

УДК 541.64:547.538:542.952

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С АКРИЛАТАМИ И СТРУКТУРНО-ОКРАШЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ БИНАРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 1997 г. А. П. Доня\*, М. К. Пактер\*\*, М. А. Шалимова\*

\*Донбасская государственная академия строительства и архитектуры  
339023 Макеевка

\*\*Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс  
340059 Донецк, пр. Ильича, 97

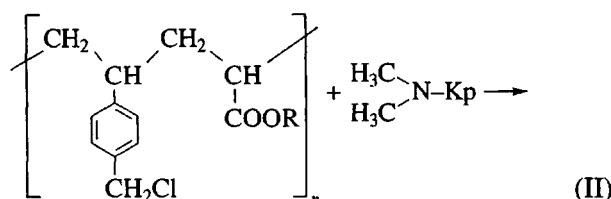
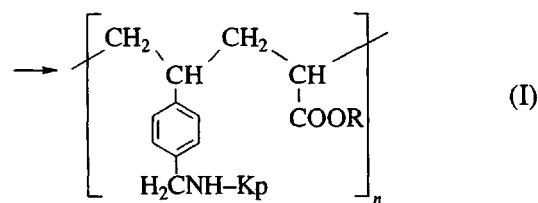
Поступила в редакцию 06.11.96 г.  
Принята в печать 21.01.97 г.

Изучена сополимеризация винилбензилхлорида с метил-, этил-, бутил- и октилакрилатами: измерены константы сополимеризации, изучены состав и структура бинарных сополимеров. Полимераналогичными превращениями образующихся сополимеров с аминосодержащими красителями (*n*-аминоазобензолом и *n*-диметиламиноазобензолом) получены структурно-окрашенные сополимеры. Количество связанного красителя определяется длиной блоков винилбензилхлоридных звеньев и размером углеводородного радикала акрилатных звеньев в цепях макромолекул сополимера. Предложены соответствующие корреляционные уравнения.

Работы в области синтеза и изучения сополимеров, содержащих реакционноспособные группы, представляют большой интерес, так как химическими превращениями этих групп могут быть получены ценные полимерные материалы, в частности структурно-окрашенные полимеры.

Предметом настоящей работы являются бинарная сополимеризация винилбензилхлорида с алкилакрилатами и полимераналогичные превращения этих сополимеров, приводящие к образованию структурно-окрашенных полимеров.

Сополимеризацией винилбензилхлорида (ВБХ) с метилакрилатом (МА), этилакрилатом (ЭА), бутилакрилатом (БА) и октилакрилатом (ОА) синтезированы бинарные сополимеры с высокоактивными хлорметильными группами, способными вступать в различные химические реакции [1–3]. В результате полимераналогичных превращений этих сополимеров по хлорметильным группам ВБХ-звеньев в реакциях с аминосодержащими красителями (Кр) *n*-аминоазобензолом (АБ)  $H_2N-Kr$  и *n*-диметиламиноазобензолом (ДАБ)  $(CH_3)_2N-Kr$  в настоящей работе получены структурно-окрашенные полимеры



Здесь R – углеводородный радикал акрилата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВБХ синтезировали по методике [4] и перед использованием перегоняли в вакууме:  $T_{\text{кип}} = 335\text{--}336\text{ K}$  (133 Па),  $n_D^{20} = 1.5762$ . Алкилакрилаты, освобожденные от гидрохинона 5%-ным раствором NaOH, сушили безводным  $Na_2CO_3$  и перегоняли в

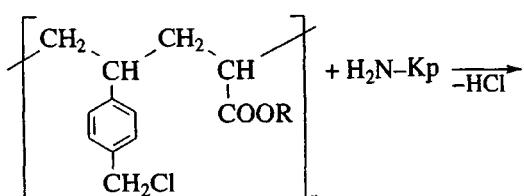


Таблица 1. Сополимеризация ВБХ ( $M_1$ ) с акрилатами при 343 К

Сополимер	Содержание ВБХ в исходной смеси $[M_1]$ , мол. доли	Содержание звеньев ВБХ (мол. доли) в сополимерах с акрилатами и длина блоков этих звеньев $L_{M_1}$							
		МА		ЭА		БА		ОА	
		[ $m_1$ ]	$L_{M_1}$	[ $m_1$ ]	$L_{M_1}$	[ $m_1$ ]	$L_{M_1}$	[ $m_1$ ]	$L_{M_1}$
1	0.8333	0.83	5.3	0.84	5.9	0.87	6.9	0.72	2.6
2	0.7500	0.76	3.6	0.77	3.9	0.81	4.5	0.66	2.0
3	0.5000	0.57	1.9	0.58	2.0	0.65	2.2	0.57	1.3
4	0.2500	0.37	1.3	0.36	1.3	0.47	1.4	0.52	1.1
5	0.1667	0.29	1.2	0.27	1.2	0.38	1.2	0.50	1.1
6	0.0909	0.19	1.1	0.17	1.1	0.27	1.1	0.49	1.0

Таблица 2. Константы сополимеризации ВБХ ( $M_1$ ) с акрилатами ( $M_2$ ) и параметры блочности Харвуда оптимальных сополимеров

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \times r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	$\sqrt{r_2/r_1}$	$R_X$
МА	0.86	0.38	0.3268	1.163	2.632	0.6647	63.63
ЭА	0.98	0.44	0.4312	1.020	2.273	0.6701	60.36
БА	1.18	0.20	0.2360	0.847	5.000	0.4117	67.30
ОА	0.32	0.008	0.0026	3.125	125	0.1581	95.18

вакууме: МА – 353 К (0.1 МПа),  $n_D^{20} = 1.4040$ ; ЭА – 316 К (13.7 кПа),  $n_D^{20} = 1.4068$ ; БА – 308 К (1.1 кПа),  $n_D^{20} = 1.4190$ ; ОА – 330 К (6.7 Па),  $n_D^{20} = 1.4350$ . Красители перед использованием перекристаллизовывали из спирта;  $T_{пл} = 398 - 400$  (АБ) и 389–390 К (ДАБ). По ним строились калибровочные графики для спектрофотометрического определения содержания красителя на спектрофотометре СФ-26, которое проводили в кювете толщиной 1 см при длине волны  $\lambda = 536$  нм.

Сополимеризацию осуществляли в ампулах в присутствии свежеперекристаллизованной перекиси бензоила (1% от массы мономеров) до 10%-ной конверсии. Полученные сополимеры растворяли в бензole и осаждали гексаном; сушили в вакууме до постоянной массы при 313 К. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа на содержание хлора. Константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  вычисляли по Келену–Тюдешу [5], а по ним определяли микроструктуру цепей с использованием методик, взятых из работ [6, 7]: длину блоков в сополимере – последовательностей однотипных звеньев мономеров  $L_M$  и параметр блочности Харвуда  $R_X$ . Состав сополимеров контролировали ИК-спектрами (спектрометр UR-20): отсутствие полосы поглощения в области 1620–1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$  – виниловая группа) и

сохранение полосы поглощения в области 780  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-Cl}$  – хлорметильная группа).

Реакцию сополимеров с АБ и ДАБ проводили в бензole (100 мл) с навесками, содержащими 0.01 моля винилбензилхлоридных звеньев и эквимольных количеств красителей. Массовые доли красителя, связанного по хлорметильным группам сополимеров, определяли фотоколориметрически по невступившему в реакцию количеству красителя в объединенных фильтратах после осаждения модифицированных сополимеров в циклогексан (100 мл) и промывки их на фильтре циклогексаном порциями по 25 мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты по сополимеризации приведены в табл. 1 и 2. Как видно, сополимеры обогащены звеньями ВБХ ( $r_1 > r_2$ ) практически при всех исходных соотношениях мономеров, кроме сополимеров ВБХ с ОА, среди которых сополимеры 1 и 2 характеризуются меньшими значениями содержания звеньев ВБХ по сравнению с исходными мономерными смесями.

Полученные значения констант сополимеризации указывают на то, что полимерные радикалы как ВБХ, так и их сомономеров, преимущественно реагируют с “чужим” мономером. Такая тенденция более выражена для пары сомономеров ВБХ–ОА. Величины  $1/r$ , тождественные

Таблица 3. Реакция сополимеров с красителями при 313 К в течение 1 ч

Сополимер*	Количество связанных красителей (мас. доли) в сополимерах ВБХ с акрилатами							
	МА		ЭА		БА		ОА	
	АБ	ДАБ	АБ	ДАБ	АБ	ДАБ	АБ	ДАБ
1	0.65	0.86	0.63	0.84	0.57	0.77	0.12	0.33
2	0.44	0.64	0.42	0.63	0.37	0.58	0.09	0.30
3	0.22	0.43	0.21	0.43	0.18	0.38	0.06	0.27
4	0.15	0.36	0.14	0.36	0.11	0.32	0.05	0.26
5	0.14	0.35	0.12	0.34	0.10	0.31	0.05	0.25
6	0.13	0.34	0.11	0.33	0.09	0.30	0.04	0.25

\* По табл. 1.

активности мономера при взаимодействии с “чужим” радикалом, указывают на более высокую активность ВБХ ( $1/r_2$ ) в сравнении с акрилатами ( $1/r_1$ ), в особенности в системе ВБХ–ОА (соответственно 125 и 3.125). Судя по данным табл. 2, активность ВБХ по отношению к акрилатному радикалу растет в ряду ОА > БА > МА ≈ ЭА, а активность акрилатов к ВБХ-радикалу ( $1/r_1$ ) – растет в ряду ОА > МА > ЭА > БА.

Произведение констант сополимеризации, позволяющее судить о строении сополимеров, во всех случаях показывает склонность мономеров к чередованию. Более выраженный эффект чередования наблюдается при сополимеризации ВБХ с ОА, где значения факторов полярности  $e$  мономеров в схеме Алfreя–Прайса ( $Q_1 = 0.61$ ;  $e_1 = -0.45$  [1];  $Q_2 = 0.62$ ;  $e_2 = 1.99$  [8]) наиболее сильно отличаются по абсолютной величине при практически одинаковой удельной активности мономеров  $Q$ . Склонность сомономеров к чередованию (по значениям  $r_1 \cdot r_2$  и  $R_X$ ), вызванная противоположностью знаков  $e_1$  и  $e_2$  в данных системах, изменяется в следующем порядке: ОА > БА > МА ≈ ЭА, т.е. зависит от длины углеводородного радикала в акрилате.

В значительной степени от длин углеводородных радикалов акрилатов зависит и реакция звеньев ВБХ сополимеров с аминосодержащими красителями. Так, данные табл. 3 свидетельствуют о том, что количество связанных красителей АБ и ДАБ во всех группах сополимеров (1–6) изменяется одинаково: МА > ЭА > БА > ОА. По-видимому, с удлинением углеводородного радикала в акрилатном звене сополимера возрастают пространственные затруднения из-за свертывания макромолекул и, как следствие, уменьшения доступности хлорметильных групп ВБХ-звеньев.

Попытка корреляции количества связанных красителей Кр (табл. 3) с содержанием ВБХ-звеньев в сополимерах ([ $m_1$ ]) из табл. 1), выполненная методом наименьших квадратов для сополимеров

ВБХ–МА в реакции с АБ, дала не совсем удовлетворительный результат:

$$\begin{aligned} \text{Кр(АБ)} = & (0.7378 \pm 0.1360)[m_1] - \\ & -(0.0823 \pm 0.0757) \\ n = 6, s_0 = & 0.0796, r_k = 0.9114 \end{aligned}$$

Значительно улучшается качество корреляции (повышается коэффициент корреляции  $r_k$  и уменьшается стандартное отклонение  $s_0$ ), если корреляцию этих данных проводить не с содержанием ВБХ-звеньев в сополимерах, а с длиной блоков из ВБХ-звеньев ( $L_{M_1}$ ) в цепях макромолекул:

$$\begin{aligned} \text{Кр(АБ)} = & (0.1234 \pm 0.0001)L_{M_1} - \\ & -(0.0071 \pm 0.0001) \\ n = 6, s_0 = & 0.0001, r_k = 0.9989 \end{aligned}$$

По всей видимости, акрилатное окружение ВБХ-звеньев понижает их пространственную доступность, в микроблоках ВБХ-звеньев избирательно сорбируются молекулы красителя, и их реакционность в таком окружении выше, чем в акрилатном. Кроме того, замещенные группы могут ускорить превращение соседних звеньев. Все эти факторы будут ослабевать с обогащением цепей сополимеров акрилатными звеньями и тем явственнее, чем больше длина углеводородных радикалов в них. Это отчетливо видно из двух параметров корреляций количества связанных красителей с длиной блоков из ВБХ-звеньев и числом атомов углерода в углеводородном радикале акрилатных звеньев  $N_C$  в цепях сополимеров:

$$\begin{aligned} \text{Кр(АБ)} = & (0.0965 \pm 0.0045)L_{M_1} - \\ & -(0.0189 \pm 0.0029)N_C + (0.0061 \pm 0.0075) \quad (1) \\ n = 24, s_0 = & 0.0367, r_k = 0.9810 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Кр(ДАБ)} = & (0.0951 \pm 0.0045)L_{M_1} - \\ & -(0.0196 \pm 0.0028)N_C + (0.2770 \pm 0.0075) \quad (2) \\ n = 24, s_0 = & 0.0365, r_k = 0.9809 \end{aligned}$$

Таблица 4. Структурное окрашивание оптимальных сополимеров

Состав исходной мономерной смеси $[M_1]/[M_2]$	$L_{M_1}$	$N_C$	Количество связанного красителя, мас. доли			
			АБ		ДАБ	
			эксперимент	расчет по уравнению (1)	эксперимент	расчет по уравнению (2)
0.6647	1.6	1	0.19	0.19	0.39	0.41
0.6701	1.7	2	0.17	0.18	0.39	0.40
0.4117	1.5	4	0.12	0.13	0.33	0.34
0.1581	1.0	8	0.05	0.01	0.25	0.22

Как видно из уравнений регрессии (1) и (2), угловые коэффициенты при  $L_{M_1}$  и  $N_C$  имеют различные знаки, но по абсолютной величине практически одинаковы, что указывает на адекватную чувствительность этих реакций к микроструктуре цепей сополимеров. В то же время значительное расхождение в величине свободных членов свидетельствует о гораздо более высокой реакционной способности ДАБ по сравнению с АБ в реакции с хлорметильными группами, что, вероятно, связано с облегченным протеканием кватернизации (реакция (II)) по третичной диметиламиногруппе ДАБ. Отметим также, что, согласно выражениям (1) и (2), максимальная глубина превращения отвечает не сополимерам с наиболее регулярным чередованием звеньев (оптимальным сополимером), а тем из них, которые характеризуются максимальной длиной блоков из активных ВВХ-звеньев и наименьшей длиной углеводородных радикалов в акрилатных звеньях цепей сополимеров.

Таким образом, проведенное исследование создает предпосылки для направленного регулирования микроструктуры макроцепей сополимеров винилбензилхлорида с акрилатами и глубины полимераналогичных превращений этих сополимеров с аминосодержащими красителями. В табл. 4 приведены экспериментальные данные по структурному окрашиванию оптимальных сополимеров (характеризуются наиболее регулярным строением и максимальным параметром блочно-

сти  $R_X$ ). Оптимальный состав исходных мономерных смесей определяли из соотношения [9]  $([M_1]/[M_2]) = \sqrt{r_2/r_1}$ . Сравнение приведенных в табл. 4 экспериментальных данных и рассчитанного по уравнениям (1) и (2) количества связанного красителя свидетельствует о достаточно высокой прогностической ценности установленных корреляций, что позволяет планировать получение модифицированных продуктов с заранее заданным комплексом свойств.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаханов Г.А., Джалилов А.Т., Аскаров М.А., Набиев М. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 11. С. 850.
2. Тростянская Е.Б., Нефедова Г.З. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 1. С. 49.
3. Даванков А.Б., Замбровская Е.В. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 9. С. 1330.
4. Аскаров М.А., Джалилов А.Т., Бабаханов Г.А., Набиев М. // Узб. хим. журн. 1971. № 4. С. 61.
5. Kelen T., Tudos F. // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 505.
6. Зильберман Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
7. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1984.
8. Greenley R.Z. // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 4. P. 505.
9. Доня А.П., Муравьева В.М., Высоцкий Ю.Б., Качурин О.И. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 7. С. 769.

## Copolymerization of Vinylbenzyl Chloride with Acrylates and Synthesis of Structural-Dyed Polymers on the Basis of These Copolymers

A. P. Donya\*, M. K. Pakter\*\*, and M. A. Shalimova\*

\* Donbass State Academy of Civil Engineering and Architecture,  
Makeevka, 339023 Ukraine

\*\* Ukrainian State Research Institute of Plastics,  
pr. Il'icha 97, Donetsk, 340059 Ukraine

Copolymerization of vinylbenzyl chloride with methyl-, ethyl-, butyl-, and octylacrylates was studied and the reactivity ratios for the copolymerization reaction were determined. The composition and structure of the resulting binary copolymers were established. Structural-dyed copolymers were obtained by polymer-analogous transformations of the copolymers with amine-containing dyes (*p*-aminoazobenzene and *p*-dimethylaminoazobenzene). The amount of structural-bound dye was found to depend on the length of vinylbenzyl chloride blocks and the size of a hydrocarbon radical of the acrylate unit in the macromolecular chain of copolymer. The corresponding correlation equations are derived.