g}$ ). Все сополимеры, полученные в эмульсии, нерастворимы в

**Способ получения, состав и свойства сополимеров галогензамещенных *n*-дивинилбензолов со стиролом**

Сополимер	Способ про- ведения реакции сополимери- зации	Состав сопо- лимера, мол. %		Растворимость	$\text{ПЧВ}, \text{дL/g}$	Теплостойкость по ИВС [2], °C	Плотность
		$M_1$	$M_2$				
<i>n</i> -Винил- $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстирол + стирол	В массе	6,9	93,1	нр	—	—	1,06
	В эмульсии	32,0	68,0	нр	—	116	—
	В растворе в толуоле, в $\text{CCl}_4$	27,6	72,4	нр	0,63	126	—
		17,1	82,9	р	0,04	101	—
<i>n</i> -Изопропенил- $\alpha$ , $\beta$ -ди- фтор- $\beta$ -хлорстирол + стирол	В массе	3,4	96,6	4,4% р $>90\%$ нр	0,13	62	1,04
		6,4	93,6	4,3% р $>90\%$ нр	0,13	57	1,07
		22,5	77,5	нр	—	—	1,08
	В растворе в $\text{CCl}_4$ ,	35,2	64,8	р	0,03	—	—
	в толуоле	32,0	68,0	р	0,1	—	—
		9,3	90,7	р	0,13	—	—
<i>n</i> -бис-( $\alpha$ , $\beta$ -Дифтор- $\beta$ - хлорвинил) бензол + стирол	В массе	30,7	69,3	нр	—	—	—
		14	98,6	нр	—	62	1,06
		3,6	96,4	нр	—	53	1,06
		2,5	97,5	нр	—	57	—
		2,7	97,3	нр	—	—	1,09

Приятые обозначения: р — растворим; нр — не растворим.

бензоле, хлорбензоле, бромбензоле, толуоле,  $\text{CCl}_4$ , ацетоне, спирте, стироле, хинолине, пиридине и др. Сополимеры, полученные в массе, содержат 3—4% растворимых фракций низкого молекулярного веса, остальные 97—96% сополимера не растворяются, но набухают в органических растворителях. Степень набухания зависит от состава сополимера. Так, для сополимеров мономера III со стиролом при увеличении содержания фторхлоркомпонента  $M_1$  от 1,4 до 3,6 мол. % степень набухания уменьшается в 1,5 раза; дальнейшее увеличение  $M_1$  приводит к небольшому уменьшению степени набухания.

Термомеханические кривые, полученные для определения теплостойкости, свидетельствуют об отсутствии спивок в сополимерах.

Наличие в сополимерах мономерных единиц *n*-дивинилбензолов, у которых раскрыты двойные связи в обеих винильных группах, при отсутствии спивок означает разветвленность полимерной молекулы. Как известно, молекулярный вес полимеров, полученных в эмульсии и в массе, на 2—3 порядка больше молекулярного веса полимеров, полученных в растворе. При сильно разветвленной структуре увеличение длины цепей

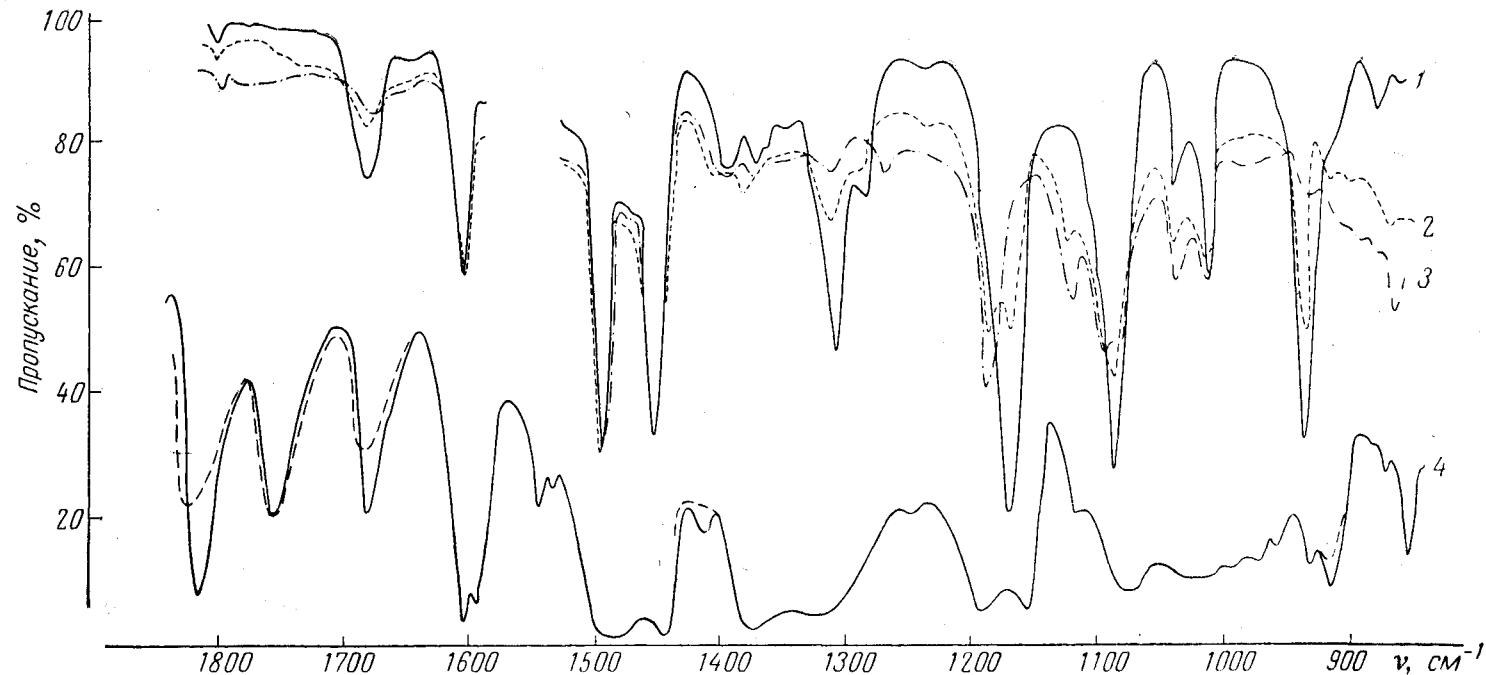


Рис. 1. 1 — ИК-спектр сополимера *n*-изопропенил- $\alpha,\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорстиrola (35,2 мол.%) со стиролом (64,8 мол.%); 2 и 3 — ИК спектры того же сополимера после УФ облучения; 2 — в течение 1,5 час.; 3 — в течение 3 час.; 4 — ИК-спектр пленки сополимера *n*-бис-( $\alpha,\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинил)бензола со стиролом. Пунктир — ИК-спектр пленки, подвергнутой действию  $\gamma$ -облучения

в 100—1000 раз приводит к тому, что сополимер получается нерастворимым.

Результаты реакций привитой сополимеризации стирола к растворимым сополимерам мономеров I и II со стиролом подтверждают предположение о том, что нерастворимость сополимеров обусловлена разветвленностью макромолекул и перепутанностью отдельных цепей: привитые сополимеры не растворяются, а только набухают в органических растворителях. При увеличении содержания дивинильного компонента в сополимере молекула становится более разветвленной, но длина цепей уменьшается. Этим можно объяснить наблюдаемую зависимость степени набухания от содержания фторхлоркомпонента в сополимере.

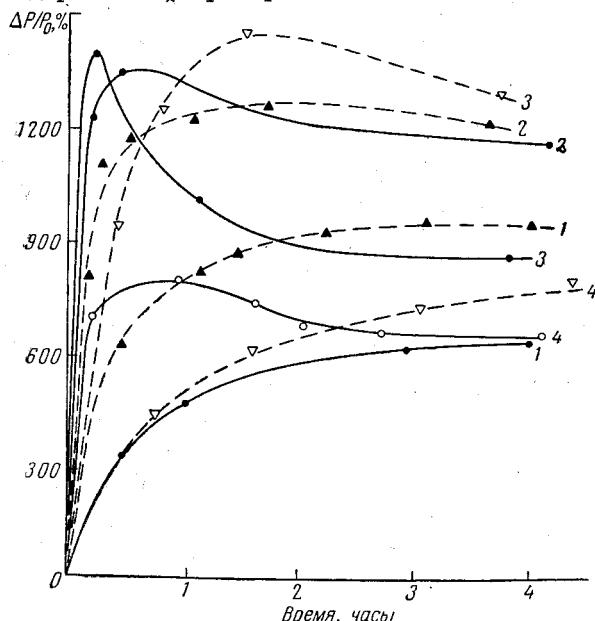


Рис. 2. Кинетика набухания сополимеров *n*-бис-( $\alpha,\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинил)бензола ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ )

Сплошные кривые — при молярном соотношении  $M_1 : M_2 = 2,7 : 97,3$ ; пунктирные при  $M_1 : M_2 = 1,4 : 98,6$ . 1 — Исходный сополимер, 2, 3 — пленка, изготовленная методом горячего прессования, 4 — пленка после  $\gamma$ -облучения (1 и 2 — набухание в бензоле, 3 и 4 — набухание в парах бензола)

Кроме того, можно предположить, что вследствие некомпланарности мономерных звеньев (дифторхлорвинильная группа и бензольное кольцо не лежат в одной плоскости) [3] и больших размеров замещающих атомов в молекулах *n*-дивинилбензолов сополимеры их со стиролом имеют рыхлую структуру. Сравнение усадки смеси мономеров при сополимеризации (отношение плотности сополимера к плотности смеси мономеров  $\rho_{\text{пп}}/\rho_m$  равно 1,078—1,120 в зависимости от состава, причем с увеличением содержания фторхлоркомпонента усадка уменьшается) с усадкой стирола при гомополимеризации ( $\rho_{\text{пп}}/\rho_m = 1,166$ ) указывает на неплотную упаковку цепей в сополимерах. Чрезвычайно низкая теплостойкость сополимеров, полученных в массе (таблица), и одновременно высокая температура, необходимая для их прессования ( $> 170^\circ$ ), по-видимому, также обусловлены разветвленной и рыхлой структурой. Сополимеры, образующиеся в растворе и в эмульсии (менее разветвленные), имеют более высокую теплостойкость ( $100$ — $125^\circ$ ). Привитые сополимеры мономеров I, II, III к полистиролу имеют теплостойкость на  $15$ — $20^\circ$  выше, чем исходный полистирол.

При нагревании все исследуемые сополимеры деструктируются без образования сшивок. Сравнение кривых набухания сополимеров мономе-

ра III со стиролом и пленок, изготовленных из этих сополимеров, показывает, что термообработка приводит к деструкции, более значительной для сополимеров с большим содержанием фторхлоркремонента. ИК-спектры прогретой пленки позволяют сделать предположение о наличии групп  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $1410, 1820 \text{ см}^{-1}$ ) и  $-\text{CF}=\text{CFCI}$  ( $1685 \text{ см}^{-1}$ ). По-видимому, при нагревании происходит разрыв цепи сополимера в месте соединения мономерных звеньев стирола и дивинилбензола. Очевидно, энергия, необходимая для того, чтобы раскрылась двойная связь в группе  $-\text{CF}=\text{CFCI}$ , больше энергии разрыва цепи сополимера. Образование спивок, не сопровождающееся деструкцией сополимера, могло бы произойти под действием излучения, энергия которого близка к энергии возбуждения  $\pi$ -электронов двойной связи группы  $-\text{CF}=\text{CFCI}$ . Действительно, кривые набухания и ИК-спектры  $\gamma$ -облученных сополимеров мономера III со стиролом указывают на образование спивок (рис. 1, 2). Растворимые сополимеры под действием УФ-облучения теряют растворимость. ИК-спектры их свидетельствуют о необратимых изменениях, связанных с группой  $-\text{CF}=\text{CFCI}$ . Интенсивность полосы поглощения, обусловленной валентными колебаниями двойной связи ( $1685 \text{ см}^{-1}$ ), уменьшается (рис. 1). Кроме того, изменяются положение и интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям связей C—F (область  $900-1400 \text{ см}^{-1}$ ). Образования продуктов, свидетельствующих о деструкции сополимера ( $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{HF}, \text{HCl}$ ), не наблюдалось.

Авторы выражают глубокую благодарность К. А. Кочешкову и Е. В. Кувшинскому за ценные указания при обсуждении данной работы.

### Выводы

1. Впервые исследованы сополимеры  $\alpha,\beta,\beta$ -галогензамещенных *p*-дивинилбензолов со стиролом. Определены растворимость, теплостойкость, предельное число вязкости и плотность сополимеров и записаны их ИК-спектры.

2. Сополимеры, полученные сополимеризацией в массе,—нерасторимые низкотеплостойкие продукты; сополимеры, полученные в растворе,—расторимые и более теплостойкие ( $100^\circ$ ), в эмульсии—нерасторимые и наиболее теплостойкие. По-видимому, нерасторимость сополимеров обусловлена разветвленным строением их макромолекул и перепутанностью отдельных цепей, а низкая теплостойкость—разветвленной и рыхлой структурой.

3. Сополимеры деструктируют при нагревании и спиваются под действием  $\gamma$ - и УФ-излучений.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 II 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, К. А. Кочешков, И. А. Горшкова, А. Ф. Докукина. Е. М. Панов. Докл. АН СССР, **158**, 5, 1120, 1964.
2. В. Н. Васильева, К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Е. М. Панов, Г. В. Казенникова, Р. С. Сорокина. Докл. АН СССР, **143**, 844, 1962.
3. М. И. Бессонов, С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский. Вестн. Машиностроения, **7**, 40, 1960.

### COPOLYMERS OF $\alpha, \beta, \beta$ -HALOGENSUBSTITUTED *p*-DIVINYL-BENZENE WITH STYRENE

*M. M. Koton, I. A. Gorshkova, A. F. Dokukina, Z. A. Smirnova*

### Summary

Copolymers of *p*-vinyl- $\alpha,\beta$ -difluor- $\beta$ -chlorostyrene, *p*-isopropenyl- $\alpha,\beta$ -difluor- $\beta$ -chlorostyrene and *p*-bis-( $\alpha,\beta$ -difluor- $\beta$ -chlorovinyl)-benzene with styrene were prepared. Solubilities, heat resistance, limiting, viscosity numbers, density and IR-spectra were studied. It was proposed the uncompact and branched copolymers structure.