

С. Г. Мацоян и М. Г. Восканян

## Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XXII. Изучение способности алифатических дивинилацеталей к циклической полимеризации

В ряде предыдущих работ [1—5] нами было показано, что при радикальной полимеризации дивинилацеталей происходит внутримолекулярная циклизация с одновременным межмолекулярным нарастанием цепи с образованием ацетальных производных поливинилового спирта. В этих исследованиях влияние величины и природы альдегидного остатка на способность к циклической полимеризации дивинилацеталей до сих пор изучалось преимущественно качественно.

В настоящей работе мы попытались количественно оценить реакционную способность некоторых полученных нами ранее алифатических дивинилацеталей и выявить их склонность как к циклической, так и к трехмерной полимеризации. В качестве объекта исследования были выбраны дивинилформаль (ДВФ), дивинилэтаналь (ДВЭ), дивинилбутираль (ДВБ) и дивинилизоамиаль (ДВИА).

Для оценки реакционной способности указанных мономеров были определены начальные скорости и энергии активации реакции полимеризации. Изучение процесса полимеризации проводили в блоке с помощью динитрила азоизомасляной кислоты (ДНАК) и перекиси бензоила (ПБ) в интервале температур 60—80°.

При выбранных стандартных условиях в начальных стадиях, когда глубина превращения не превышает 8—12%, полимеризация, как следовало ожидать, происходит стационарно, с постоянной скоростью (рис. 1). Однако оказалось, что в ранее изученных условиях полимеризация протекает со значительным индукционным периодом, т. е. имеет место ингибирование реакции полимеризации, как, например, при 70° (рис. 1 А).

Для сравнения на рисунке приведена также начальная скорость полимеризации дивинилпропионоля (ДВП) в присутствии ДНАК. Как видно из рисунка, увеличение альдегидного остатка дивинилацеталей приводит к повышению длительности индукционного периода; при этом период ингибирования, как показано на примере ДВФ, в присутствии ПБ значительно больше, чем при иницировании с помощью ДНАК.

Установлено, что индукционные периоды вызваны наличием ингибирующей примеси, в частности кислорода воздуха. Действительно,

после тщательной химической очистки и удаления воздуха, растворенного в мономере, а также из реакционного сосуда, кинетические кривые исходили из начала координат (рис. 1 Б).

Прямолинейная зависимость выхода полимера от времени дает нам возможность из наклона прямой определить начальную скорость

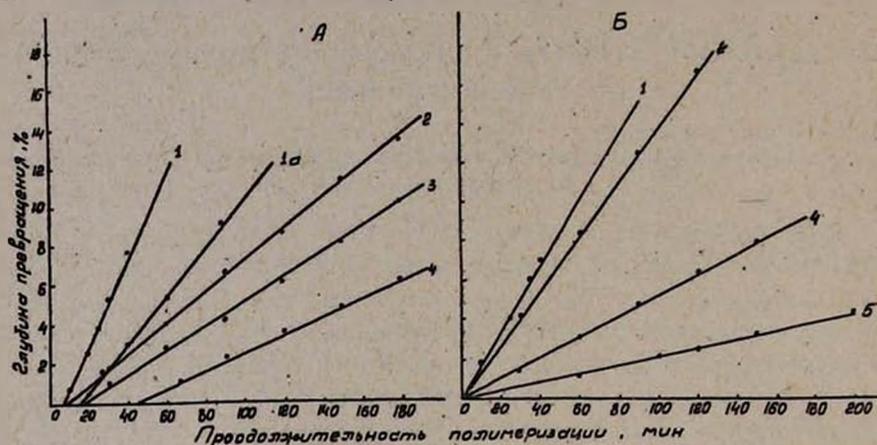


Рис. 1. Скорость полимеризации дивинилацетатов в присутствии 0,2 мол. % ДНАК при 70°. А—кинетика ингибированной полимеризации, Б—кинетика полимеризации без индукционного периода: 1—ДВФ; 2—ДВЭ; 3—ДВП; 4—ДВБ; 5—ДВИА. 1а—Кинетика ингибированной полимеризации ДВФ в присутствии 0,2 мол. % ПБ при 70°.

полимеризации. Энергия активации оценена путем подстановки в уравнение Аррениуса вместо констант скорости тангенса угла наклона начального участка кинетической кривой. На рисунке 2 дана темпера-

Таблица 1

Средние величины начальной скорости и энергии активации полимеризации дивинилацетатей

R и RCH $\begin{cases} \text{OCH}=\text{CH}_2 \\ \text{OCH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	$\lg \alpha^2/\text{сек } 10^{-5}$ при температуре °C					ε ккал/моль.
	60	65	70	75	80	
H	0,72	1,41	2,47	—	—	27,76
CH <sub>3</sub>	0,62	1,22	2,29	—	—	28,21
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	—	0,73	1,66	3,54	37,28
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	—	0,28	0,64	1,47	40,21

турная зависимость начальной скорости полимеризации, с помощью которой графически вычислены величины полной (эффективной) энергии активации процесса циклической полимеризации.

В таблице 1 приведены результаты определения начальных скоростей полимеризации ( $\lg \alpha$ ) при разных температурах и величины вычисленных энергий активации ( $\epsilon$ ).

Как видно из данных таблицы 1, увеличение альдегидных остатков мономеров замедляет процесс радикальной полимеризации дивин-

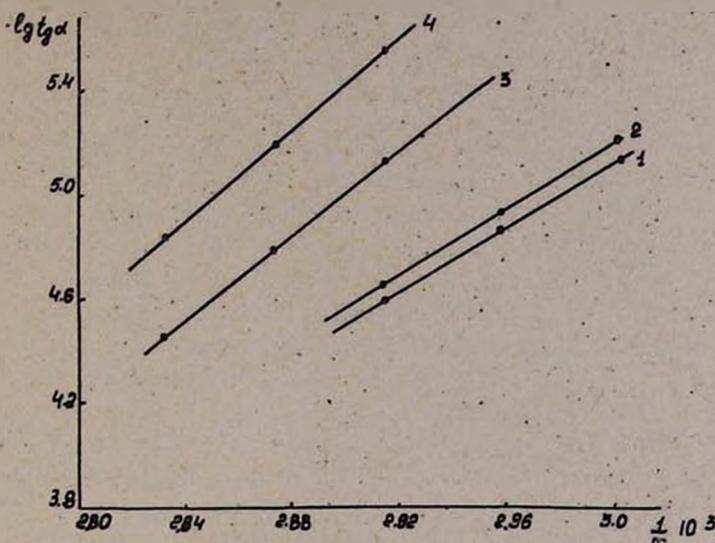


Рис. 2. Зависимость логарифма тангенса угла кривой начальной скорости полимеризации ( $\lg \alpha$ ) от обратной абсолютной температуры ( $1/T$ ): 1—ДВФ, 2—ДВЭ, 3—ДВБ, 4—ДВИА.

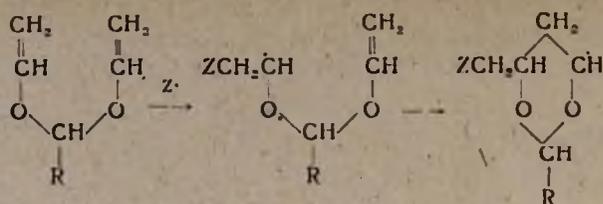
нилацеталей. Этот вывод подтверждается увеличением энергии активации в ряду мономеров ДВФ—ДВЭ—ДВБ—ДВИА.

Как известно, эффективная величина энергии активации процесса полимеризации определяется выражением  $\varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon_{ин} + (\varepsilon_p - \frac{1}{2} \varepsilon_0)$ , где

$\varepsilon_{ин}$ ,  $\varepsilon_p$  и  $\varepsilon_0$ —энергии активации элементарных реакций инициирования (для ДНАК  $\varepsilon_{ин} \approx 30$  ккал/моль), роста и обрыва цепи соответственно.

Величина  $(\varepsilon_p - \frac{1}{2} \varepsilon_0)$  для многих мономеров при винильной полимеризации равна 4—7 ккал/моль [6].

Однако вычисленные величины для исследуемых мономеров в зависимости от алкильного остатка дивинилацеталей составляют от 12 до 25 ккал/моль. Полученные нами повышенные данные энергии активации роста цепи для дивинилацеталей указывают, по-видимому, на то, что при полимеризации имеет место циклизация, на что требуется дополнительная энергия активации. Действительно, при радикальной полимеризации дивинилацеталей стадия роста цепи состоит из двух элементарных актов: присоединение свободного радикала (инициатора и растущей цепи) к двойной связи и внутримолекулярная циклизация образовавшегося непредельного радикала с участием второй двойной связи мономера:



Таким образом, по мере утяжеления алкильных остатков (R) дивинилацеталей вследствие стерического затруднения дополнительная энергия активации, необходимая для циклизации, повышается, что и приводит к уменьшению способности мономеров к полимеризации.

Следует отметить, что при кинетических исследованиях для ДВФ, в отличие от других дивинилацеталей, наблюдалось гелеобразование. При азоницировании (ДНАК) после достижения степени конверсии, равной 13,5%, происходит реакция поперечного сшивания с образованием трехмерного нерастворимого полимера. В таблице 2 приведена зависимость выхода растворимых и нерастворимых полимеров ДВФ от продолжительности полимеризации; момент желатинизации (13,5%) был определен графически из данных этой таблицы.

Таблица 2

Время в минутах	Выход* полимера в %		Выход** полимера в %
	раствори- мого	нераствори- мого	
40	1,47	—	31,42
90	8,90	—	35,96
120	12,67	—	36,50
165	16,76	—	—
170	—	11,20	—
200	—	15,60	—
240	—	24,12	36,99
300	—	36,75	37,79
340	—	51,15	39,05
900	—	—	40,78

\* В присутствии 0,5 моль. % ДНАК при 60°.

\*\* В присутствии 1 мол. % ПБ при 80°.

Такое своеобразное поведение ДВФ в процессе полимеризации наблюдается и для первого представителя в ряду сернистых аналогов дивинилацеталей—дивинилтиоформала. Склонность последнего к трехмерной полимеризации нами объяснена наличием в мономере транс-идного поворотного изомера, что было подтверждено методом спектроскопии [7]. С этой целью мы исследовали спектры комбинационного рассеяния изучаемых четырех дивинилацеталей. При сравнении

Таблица 3

Комбинационные частоты в области винильной группы дивинилацетатов в  $\text{см}^{-1}$ 

Мономер	Валентные колебания (C—C) <sup>v</sup>	Валентные колебания (C—H) <sub>v</sub>	Деформационные колебания (C—H) <sub>d</sub>
ДВФ	1646	3117	932
	1626	3028 3046	992
ДВЭ	1643	3116	953
		3043	
ДВБ	1645	3117	931
		3036	
ДВИА	1641	3116	936
		3046	

спектров в области винильной группы мономеров для ДВФ было обнаружено большее число комбинационных частот (таблица 3). Так, для двойной связи у ДВФ наблюдаются две основные частоты  $1646 \text{ см}^{-1}$  и  $1626 \text{ см}^{-1}$ , в то время как у высших дивинилацетатов обнаружена одна частота  $1641\text{—}1645 \text{ см}^{-1}$ .

Появление указанного дуплета ( $1646 \text{ см}^{-1}$  и  $1626 \text{ см}^{-1}$ ) можно понять как следствие поворотной изомерии, что для ДВФ, по-видимому, обусловлено наличием двух поворотных (ротационных) изомеров с цисоидной и трансидной формами. Свободное вращение винильных групп высших дивинилацетатов вокруг C—O-связи затруднительно вследствие пространственного эффекта, вызванного алкильными остатками, и поэтому для них энергетически выгодной конформацией является, очевидно, цисоидная форма. На основании измерения интенсивности комбинационных линий для ДВФ было найдено, что трансидная форма в мономере составляет 27%.

В обычных условиях радикальной полимеризации дивинилацетатов высших альдегидов в силу благоприятного для циклизации расположения двух винильных групп реакция направляется в сторону образования линейно-циклических полимеров, даже до максимального значения глубины превращения 60—80% [1—5]. Однако надо полагать, что каталитическим воздействием на алифатические дивинилацетаты можно изометрически преодолеть разделяющий энергетический барьер внутреннего вращения, что и приведет к образованию трехмерных полимеров. Под действием ионных катализаторов ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ) полимеризация как ДВФ, так и ДВЭ и ДВБ в блоке, действительно, направляется в сторону образования трехмерных нерастворимых полимеров. Аналогичное явление наблюдается и при ультрафиолетовом облучении (лампа СВДШ-250) этих мономеров в присутствии ДНАК и ПБ. Любопытно отметить, что своеобразное поведение трансидной формы мономерного ДВФ, вызывающего поперечное сшивание, проявля-

ется в зависимости от характера радикального инициирования. Как видно из таблицы 2, в противоположность азоиницированию (ДНАК) перекисное инициирование (ПБ) ДВФ, как и других дивинилацеталей [1—5], до максимального значения степени превращения (40%) приводит к образованию исключительно линейных растворимых полимеров. Однако выяснилось, что отличительной особенностью полимеризации в присутствии ДНАК является образование полимеров со сравнительно большим молекулярным весом (таблица 4).

Из таблицы 4 следует, что полученные в присутствии ДНАК (при одинаковых условиях) полимеры имеют более высокую характеристическую вязкость  $[\eta]$ , чем полимеры, полученные с помощью ПБ.

Учитывая это обстоятельство, склонность ДВФ к линейно-циклической или сетчато-пространственной полимеризации в зависимости от характера радикального инициирования можно объяснить тем, что между моментом гелеобразования и средней длиной линейных цепей (молекулярный вес), как известно, имеется обратная зависимость [8].

Таким образом, увеличение молекулярного веса полимеров ДВФ в процессе полимеризации в присутствии ДНАК, а также наличие трансoidной формы в мономере способствуют трехмерной полимеризации. Для высших дивинилацеталей, содержащих в альдегидном остатке до 5 углеродных атомов, вследствие практического отсутствия трансoidной формы в мономере реакция полимеризации, независимо от природы радикального инициирования, направляется, главным образом, в сторону образования линейно-циклических полимеров; при этом по мере увеличения альдегидного остатка из-за пространственного эффекта способность дивинилацеталей к циклической полимеризации понижается.

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Мушегяну и Р. М. Хачатряню за снятие спектров и консультации при их анализе.

### Экспериментальная часть

*Очистка мономеров.* Условия синтеза дивинилацеталей приведены в работах [2,3]. Мономеры после предварительной перегонки обрабатывали порошкообразным едким кали при 90—100°, сушили металлическим натрием и дважды перегоняли в токе сухого азота при атмосферном давлении или в вакууме. Константы очищенных мономеров приведены в таблице 5.

Динитрил азоизомасляной кислоты очищали двукратной перекристаллизацией из абсолютного эфира (т. пл. 102—103°), а перекись бензоила дважды переосаждали из хлороформного раствора в метаноле; т. пл. 104°.

Таблица 4

Полимер	Характеристическая вязкость $[\eta]$ поливинилацеталей	
	$[\eta]$	
	в присутствии ПБ	в присутствии ДНАК
ДВФ	0,11	0,32
ДВЭ	0,114	0,34
ДВБ	0,12	0,22

**Методика проведения полимеризации.** Мономер применяли в кинетических опытах сразу после перегонки. Полимеризацию проводили в блоке в тщательно вымытых стеклянных ампулах. Перед заправлением ампулу, содержащую навеску мономера (1 мл) и инициатора

Таблица 5

Константы очищенных дивинилацеталей

Мономер	Т. кип. С/680 мм	Т. кип. С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
дивинилформаль	88—89	—	1,4143	0,9021
дивинилэтаналь	100—101	—	1,4174	0,8960
дивинилпропиональ	118—119	—	1,4202	0,8966
дивинилбутираль	138—139	43/12	1,4233	0,8707
дивинилизоамиаль	—	48/12	1,4251	0,8733

(0,2 мол. % от мономера), охлаждали смесью твердой углекислоты и ацетона при  $-78^\circ$ , продували чистым азотом и вакуумировали масляным насосом при 0,5—1 мм в течение 0,5 часа. Ампулу после термостатирования с точностью  $\pm 0,2^\circ$  в течение определенного времени быстро охлаждали, вскрывали и содержимое разбавляли очищенным бензолом. Полимеры освобождали от непрореагировавших мономеров, а также от бензола тщательной перегонкой с водяным паром и сушили в вакууме (10 мм) при  $50—70^\circ$  до постоянного веса. Глубину превращения мономера определяли по весу полученного полимера.

В случае откачки ампулы водоструйным насосом (10 мм) при охлаждении ледяной водой наблюдалось ингибирование реакции полимеризации и при этом кинетические кривые не исходили из начала координат.

### В ы в о д ы

1. Исследована способность алифатических дивинилацеталей к циклической полимеризации в присутствии радикальных инициаторов.

2. Определены начальные скорости и энергии активации реакции полимеризации дивинилацеталей, содержащих в альдегидном остатке от 1 до 5 углеродных атомов.

3. Установлено, что по мере увеличения альдегидных остатков дивинилацеталей способность их к циклической полимеризации понижается вследствие увеличивающегося пространственного эффекта.

4. Найдено, что молекулярный вес полимеров дивинилацеталей, полученных в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты, значительно больше, чем полимеров, полученных в присутствии перекиси бензоила.

5. Склонность первого представителя дивинилацеталей—дивинилформалья к трехмерной полимеризации объяснена наличием трансид-

ной поворотной формы в мономере, что подтверждено спектроскопическим методом.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 8 II 1963

Ա. Գ. Մացոյան և Մ. Գ. Ոսկանյան

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղագրում XXII Արիֆատիկ գիվինիլացետատների ցիկլիկ պոլիմերացման  
ընդունակության ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա հաղորդման մեջ ուսումնասիրվել է նախկինում սինթեզված մի քանի արիֆատիկ գիվինիլացետատների ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակությունը ռադիկալային ինիցիատորների ներկայությամբ: Որոշված են գիվինիլֆորմալի, գիվինիլէթանալի, գիվինիլլուտաիրալի և գիվինիլլիպոամիալի պոլիմերացման սկզբնական արագությունները 60—80° ինտերվալում և հաշված են այդ ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաները: Կանգնված է, որ ուսումնասիրվող գիվինիլացետատների շարքում այդեհիդալին մնացորդը մեծացնելիս, տարածական էֆեկտն ավելանալու պատճառով, մոնոմերների ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակությունը ընկնում է:

Պարզված է, որ գիվինիլֆորմալի պոլիմերացումը ազոբիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ, ի տարբերություն մնացած գիվինիլացետատների, բերում է ցանցային անլուծելի պոլիմերի գոլացման և կոնվերսիայի աստիճանը հասնում է 13,5%: Այդ երևույթը բացատրվել է մոնոմերի մեջ տրանստրիպլին ձևի շրջադարձ իզոմերի գոլությամբ, որը հաստատվել է սպեկտրալ սովյանների հիման վրա: Պարզվել է նաև, որ գիվինիլացետատների ազոբիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ պոլիմերացման պրոցեսում առաջանում են ցիկլիկ պոլիմերների երկար շղթաներ ավելի մեծ մոլեկուլային կշռով, քան բենզոլի պերօքսիդի ներկայությամբ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция I. Москва, 1960, 101 (J. Polym. Sci. **52**, 189, 1961).
2. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолекуляр. соед. **3**, 562 (1961).
3. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Л. М. Акоюн, М. Г. Восканян, Н. М. Морьян, М. А. Элизян, Высокомолекуляр. соед. **3**, 1010 (1961).
4. С. Г. Мацюян, Л. М. Акоюн, Высокомолекуляр. соед. **3**, 1312 (1961).
5. С. Г. Мацюян, М. А. Элизян, Э. Ц. Геворкян, Высокомолекуляр. соед. **4**, 1515 (1962).
6. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации. АН СССР, Москва, 1959, 14.
7. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 463 (1962).
8. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. АН СССР, Москва, 1960, 528.