

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

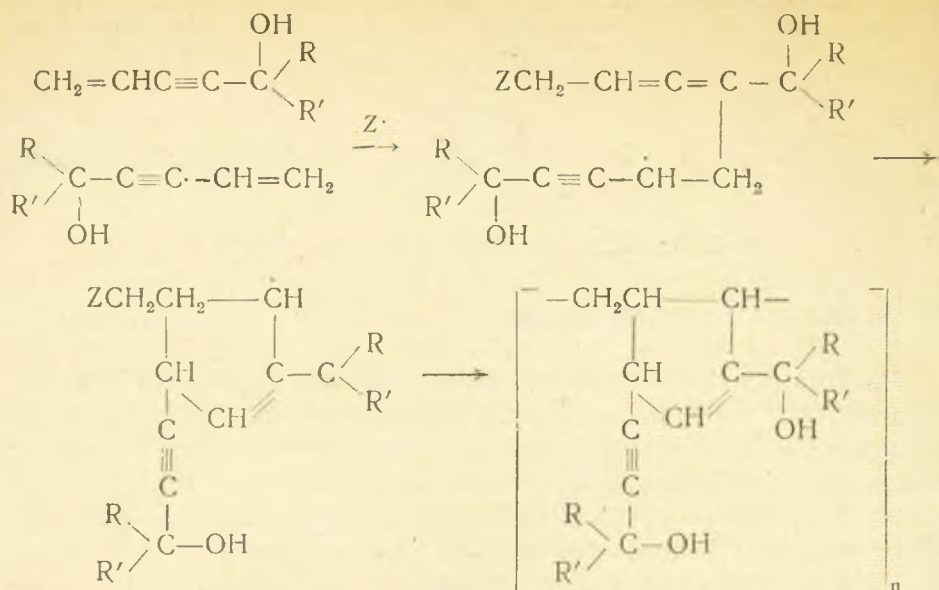
С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян

О механизме полимеризации винилэтинилкарбинолов

Реакция полимеризации винилацетиленовых соединений недостаточно изучена из-за невозможности получения конечных растворимых полимеров [1—3]. Начальная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола, по данным Назарова и Тереховой, происходит ступенчатой конденсацией двойной и тройной связей 6—8 мономерных единиц с образованием циклобутеновых колец [3].

Нами найдено, что при тщательном очищении продуктов радикальной полимеризации винилэтинилкарбинолов получают высокомолекулярные линейно-растворимые порошкообразные полимеры, которые не сшиваются и совершенно устойчивы на воздухе. Молекулярные веса этих полимеров, в зависимости от природы винилацетиленового спирта и способа полимеризации, колеблются от 10^4 до 10^6 ($[\eta] = 0,1—2,3$ (в спирте)). Значение остаточной ненасыщенности полимеров винилэтинилкарбинолов и их эфиров (ацетат, метиловый эфир) во всех случаях составляло около 50% на единицу мономера (100%). Химические исследования (бромирование, озонирование, гидратация) и спектроскопические данные показали, что полимерное звено образуется из двух молекул мономера и содержит по одной несопряженной двойной и тройной связи. В спектрах очищенных образцов полимеров, наряду с полосой ацетиленовой связи ($2220—2230\text{ см}^{-1}$), имеется отчетливо выраженная полоса ($1640—1650\text{ см}^{-1}$), которая, по всей вероятности, относится к валентным колебаниям однозамещенной двойной связи циклопентеновых колец [4]. Положение двойной и тройной связей элементарного звена полимера, содержащего пятичленное кольцо, показано реакцией озонолиза. Так, например, при озонировании полидиметилвинилэтинилкарбинола получена двуосновная поликетокислота типа малоновой кислоты (найденно %: С 52,89; Н 6,53; $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6)_n$. вычислено %: С 52,17; Н 6,08), которая при нагревании легко декарбоксилируется с образованием одноосновной поликетокислоты. (найденно кислотное число 223; $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4)_n$. вычислено кислотное число 215).

На основании полученных данных механизм реакции полимеризации винилэтинилкарбинолов и их эфиров можно представить следующей схемой:



По-видимому, рост цепи происходит в результате присоединения радикала к двум молекулам мономера в положении 1,4 и 1,2 (из-за неустойчивости алленового радикала) последовательно или в один акт с образованием неопределенного радикала, который стабилизируется внутримолекулярной циклизацией и изомеризацией, превращаясь в циклический радикал.

Как и следовало ожидать, при нагревании (выше 150°C) полученных линейно-циклических полимеров в условиях плавления происходит сшивание по имеющимся неопределенным связям с образованием твердых, нерастворимых полимеров.

При изучении совместной полимеризации винилэтинилкарбинолов с виниловыми мономерами (стирол, винилацетат, акрилонитрил, метилметакрилат) также были получены линейные растворимые порошкообразные сополимеры.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Price, F. McKeon, J. Polymer Sci. **41**, 445 (1959).
2. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1625 (1934).
3. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 66.
4. С. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников, А. Ф. Плате, Изв. АН СССР (серия физ.) **1953**, 1973.