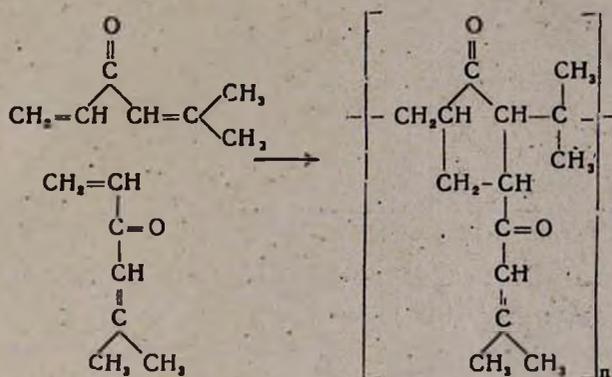


М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян и С. Г. Мацюян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XXIV. Изучение совместной полимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутирилкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпиридином

В одном из сообщений было показано, что при радикальной полимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутирилкетона происходит циклизация с одновременным участием двух молекул мономера с образованием циклопентановых колец в главной цепи полимера [1]:



Представляло интерес изучение поведения замещенных дивинилкетонов в реакциях сополимеризации с виниловыми мономерами. В настоящей работе исследована возможность циклической сополимеризации пропенилизопропенилкетона ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3)$, ПИК)

и винилизобутирилкетона ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)$, ВИК) с акрилонитрилом (АН), хлористым винилиденом (ХВ) и 2-метил-5-винилпиридином (МВП).

Изучение совместной полимеризации этих систем, за исключением сополимеризации с участием АН, проводили в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила (от общего количества мономеров) при 80°. В случае системы ПИК—АН и ВИК—АН для предотвращения «грехмерной полимеризации»* сополимеризация осуществлялась в диметилформамиде.

* При сополимеризации в блоке происходит структурирование с образованием нерастворимого сополимера.

Для количественной оценки способности указанных пар к сополимеризации были определены относительные активности мономеров. С этой целью полимеризацию проводили до степени превращения, равной в среднем 10–20%. Состав сополимеров вычисляли по содержанию хлора и азота. Полученные сополимеры всех составов представляют собой белые порошки, растворимые в бензоле, ацетоне, хлороформе. С помощью измерения удельной вязкости нами было изучено влияние состава мономеров в исходной смеси на величину макромолекул образовавшегося сополимера.

В таблицах 1–6 приведены данные о сополимеризации ПИК и ВИК с тремя виниловыми мономерами, необходимые для расчета констант сополимеризации γ_1 и γ_2 . На основании результатов анализа построены графики состава сополимеров ПИК с ХВ, МВП и АН (рис. 1а, б, в) и ВИК с ХВ, МВП и АН (рис. 2а, б, в). Константы сополимеризации определены графически по общему интегральному уравнению

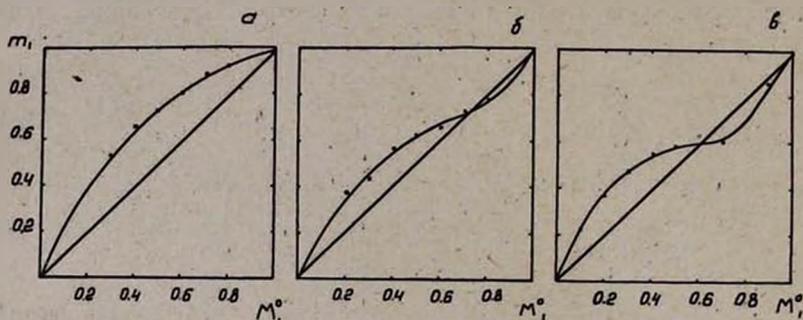


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси. m_1 — молярная доля ПИК в сополимере; M_1^0 — молярная доля ПИК в смеси мономеров; а — ПИК—ХВ, б — ПИК—МВП, в — ПИК—АН.

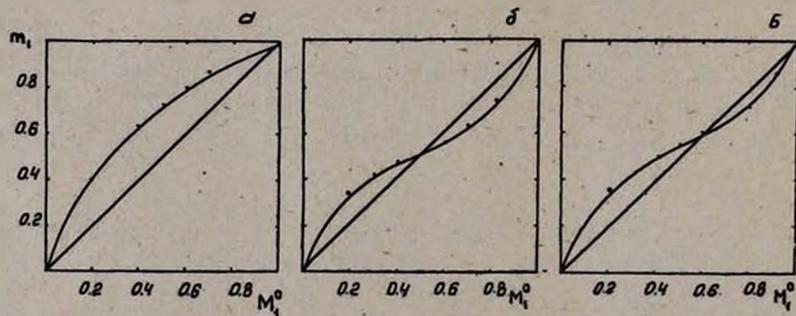


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси. m_1 — молярная доля ВИК в сополимере; M_1^0 — молярная доля ВИК в смеси мономеров; а — ВИК—ХВ, б — ВИК—МВП, в — ВИК—АН.

состава Майо и Льюиса [2]. Эффект чередования мономеров в сополимере определяется, как известно, произведением констант полимеризации $\gamma_1 \cdot \gamma_2$, а относительная реакционная способность исследуемых диеновых компонентов по отношению к радикалу виниловых мономер-

Таблица 1

Сополимеризация пропенилизопропенилкетона (M_1) с хлористым винилиденом (M_2)

Исходная смесь мономеров, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина сополимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации, моли		Содержание хлора в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1	M_2			M_1	M_2		ПИК	ХВ	
0,0399	0,00989	60	16,28	0,03253	0,00924	5,305	91,86	8,14	0,066
0,0349	0,0149	75	15,25	0,02973	0,01369	7,69	88,26	11,74	0,054
0,0299	0,01989	65	13,77	0,02452	0,01836	13,095	80,19	19,81	0,039
0,0249	0,02489	100	16,43	0,01906	0,02275	17,905	73,15	26,85	0,038
0,01950	0,02989	70	9,45	0,01688	0,02835	22,73	66,19	33,81	—
0,0149	0,03489	110	11,90	0,01195	0,03226	32,20	52,88	47,12	—

Таблица 2

Сополимеризация пропенилизопропенилкетона (M_1) с 2-метил-5-винилпиридином (M_2)

Исходная смесь мономеров, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина сополимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации, моли		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1	M_1			M_1	M_2		ПИК	МВП	
0,00786	0,00196	30	14,86	0,00671	0,00166	2,615	79,08	20,92	0,086
0,00691	0,00294	20	15,22	0,00581	0,00254	3,36	72,98	27,02	—
0,00595	0,00394	20	17,32	0,00481	0,00336	4,205	65,99	34,01	0,104
0,00483	0,00497	20	18,09	0,00372	0,00428	4,69	61,95	38,05	—
0,00393	0,00593	20	17,20	0,00306	0,00528	5,30	56,84	43,16	0,116
0,00293	0,00693	20	15,22	0,00229	0,00606	6,99	42,4	57,6	—
0,00196	0,00791	20	14,13	0,001404	0,00702	7,60	37,14	62,86	0,122

Таблица 3

Сополимеризация пропенилизопропенилкетона (M_1) с акрилонитрилом (M_2)

Исходная смесь мономеров*, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина сополимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации, моли		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в ацетоне
M_1	M_2			M_1	M_2		ПИК	АН	
0,0449	0,0048	70	18,10	0,03685	0,00363	1,735	87,26	12,74	—
0,0350	0,0150	105	29,20	0,02559	0,00889	5,83	60,68	39,32	0,065
0,0250	0,0249	150	25,07	0,01798	0,02017	6,58	59,19	40,81	—
0,0200	0,0300	105	29,50	0,01271	0,02398	7,52	54,74	45,26	0,068
0,0150	0,0350	55	13,30	0,01227	0,03184	9,40	46,56	53,44	0,109
0,0100	0,0400	55	16,50	0,00775	0,03460	14,13	37,52	62,48	—
0,0050	0,0449	50	29,50	0,002016	0,03482	16,29	22,73	77,27	0,117

* Во всех случаях исходная смесь мономеров разбавлялась 5 мл очищенного диметилформамида.

Таблица 4

Сополимеризация винилизобутилкетона (M_1) с хлористым винилиденом (M_2)

Исходная смесь мономеров, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина полимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения полимеризации, моли		Содержание хлора в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1	M_2			M_1	M_2		ВИК	ХВ	
0,02122	0,00847	15	10,36	0,018606	0,008064	8,80	86,56	13,44	0,086
0,01807	0,0114	25	14,19	0,01479	0,0106	12,80	80,60	19,40	0,070
0,0149	0,01404	45	17,56	0,01127	0,01275	17,30	73,99	26,01	—
0,01207	0,01718	55	16,7	0,009045	0,01546	24,50	63,64	36,36	0,058
0,01598	0,0230	165	13,8	0,0044	0,0207	41,45	40,27	59,73	0,041

Таблица 5

Сополимеризация винилизобутилкетона (M_1) с 2-метил-5-винилпиридином (M_2)

Исходная смесь мономеров, моли		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина полимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения полимеризации, моли		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1	M_2			M_1	M_2		ВИК	МВП	
0,00797	0,00201	5	8,30	0,00733	0,00181	2,93	76,71	23,29	—
0,00698	0,00299	5	7,10	0,00653	0,00273	4,56	63,04	36,96	0,433
0,00604	0,00401	5	6,70	0,00565	0,00372	5,21	57,58	42,42	0,377
0,00402	0,00605	8	6,30	0,00371	0,00571	6,41	47,37	52,63	—
0,00302	0,00699	13	11,20	0,00254	0,00633	7,02	42,13	57,87	0,251
0,00198	0,00880	13	7,40	0,00173	0,00749	8,06	33,07	66,93	—

Таблица 6

Сополимеризация винилизобутилкетона (M_1) с акрилонитрилом (M_2)

Исходная смесь мономеров, моли*		Продолжительность полимеризации в минутах	Глубина полимеризации в %	Смесь мономеров в момент прекращения полимеризации, моли		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в ацетоне
M_1	M_2			M_1	M_2		ВИК	АН	
0,0269	0,00281	25	20,80	0,02142	0,00195	1,85	86,43	13,57	0,102
0,02364	0,006061	20	13,90	0,0051	0,00484	4,16	71,99	28,01	0,098
0,0178	0,0118	30	12,70	0,01554	0,01039	6,31	60,49	39,51	0,085
0,0149	0,01479	25	11,34	0,01311	0,01333	7,45	55,10	44,90	—
0,0118	0,0175	35	14,90	0,00383	0,01550	9,41	49,14	50,86	—
0,00597	0,02353	35	18,40	0,00425	0,02048	12,14	36,10	63,90	0,062

* Во всех случаях исходная смесь мономеров разбавлялась 5 мл очищенного диметилформамида.

ров соотношением 1/2. Принимая для виниловых мономеров известные значения факторов активности Q_2 и e_2 , на основе найденных значений r_1 и r_2 из уравнения Алфрея и Прайса [2] были определены удельная активность Q_1 и полярность радикала e_1 для диенонов. Все полученные данные приведены в таблице 7.

Таблица 7

Константы сополимеризации r_1 и r_2 , удельная активность (Q_1) и полярность (e_1) исследуемых мономеров

Мономер M_1	Мономер M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$\frac{1}{r_1}$	e_1	Q_1
ПИК	ХВ	2,45 ± 0,1	0,18 ± 0,02	0,441	0,40	-0,29	0,44
ПИК	МВП	0,90 ± 0,1	0,40 ± 0,04	0,360	1,11	-0,09	0,62
ПИК	АН	0,87 ± 0,05	0,25 ± 0,02	0,217	1,15	-0,3	0,56
ВИК	ХВ	2,60 ± 0,15	0,28 ± 0,04	0,728	0,34	+0,10	0,70
ВИК	МВП	0,66 ± 0,04	0,34 ± 0,01	0,224	1,51	+0,03	0,50
ВИК	АН	0,52 ± 0,03	0,24 ± 0,01	0,125	1,92	-0,20	0,44

О степени циклической и винильной сополимеризации в ходе реакции судили по содержанию остаточной ненасыщенности образовавшихся сополимеров. В таблице 8 даны результаты определения степени ненасыщенности некоторых образцов полученных сополимеров бромид-броматным методом.

Таблица 8

Определение остаточной ненасыщенности сополимеров

Система диенон—винильный мономер	Молярное соотношение мономеров в исходной смеси	Молярное соотношение мономеров в сополимере	Навеска сополимера в г	Количество диенонового мономера в сополимере в г	Количество израсходованного брома в г	Остаточная ненасыщенность сополимера на одну двойную связь диенона в %	% диенонового мономера, участвующего в циклической сополимеризации
ПИК—АН	2:3	1,209:1	0,1086	0,0770	0,0958	85,5	14,5
	1:1	1,450:1	0,1000	0,0750	0,0859	78,5	21,5
	7:3	1,543:1	0,1022	0,0778	0,0611	53,5	46,5
	4:2	2,230:1	0,0350	0,0287	0,0177	42,4	57,6
	9:1	6,845:1	0,1110	0,1055	0,0673	43,9	56,1
ПИК—ХВ	3:7	1,122:1	0,1008	0,0564	0,0535	65,2	34,8
	2:3	1,957:1	0,1146	0,0789	0,0790	68,8	31,2
	1:1	2,724:1	0,1068	0,0807	0,0464	39,5	60,5
	3:2	4,390:1	0,0394	0,0328	0,0195	40,8	59,2
ВИК—АН	4:1	2,570:1	0,0470	0,0389	0,0248	43,8	56,2
	3:2	4,380:1	0,0284	0,0236	0,0147	42,8	57,2

* Степень остаточной ненасыщенности соответствует % диенона, участвующего в винильной сополимеризации.

Обсуждение результатов

Из последней графы таблиц 1—6 видно, что молекулярный вес продукта сополимеризации, характеризуемый удельной вязкостью, существенно меняется в зависимости от природы и содержания мономера в сополимере. Так, оказалось, что только в случае мономерных пар ПИК—АН и ПИК—МВП с уменьшением содержания ПИК имеет место повышение молекулярного веса сополимера. В остальных случаях наблюдается обратное явление—уменьшение количества диенонового компонента в сополимере приводит к понижению молекулярного веса продукта сополимеризации.

Как показывают кривые состава сополимеров (рис. 1 и 2) и найденные значения констант сополимеризации (табл. 7), диеновые мономеры ПИК и ВИК являются более активными компонентами, чем виниловые мономеры ХВ, МВП и АН. Мономерные диеноны присоединяются к своему радикалу и радикалу виниловых мономеров значительно быстрее, чем виниловые мономеры к собственному радикалу и радикалу диеноновых компонентов. Из рисунков 1 и 2 видно, что в полученных сополимерах обогащение активными мономерами (ПИК и ВИК) происходит при всех соотношениях исходной смеси мономеров только в случае ХВ, а в случае АН при содержании смеси до 60 мол. % диенового мономера; сополимеры системы МВП—диенон обогащены активным компонентом при содержании начальной смеси до 50 мол. % ВИК и до 70 мол. % ПИК.

Сравнение относительной реакционной способности мономеров ($1/r_1$) по отношению к радикалам ПИК и ВИК (табл. 7) показывает, что АН обладает наибольшей активностью; виниловые мономеры располагаются в следующем порядке: АН > МВП > ХВ. Величины произведения констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2$) свидетельствуют о том, что изученные системы по чередуемости мономеров в сополимерах образуют ряд ВИК—АН > ПИК—АН > ВИК—МВП > ПИК—МВП > ПИК—ХВ > ВИК—ХВ, следовательно, эффект чередования при сополимеризации диенонов с виниловыми мономерами в ряду АН—МВП—ХВ убывает. Как известно, одной из причин эффекта чередования является

Таблица 9

Среднее значение факторов активности мономеров

Мономеры	e	Q
ВИК	-0,02	0,55
ПИК	-0,23	0,54
МВП ¹	-1,02	1,18
АН ²	1,2	0,6
ХВ ²	0,6	0,2

¹ Вычислены нами на основе работ [3, 4].

² Для АН среднее значение из четырех величин [2].

различие в полярности мономеров и радикалов. В таблице 9 приведены средние значения полярности радикалов (e) и удельные активности Q , характеризующие полярность мономеров. Конечно, схема $Q-e$ Алфрея и Прайса является полуколичественной и эмпирической и поэтому не может полностью охарактеризовать взаимодействие радикалов с мономерами, однако она в настоящее время применяется многими исследователями для установления соотношений реакционных способностей мономеров при взаимодействии с радикалами. Полученные нами значения e и Q для ПИК и ВИК хорошо согласуются с экспериментальными данными. Высокая чередуемость, действительно, наблюдается в случае мономерных пар ПИК—АН и ВИК—АН, в которых мономеры сильно отличаются по полярности радикалов (e). Одинаковое значение величины Q для ПИК и ВИК говорит о том, что эффект сопряжения двойных связей с карбонильной группой в обоих диенонах один и тот же. Значительное различие констант (e)

имеется также четкая полоса поглощения карбонильной группы циклопентанового кольца ($1732-1734 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, при радикальной сополимеризации замещенных дивинилкетонов с виниловыми мономерами наряду с обычной виниль-

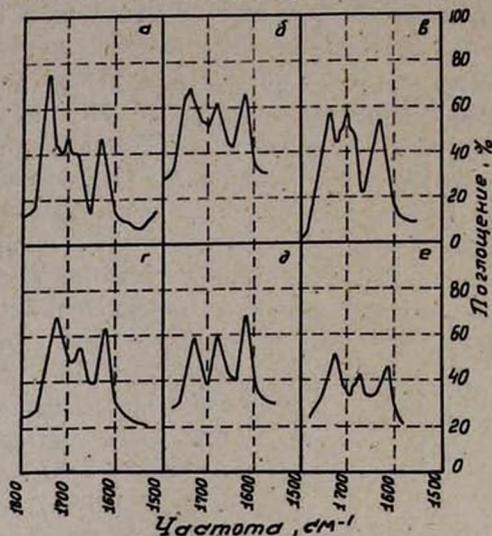


Рис. 3. ИК спектры сополимеров в области валентных колебаний карбонильной группы и двойной связи. Образцы, полученные в следующих молярных соотношениях исходной смеси: а—1ПИК : 1ХВ; б—3ПИК : 2МВП; в-- 4ПИК : 1АН; г—1ВИК : 1ХВ; д—3ВИК : 2МВП; е—1ВИК : 1 АН.

ной сополимеризацией имеет место циклизация с образованием пятичленных циклов в главной цепи сополимеров.

Экспериментальная часть

В реакцию сополимеризации брали свежеперегранные пропенил-изопренилкетон и винилизобутенилкетон, синтезированные по методу Назарова [5]. Виниловые мономеры—акрилонитрил, хлористый винилиден и 2-метил-1-винилпиридин очищали по общепринятым методам. Перекись бензоила очищали двукратным переосаждением из хлороформного раствора метанолом; т. пл. $104-105^\circ$.

Сополимеризацию проводили обычным путем в стеклянных ампулах, в которых помещали смесь мономеров и инициатора. Ампулы охлаждали (-10°), продували чистым азотом, после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате при 80° . Сополимеры, содержащие ХВ и МВП, выделяли двукратным осаждением из бензольных растворов петролевым эфиром, а акрилонитрильные сополимеры осаждали из диметилформамидного раствора метанолом. Полученные сополимеры

сушили в вакууме при 55—60° до постоянного веса. Степень превращения мономеров определяли по весу полученного сополимера. Измерение удельной вязкости сополимеров проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для 0,5%-ных растворов в бензоле или в диметилформамиде (в случае акрилонитрильных сополимеров).

Величину непредельности сополимеров определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся растворителем.

ИК спектры сополимеров сняты А. В. Мушегяном на приборе ИКС-14 в пасте с вазелиновым маслом.

В ы в о д ы

1. Исследована совместная полимеризация пропенилизопропенилкетона и винилизобутиленкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпиридином в присутствии перекиси бензоила.

2. Рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 указанных пар мономеров и найдены значения их полярности (e) и удельной активности (Q).

3. Установлено, что при сополимеризации замещенных дивинилкетонов с виниловыми мономерами наряду с обычной винильной сополимеризацией имеет место циклизация с образованием циклопентановых колец в главной цепи сополимеров.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 I 1963

Մ. Հ. Ավետյան, Է. Գ. Դաբբեյան և Ս. Գ. Մացոյան

ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑՄԱՆ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հաղորդում XXIV: Պրոպենիլիզոպրոպենիլկետոնի և վինիլիզոբուտենիլկետոնի համատեղ պոլիմերիզացման ուսումնասիրությունը ակրիլաճիտրիլի, վինիլիդենքլորիդի և 2-մեթիլ-5-վինիլպիրիդինի հետ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախկին հաղորդումներից մեկում մենք ցույց ենք տվել, որ տեղակալված դիվինիլկետոնների ուղիղակալ պոլիմերացման ընթացքում երկու մոնոկուլ մոնոմերի միաժամանակյա մասնակցությամբ տեղի է ունենում միջմոլեկուլյար ցիկլիզացիա, առաջացնելով պոլիմերի զլխավոր շղթայում ցիկլոպենտանոնային օղակներ:

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է ցիկլիկ սոպոլիմերացման հնարավորությունը պրոպենիլիզոպրոպենիլկետոնի և վինիլիզոբուտենիլկետոնի

վինիլային մոնոմերները՝ ակրիլանիտրիլի, վինիլիչինքլորիդի և 2-մեթիլ-5-վինիլպիրիդինի հետ: Համատեղ պոլիմերացման ուսուցիչան տարվել է բնագործ պերօքսիդի (0,5 մոլ %) ներկայությամբ 80 °C ջերմաստիճանում:

Որոշվել են նշված վեց սիստեմի սոպոլիմերացման կոնստանտները r_1 և r_2 ու հաշվել են դինոմալին կոմպոնենտների հարաբերական ակտիվությունները ($1/r_1$) վինիլային մոնոմերի ռադիկալի նկատմամբ: Որոշվել են նաև ուսումնասիրվող մոնոմերների ակտիվության ֆակտորները՝ պոլյարացման (e) և տեսակարար ակտիվության (Q) մեծությունները:

Քիմիական և սպեկտրալ եղանակներով զտնված է, որ տեղակալված դի-վինիլիկետոնների և վինիլային մոնոմերների համատեղ պոլիմերացումը բացի սովորական վինիլային սոպոլիմերացումից ընթանում է նաև ցիկլիկ մեխանիզմով՝ գոյացնելով ցիկլոպենտանոնային օղակներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Գ. Աւետյան, Յ. Գ. Դարբինյան, Ալեք. Ա. Տապյան, Փ. Ս. Կուրյան, Ս. Գ. Մառոյան. Выходомол. соед., в печати; Ս. Գ. Մառոյան, Մ. Գ. Աւետյան, ЖОХ 30, 2431 (1960).
2. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Соплимеризация. ИЛ, Москва, 1953.
3. В. Л. Цейленгольд, М. И. Фарберов, Г. А. Бугрова, Выходомол. соед. 1, 415 (1959).
4. В. Г. Островерков, И. С. Вакорчук, В. Г. Синявский, Выходомол. соед. 3, 1097 (1961).
5. И. Н. Назаров, Усп. химии 18, 377 (1949); 20, 71 (1951).