

3. В. Е. Басин, Н. П. Авакян, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 2, 46.
 4. Лаки и эмали электроизоляционные. Общие методы испытаний. ГОСТ 13526-68.
 5. М. Р. Киселев, Э. Н. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
 6. А. И. Кислов, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., Б11, 296, 1969.
 7. П. В. Козлов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
 8. Н. Я. Грибкова, П. В. Козлов, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., 7, 751, 1965.
-

УДК 541.64:547.322

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА И *n*-БУТИЛВИНИЛДИФЕНИЛОЛОВА

Н. А. Платэ, В. А. Яшков, В. В. Мальцев

Продолжая исследования в области радикальной сополимеризации винилхлорида (ВХ) и ненасыщенных органических производных олова [1, 2] с целью химической модификации поливинилхлорида (ПВХ), мы обратились к другому оловоорганическому мономеру — *n*-бутилвинилдифенилолову (БВДФО). Хотя принципиальные возможности синтеза этого мономера и его сополимеризация с ВХ описаны в патентной литературе [3, 4], отсутствуют какие бы то ни было данные по свойствам этого мономера, строению продуктов его сополимеризации и о закономерностях процесса.

Ниже излагаются результаты по изучению сополимеризации ВХ и БВДФО.

Экспериментальная часть

Синтез БВДФО был проведен, исходя из *n*-бутилвинилхлорида олова, полученного по методике, описанной в работе [5]. 0,6 моля (164,28 г) *n*-бутилвинилдихлорида олова растворяли в 0,6 л абсолютного гептана и в течение 1 часа приливали 1,2 моля фенилмагнийбромида. После этого реакционную смесь перемешивали 10 час., затем гидролизовали насыщенным раствором NH₄Cl. Органический слой отделяли, сушили и перегоняли в вакууме. Получали 134,82 г БВДФО, выход 63%; $T_{\text{кип}}$ 139—141/0,06 мм; d_{4}^{20} 1,2593; d_{4}^{20} 1,5784; M_r найдено 94,053; вычислено 93,695.

Вычислено, %: C 60,56; H 6,2; Sn 33,25. Найдено, %: C 60,31; H 6,24; Sn 33,07.

Полученный мономер БВДФО чистоты 99,5% (определен криоскопически) сополимеризовали с хроматографически чистым ВХ. Сополимеризацию проводили в растворе дихлорэтана в эвакуированных ампулах при 60° в присутствии инициатора — динитрила азизомасляной кислоты (ДАК) (1% к весу мономеров). После двухкратного переосаждения продуктов сополимеризации в метаноле определяли содержание в них олова по методу Карсиуса и хлора по методу Шенигера.

Химическое строение продуктов сополимеризации изучали ИК-спектроскопически с помощью гамма-резонансной (ГР) спектроскопии. Сополимерный характер продуктов доказан также методом турбидиметрического титрования растворов полимеров в циклогексаноне (концентрация 0,01 вес.%, осадитель — метанол).

Для приближенной оценки молекулярных весов сополимеров измеряли вязкости их растворов в циклогексаноне.

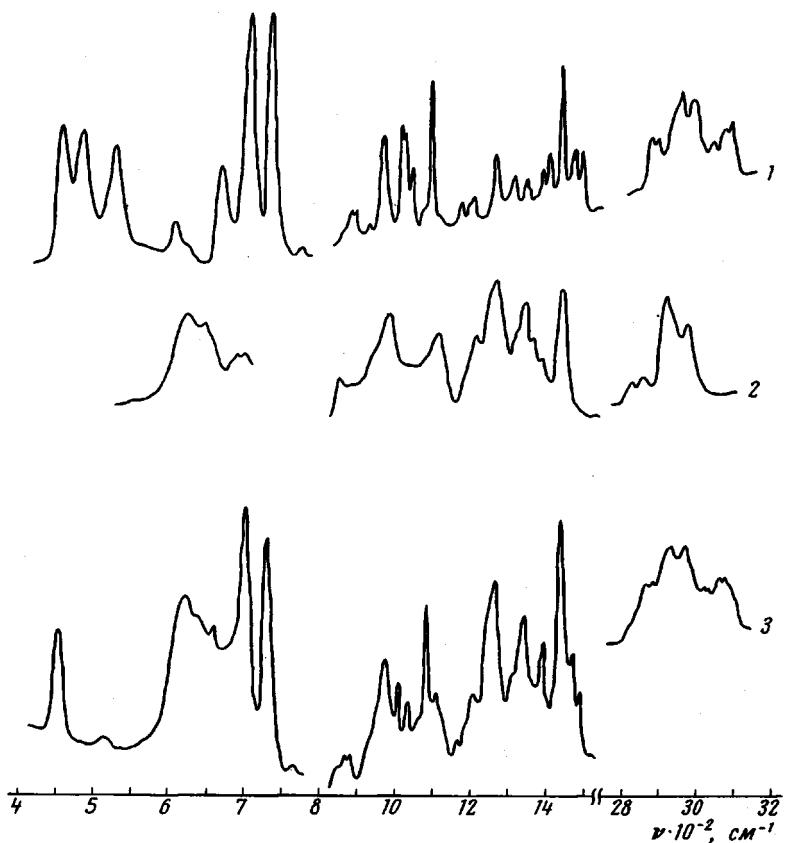
Результаты и их обсуждение

По данным элементного микроанализа, продукты сополимеризации, полученные в широком интервале исходных соотношений мономеров, содержат от 1,6 до 14,8 вес.% олова (таблица).

При изучении ИК-спектров продуктов сополимеризации обнаружены полосы поглощения 452, 515, 1080 cm^{-1} , характерные для связи Sn—C; 870, 880, 1465, 2861 cm^{-1} — для бутильной группы при атоме олова и 702, 730, 3060, 3070 cm^{-1} — для бензольного ядра.

В то же время в спектрах полимера отсутствует полоса поглощения, соответствующая связи Sn с винильной группой (480 cm^{-1}), которая в спектре мономера БВДФО имеет большую интенсивность (рисунок). Одновременно в спектрах полимера присутствуют все полосы поглощения, характерные для ПВХ.

ГР-спектр продуктов сополимеризации имеет синглетную линию с изомерным сдвигом $\delta = 1,394\text{ мкм/сек}$ относительно SnO_2 , характерную для групп-



ИК-спектры мономера БВДФО (1), ПВХ (2), сополимера ВХ и БВДФО (3)

ны R_3Sn , что является подтверждением наличия в полимере боковых группировок $\sim\text{SnR}_3$ (R — алкил, арил) [6].

Результаты турбидиметрического титрования продуктов совместной полимеризации свидетельствуют об однородности состава образующихся продуктов и об отличии их от гомополимера ВХ. Последовательное четырехкратное переосаждение продуктов в метаноле с последующим определением олова показало постоянство содержания олова в полимере.

Приведенные данные позволяют сделать заключение, что в ходе сополимеризации действительно имеет место образование сополимеров ВХ и БВДФО.

Полученные в таблице данные, указывающие на факт вхождения звеньев БВДФО в цепь ПВХ, позволили перейти к оценке относительных реакционноспособностей пары мономеров. Результаты расчета r_1 , r_2 по методу Файнемана — Росса [7], хорошо согласуются с результатами расчета по Джоши — Капуру [8]: $r_1(\text{ВХ}) = 2,0 \pm 0,3$; $r_2(\text{БВДФО}) \rightarrow 0$. Легко видеть, что система отвечает случаю, когда один из сомономеров не способен к гомополимеризации, и, действительно, попытки радикальной гомополимеризации БВДФО в аналогичных условиях не привели к успеху.

Сополимеризация ВХ с БВДФО (1 вес. %, ДАК, 60°)

ВХ	БВДФО	Продолжи- тельность реакции, часы	Конверсия, вес. % от смеси моно- меров	Содержание, вес. %		Состав сополимера, мол. %		[η], дЛ/г	Молекуляр- ный вес $M \cdot 10^{-3}$
				Sn	Cl	ВХ	БВДФО		
100	0	12	83	0	57,4	100	0	0,31	28
97	3	1,5	8,8	1,8	50,2	99,0	1,0	0,15	13
95	5	2	9,4	3,3	47,0	98,0	2,0	0,10	10
90	10	6	8,3	7,8	41,1	94,8	5,2	0,05	—
85	15	12	10,6	10,0	37,5	93,0	7,0	0,03	—
80	20	12	7,1	13,0	34,6	89,8	10,2	—	—
70	30	41	8,2	14,4	—	88,4	11,6	—	—
60	40	53	1,8	14,8	—	87,7	12,3	—	—

Увеличение содержания БВДФО в исходной мономерной смеси приводит к снижению выхода полимерного продукта и некоторому падению молекулярного веса, на что указывает снижение вязкости растворов полимера (таблица).

Сравнивая реакционные способности оловоорганических мономеров: триэтилвинилолова [1], *n*-бутилвинилдихлорида олова [2] и *n*-бутилвинилдифенилолова видно, что последний из них наименее реакционноспособен при сополимеризации с ВХ.

Выходы

1. Синтезирован оловоорганический мономер — *n*-бутилвинилдифенилолово (БВДФО) и определены его физико-химические константы.
2. Осуществлена радикальная сополимеризация БВДФО с винилхлоридом, доказан сополимерный характер продуктов реакции и оценены относительные реакционные способности пары мономеров, оказавшиеся равными: $r_1 = 2,0 \pm 0,3$; $r_2 = 0$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, Т. Б. Заварова, В. В. Мальцев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А11, 803, 1969.
2. В. А. Яшков, В. В. Мальцев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б13, 866, 1971.
3. Н. Е. Ramsden, Пат. США 2873287, 1959.
4. Н. Е. Ramsden, S. Plains, Пат. США 3143531, 1964.
5. S. D. Rosenberg, A. J. Gibbons, Н. Е. Ramsden, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2137, 1957.
6. В. И. Гольданский, В. В. Храпов, О. Ю. Охлобыстин, В. Я. Рочев, Химические применения мессбаузеровской спектроскопии, гл. 6, изд-во «Мир», 1970, стр. 265.
7. M. Fine and S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
8. R. Joshi, S. Kapoor, J. Polymer Sci., 14, 507, 1954.