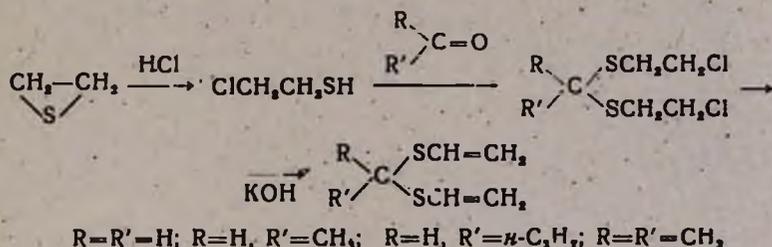


С. Г. Мацюян и А. А. Саякян

## Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XVIII. Синтез и изучение радикальной полимеризации дивинилмеркапталей и дивинилмеркаптолов

Ранее, в кратком сообщении, нами была отмечена возможность синтеза сернистых аналогов поливинилацеталей путем циклической полимеризации дивинилмеркапталей и дивинилмеркаптолов [1]. В настоящей работе описывается синтез и циклическая полимеризация дивинилмеркапталей формальдегида, ацетальдегида и *n*-масляного альдегида, а также дивинилмеркаптола ацетона. Синтез этих непредельных сернистых соединений производился по следующей схеме:



Первые две стадии синтеза—присоединение хлористого водорода к этиленсульфиду и конденсацию образующегося продукта с альдегидами или ацетоном осуществляли в одну операцию без выделения тиоэтиленхлоргидрина. Образующиеся  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилмеркапталей (и меркаптол) весьма токсичны\* и разлагаются при разгонке, вследствие чего дальнейшую стадию синтеза проводили с сырыми продуктами. Реакцию дегидрохлорирования осуществляли в вакууме (60—50 мм) нагреванием сырого дихлормеркапталей с порошкообразным едким кали при 130—150° с одновременной отгонкой образующихся при этом мономера и воды. Следует указать, что процесс дегидрохлорирования  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилмеркапталей протекает сравнительно легче, в более мягких условиях, чем дегидрохлорирование  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилацеталей [2—5]. Все полученные таким образом дивинилмеркапталей исследуемых альдегидов и дивинилмеркаптол ацетона представляют собой бесцветные жидкости с неприятным запахом, перегоняющиеся в вакууме без разложения; выходы чистых мономеров в пересчете на этиленсульфид составляют 30—35%.

\*  $\beta,\beta'$ -Дихлордиэтилмеркапталей (меркаптол) обладают сильным кожно-разъывным действием.

Исследование способности синтезированных мономеров к циклической полимеризации проводили в массе в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты. Оказалось, что в реакциях радикальной полимеризации дивинилмеркапталей проявляют близкую аналогию с дивинилацетатами. Блочная полимеризация полученных дивинилтиоацетатов, за исключением дивинилтиоформала, в условиях полимеризации изученных ранее дивинилацетатов (кеталей) [2—5] приводит к образованию линейных растворимых, эластичных полимеров. Растворимый полидивинилтиоформаль был получен лишь при термической полимеризации без инициатора или при длительном стоянии дивинилтиоформала на солнечном свете.

Для выяснения влияния продолжительности полимеризации на глубину превращения дивинилмеркапталей была проведена серия опытов при 60 и 80° в присутствии 1 мол % инициатора (рис. 1).

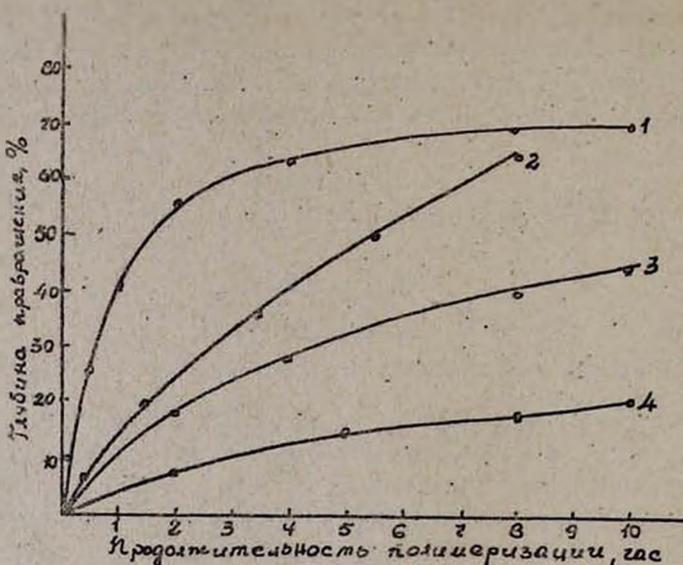


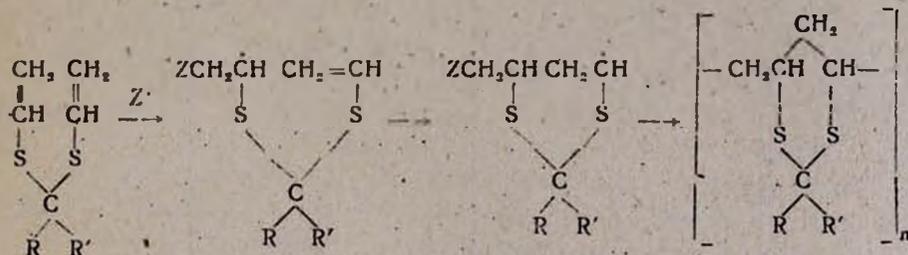
Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации от продолжительности реакции. Инициатор—1 мол. % динитрила азонизомасляной кислоты (от мономера). 1—Дивинилтиобутираль, 80°; 2—Дивинилтиоэтаналь, 60°; 3—Дивинилтиобутираль, 60°; 4—Дивинилтиокеталь ацетона, 60°.

Как видно из рисунка 1, увеличение альдегидного остатка дивинилтиоацетатов и понижение температуры реакции замедляют процесс полимеризации. Кинетические кривые полимеризации дивинилтиобутираля, дивинилтиоэтанала и дивинилтиокетала ацетона при 60° схожи, но заметно отличаются от кинетической кривой полимеризации дивинилтиобутираля при 80°. Глубина полимеризации последнего при 80°, как и в случае дивинилацетатов [3], вначале возрастает и через 4—6 часов становится практически постоянной, тогда как выход полимеров при 60° непрерывно возрастает по мере увеличения продол-

жительности реакции. Этот факт, по-видимому, можно объяснить легкостью разложения динитрила азоизомасляной кислоты при 80° в среде изучаемых мономеров, вследствие чего концентрация инициатора к концу первых 4—6 часов практически падает до нуля.

Продукты полимеризации дивинилмеркапталей представляют собой эластичные каучукообразные полимеры, растворимые в ароматических и хлорзамещенных углеводородах. Характеристическая вязкость очищенных образцов полидивинилмеркапталей колеблется от 0,1 до 0,2. В этих полимерах ИК спектры не обнаруживают заметного количества остаточной ненасыщенности. Так, на рисунке 2 приведены спектры поглощения в области валентного колебания двойной связи\* полидивинилтиоформаля (б) и полидивинилтиобутиряля (г); для сравнения на рисунке даны ИК спектры соответствующих мономеров.

Растворимость полученных полимеров и незначительное содержание винильных групп свидетельствуют о том, что полимеризация дивинилмеркапталей протекает главным образом по циклическому механизму с образованием циклов в главной цепи полимера, аналогично радикальной полимеризации дивинилацеталей [2—5]. Образующиеся полимеры содержат в качестве элементарного звена преимущественно 1,3-дитиодиоксановые кольца, связанные метиленовыми мостиками:



Рост цепи происходит в результате межмолекулярного нарастания циклических радикалов, которые в свою очередь образуются с помощью инициатора взаимодействием двух винильных групп мономера по типу „голова к хвосту“.

Как было отмечено выше, при изучении полимеризации дивинилтиоформаля в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, в отличие от других дивинилмеркапталей, наблюдалась желатинизация с образованием трехмерного нерастворимого полимера. Интересно отметить, что аналогичное явление ранее наблюдалось также при изучении полимеризации первого представителя дивинилацеталей—дивинилформаля. Склонность этого мономера к реакциям поперечного сшивания нами объяснена наличием некоторого количества трансoidalного поворотного изомера (конфигурации) в мономере, что было констатировано спектрами комбинационного рассеяния.

\* Как известно [6], атомы серы, непосредственно примыкающие к двойной связи, значительно понижают частоту этой связи (1580—1585 см<sup>-1</sup>).

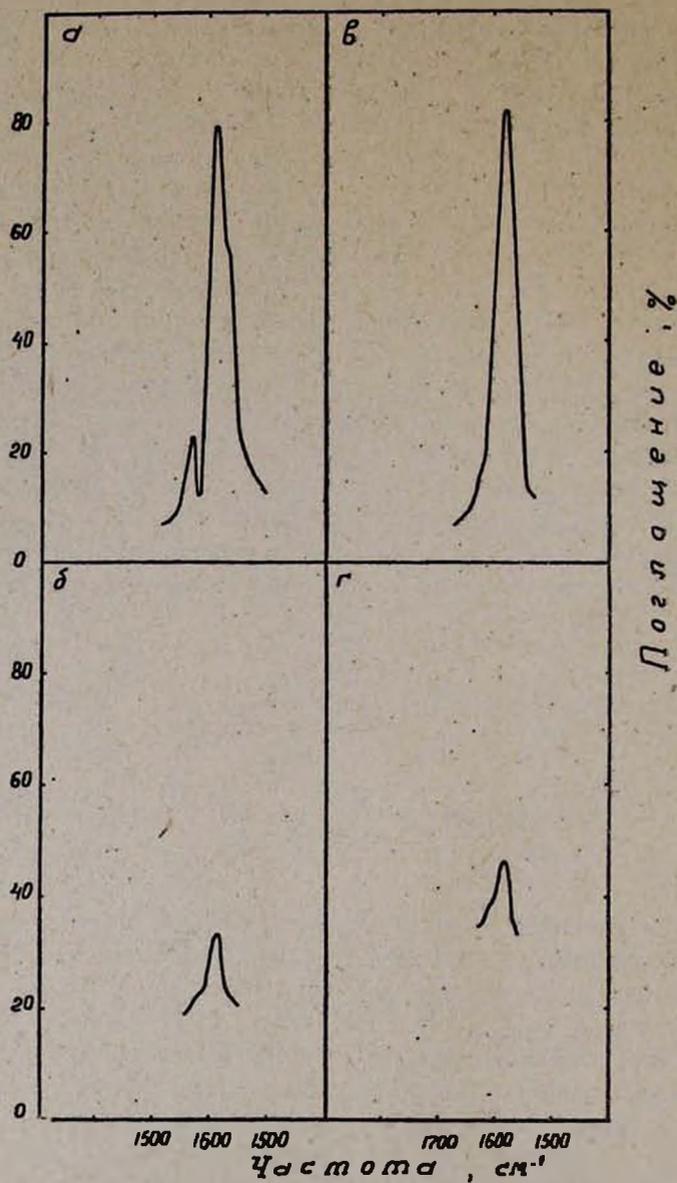


Рис. 2. ИК спектры поглощения в области валентных колебаний двойной связи: а—дивинилтиформаль, б—полидивинилтиформаль, в—дивинилтибутираль, г—полидивинилтибутираль.



## Экспериментальная часть

Этиленсульфид готовили по указаниям французского патента [7] пропускаем окиси этилена в водный раствор роданистого калия.

*Дивинилмеркапталъ формальдегида.* В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для пропуска газа, помещали раствор 44 г этиленсульфида в 300 мл сухого эфира. Смесь охлаждали до  $-10^\circ$  и насыщали сухим хлористым водородом до привеса 29 г. К полученному тиоэтиленхлоргидрину по порциям добавляли 13 г параформы и нагревали при перемешивании до кипения эфира. Для полного реагирования компонентов растворитель отгоняли, к остатку приливали 300 мл сухого бензола и реакционную смесь кипятили на масляной бане еще 8 часов. После полной отгонки бензола (в вакууме) вес сырого продукта составлял 53 г.

В толстостенную колбу (или медный реактор), снабженную мешалкой и дефлегматором с прямым холодильником, помещали полученный сырой  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилмеркапталъ формальдегида и 54 г порошкообразного едкого кали. Смесь нагревали при  $130-150^\circ$  таким образом, чтобы при остаточном давлении 70—50 мм в парах поддерживалась температура  $60-90^\circ$ . Отгонявшиеся продукты экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния, перегоняли в вакууме. После повторной перегонки дистиллята получено 15,4 г дивинилмеркапталя формальдегида (выход  $31,8\%$  от теоретического в пересчете на этиленсульфид) с т. кип.  $41-43^\circ$  при 0,5 мм;  $69-71^\circ$  при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,5680;  $d_4^{20}$  1,0900.  $MR_D$  найдено 39,68, вычислено 40,35.

Найдено %: S 48,80; 48,71

$C_8H_8S_2$ . Вычислено %: S 48,48.

*Дивинилмеркапталъ ацетальдегида* синтезировали таким же методом. В раствор 36,2 г этиленсульфида в 300 мл эфира при  $-10^\circ$  пропускали 26,3 г сухого хлористого водорода и затем нагревали при  $30-40^\circ$  в течение двух часов. После охлаждения ( $-10^\circ$ ) к реакционной смеси по порциям добавляли 25 мл ацетальдегида и оставляли на ночь. После отгонки растворителя и избытка альдегида получено 42,6 г сырого  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилмеркапталя ацетальдегида. Часть полученного продукта перегнали в вакууме, т. кип.  $114-117^\circ$  при 1,5 мм (с разложением);  $n_D^{20}$  1,5489;  $d_4^{20}$  1,2613.  $MR_D$  найдено 55,37, вычислено 55,64.

Найдено %: S 29,77; 30,08

$C_8H_{12}Cl_2S_2$ . Вычислено %: S 29,22.

Реакцию дегидрохлорирования проводили аналогично предыдущему. Из 20,6 г сырого дихлормеркапталя и 29 г едкого кали получено 7,3 г дивинилмеркапталя ацетальдегида ( $35,3\%$  в пересчете на этилен-

сульфид) с т. кип. 69—71° при 9 мм;  $n_D^{20}$  1,5458;  $d_4^{20}$  1,0338.  $MR_D$  найдено 44,70, вычислено 44,97.

Найдено %: S 44,14; 43,95

$C_6H_{10}S_2$ . Вычислено %: S 43,83.

*Дивинилмеркапталъ масляного альдегида.* Опыт проводили аналогично синтезу дивинилмеркапталя ацетальдегида. Из 49,5 г этиленсульфида, растворенного в 350 мл эфира, 30 г хлористого водорода и 31 г *n*-масляного альдегида получено 54,2 г сырого  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилмеркапталя масляного альдегида. При дегидрохлорировании 25 г этого дихлорида с помощью 29 г едкого кали при 140—160° в вакууме 60—40 мм получено 10,1 г дивинилмеркапталя масляного альдегида (выход 30,5% в пересчете на этиленсульфид) с т. кип. 95—97° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,5318;  $d_4^{20}$  0,9918.  $MR_D$  найдено 54,37, вычислено 54,21.

Найдено %: S 36,90; 37,25

$C_8H_{14}S_2$ . Вычислено %: S 36,74.

*Дивинилмеркаптол ацетона.* Опыт проводили аналогично синтезу дивинилмеркапталей. Из 21 г этиленсульфида в 200 мл эфира, 14 г хлористого водорода и 12 г сухого ацетона получено 24,02 г сырого  $\beta,\beta'$ -дихлорэтилмеркаптола ацетона. При дегидрохлорировании полученного дихлормеркаптола с помощью 25 г едкого кали при 130—150° в вакууме 60—50 мм получено 8,8 г дивинилмеркаптола ацетона (выход 31,4% в пересчете на этиленсульфид) с т. кип. 64—66° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,5346;  $d_4^{20}$  1,0102.  $MR_D$  найдено 49,34, вычислено 49,59.

Найдено %: S 40,40; 40,35

$C_6H_{14}S_2$ . Вычислено %: S 39,95.

*Полимеризация полученных мономеров.* Полимеризацию проводили в тщательно вымытых стеклянных ампулах, в которые помещали навески (0,5—1 г) свежеперегнанного мономера и динитрила азоизомаляной кислоты (1 мол. % от мономера). Ампулы охлаждали (—10°), продували азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате при определенной температуре. После окончания полимеризации ампулу быстро охлаждали и вскрывали. Образовавшийся полимер освобождали от непрореагировавшего мономера перегонкой с водяным паром и пересажением из бензольного раствора петролейным эфиром. Полученный полимер сушили в вакууме (10—20 мм) при 54° до постоянного веса. Результаты опытов по влиянию продолжительности полимеризации на степень превращения мономеров представлены на рисунке 1.

Во всех случаях, за исключением полидивинилтиоформаля, получены каучукообразные светло-желтые полимеры с высокой эластичностью, растворимые в бензоле, хлороформе, диоксане и др. Линейный растворимый полидивинилтиоформаль получили лишь после освещения

продукта самопроизвольной полимеризации дивинилтиоформала на солнечном свете (8 месяцев).

Измерение характеристической вязкости полученных полимеров проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов в бензоле.

*Гидролиз полидивинилтиобутирала.* К раствору 0,85 г полимера в 25 мл диоксана добавили раствор 0,45 г солянокислого гидроксил-амина в 3 мл 90%-ного спирта. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 4 часов. Выделившийся осадок промывали водой, растворяли в бензоле и переосаждали метанолом. Продукт отделяли центрифугированием и сушили в вакууме (2 мм). Получено 0,51 г поливинилмеркаптана (выход 85% от теоретического) в виде коричневой стекловидной массы, растворимой в бензоле, но не растворимой в воде.

Найдено %: S 50,75; 50,-5  
(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>n</sub>. Вычислено %: S 53,35.

Как видно из данных анализов, степень гидролиза составляет 95%. Полученный полимер давал характерные реакции на сульфид-рильную группу: с азотистой кислотой дает цветную реакцию, а с уксуснокислым свинцом образует меркаптид желтого цвета (температура размягчения около 250°).

Аналогичный гидролиз полидивинилтиоэтанола также приводит к образованию с хорошим выходом полидивинилмеркаптана.

*Окисление полидивинилтиоацеталей в сульфоны.* В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и холодильником, помещали навеску полимера 0,3—0,6 г, растворенную в 15 мл смеси бензола и уксусной кислоты (1:2 по объему), и 2—4 мл 28%-ной перекиси водорода. Реакционную смесь энергично перемешивали сначала при комнатной температуре (2—4 часа), затем при 50° в течение 5 часов. Сульфоны полидивинилтиоацеталей после охлаждения и разбавления водой выпадали в виде мелкодисперсного порошка (выход 60—75% от теоретического). Полученные сульфоны, в отличие от исходных полимеров, растворимы в низших спиртах. Степень окисляемости полимеров на основании данных анализов составляет 90—96%. Сульфоны полидивинилтиоэтанола и полидивинилтиобутирала при нагревании в капилляре размягчаются около 190—250°, темнеют и не плавятся. Сульфон полидивинилтиокетала ацетона размягчается при 230° и полностью плавится при 270°.

## В ы в о д ы

1. Синтезированы и охарактеризованы дивинилмеркапталы формальдегида, ацетальдегида и масляного альдегида, а также дивинилмеркаптол ацетона.

2. Исследована полимеризация указанных мономеров в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты и изучены некоторые свойства образующихся полимеров.

3. Показано, что радикальная полимеризация дивинилмеркапталей (меркаптола) протекает подобно полимеризации кислородсодержащих аналогов по циклическому механизму с образованием 1,3-дигиодиоксиновых циклов в главной цепи полимера. Склонность дивинилтиоформала к трехмерной полимеризации объяснена нами наличием трансoidного поворотного изомера в мономере.

4. Изучены полимераналогичные превращения полученных полимеров: окислением с помощью перекиси водорода получены соответствующие сульфоны, а реакцией гидролиза синтезирован поливинилмеркаптан с 1,3-тиогликолевой структурой.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 14 VI 1962

Ս. Գ. Մացոյան և Հ. Ս. Սահակյան

### ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորում XVIII: Գիվինիմերկապտ սկների և դիվինիմերկապտոլների սկրեզն ու ռադիկալ պոլիմերացման ռևուսմետաիզմը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցիկլիկ պոլիմերացման միջոցով պոլիվինիլացետալների ծծմբային անալոգներ ստանալու նպատակով սինթեզել և բնորոշել ենք մրջնալիզինի, քացախալիզինի ու կարագալիզինի դիվինիլմերկապտալները և ացետոնի դիվինիլմերկապտոլը: Սինթեզը կատարել ենք տեքստում բերված սխեմայի համաձայն դեհիդրոքլորելով  $\beta,\beta'$ -դիքլորդիվինիլմերկապտալները (մերկապտոլը), որոնք իրենց հերթին ստացվել են էթիլենսուլֆիդի հիդրոքլորման պրոդուկտի և ալիլհիդրների ու ացետոնի փոխազդմամբ:

Ուսումնասիրել ենք ստացված մոնոմերների պոլիմերացումը բլոկում ազդիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկալուծյամբ 60 և 80° ջերմաստիճաններում: Պարզվել է, որ բացառությամբ մրջնալիզինի դիվինիլմերկապտալի մնացած սինթեզած մոնոմերները նշված պայմաններում գոյացնում են ցիկլոդծային պոլիմերներ: Ստացված պոլիմերներն էլաստիկ կառուցվածքով են, որոնք լուծվում են օրգանական լուծիչներում (բենզոլ, քլորոֆորմ) և գործնականորեն չեն պարունակում չհագեցվածություն (կրկնակի կապեր):

Յուրջ է տրված, որ հետազոտվող պոլիմերացումն ընթանում է ցիկլիկ մեխանիզմով, պոլիմերի գլխավոր շղթայում գոյացնելով գլխավորապես 1,3-դիթիոդիօքսանային օղակներ: Մրջնալիզինի դիվինիլմերկապտալի ցանցային պոլիմերացման հակումը բացատրվել է մոնոմերի մեջ պատման իզոմերի տրանսիզմային ձևի ներկալուծյամբ, որի գոյությունը հաստատվել է սպեկտրոսկոպիկ եղանակով:

Ուսումնասիրել ենք ստացված պոլիմերների պոլիմեր անալոգիական փոխարկումները 280/-ոց ջրածնի սերոքսիդով օքսիդացնելիս ստացվել են

համապատասխան սուլֆոններ՝ դժվարահալ փոշու ձևով: Ինչպես և կարելի էր սպասել, պոլիդիլինիլմերկապտաները ադաթթվական հիդրոֆսիլամինի լուծույթի հետ տաքացնելիս տեղի է ունենում պոլիմերի հիդրոլիզ, և գոյունում է 1,3-դիթիոդիկոլալին կառուցվածքով պոլիդիլինիլմերկապտան:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Высокомолек. соед. **3**, 1755 (1961).
2. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолек. соед. **3**, 362 (1961).
3. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Л. М. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элиазян, Высокомолек. соед. **3**, 1010 (1961).
4. С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян, Высокомолек. соед. **3**, 1311 (1961).
5. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Высокомолек. соед. **3**, 1317 (1961).
6. П. П. Шарыгин, М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Т. Н. Шкурин, Л. Г. Столяров, А. П. Генич, Изв. АН СССР, ОХН **1381**, 1517.
7. Франц. пат. 797, 621 (1936) [С. А. **30**, 7122 (1936)].