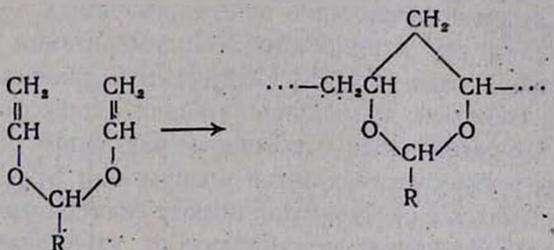


С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян и А. А. Саакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

Сообщение XXVI. Изучение циклической полимеризации дивинилацеталей под влиянием ионных катализаторов

Ранее нами описан новый способ получения поливинилацеталей непосредственно из мономеров циклической полимеризацией дивинилацеталей в присутствии радикальных инициаторов [1—7]:



Представляло интерес изучить поведение дивинилацеталей под влиянием ионных катализаторов.

Предметом настоящего исследования послужила реакция катионной (карбониевой) полимеризации алифатических и ароматических дивинилацеталей.

Изучение полимеризации проводилось в присутствии катализаторов типа Фриделя-Крафтса— BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_2 , как в массе, так и в растворе. Как известно, эти катализаторы являются сильными акцепторами электронов и, присоединяя мономер, активируют его с образованием карбониевого иона, инициирующего рост цепи. Оказалось, что дивинилацетали по сравнению с радикальным иницированием обладают большой склонностью к катионной полимеризации.

Энергичными катализаторами являются эфират трехфтористого бора $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, а также хлорное железо, в присутствии которых полимеризация протекает очень бурно, с сильным разогреванием реакционной массы; при этом в случае алифатических дивинилацеталей образуются полностью сшитые, нерастворимые полимеры. При внесении твердых катализаторов, например ZnCl_2 и SnCl_2 , в мономерные алифатические дивинилацетали, особенно при легком нагревании (до 40°), также наблюдается быстрое нарастание губчатого нерастворимого полимера. Однако при дозировке и подаче катализатора в виде раствора полимеризация протекает сравнительно гладко с образованием растворимых полимеров (см. табл. 1).

Таблица 1

Полимеризация дивинилэтаналя в присутствии 25%-ного спиртового раствора хлористого цинка

Количество мономера в мл	Кол-во катализатора в мл	Температура полимеризации в °С	Продолжительность полимеризации в часах	Выход полимера в %	$[\eta]_{20}^{C_2H_4}$
1	0,036	-70	21	не полимеризуется	
1	0,036	20	66	16,6	0,052
1	0,015	40	3	78,2	0,075
0,5	0,032	40	5	78,6	0,08
0,5	0,036	40	5	36,7	0,052

В изученных условиях полимеры со сравнительно небольшим молекулярным весом получают в виде растворимых порошков, которые при плавлении структурируются. Полимеризация под влиянием спиртового раствора гидрата SnCl_4 (15%) также приводит к образованию с хорошим выходом полидивинилэтаналя, однако после высушивания полимер не растворялся в обычных растворителях. Для ослабления бурно протекающей реакции в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ полимеризация проводилась в растворе при низкой температуре (-60, -70°). Следует отметить, что ионная полимеризация трудно поддавалась регулированию и это обстоятельство затрудняло получение воспроизводимых результатов для кинетических исследований. В таблицах 2 и 3 приведены результаты низкотемпературной полимеризации ряда алифатических и ароматических дивинилацеталей в растворе дихлорметана под влиянием $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и данные о некоторых свойствах полученных при этом полимеров.

Таблица 2

Полимеризация алифатических дивинилацеталей с помощью 0,6%-ного (объемн.) раствора эфира трехфтористого бора в дихлорметане; количество катализатора 10 мл; температура полимеризации -60°

Мономер	Количество мономера в г*	Продолжительность реакции в часах	Выход полимера в %	$[\eta]_{20}^{C_2H_4}$	Т. размягчения полимера в °С
дивинилформаль	1,804	9	трехмерный полимер		
дивинилэтаналь	1,792	6,5	78,3	0,114	93—140
дивинилбутираль	1,741	5	98,0	0,12	57—74
дивинилизоамилаль . .	1,746	21	91,2	0,062	47—71

* Во всех опытах мономер разбавлен 5 мл дихлорметана.

Катионная полимеризация дивинилацеталей в изученных условиях протекает быстро; обычно реакция заканчивается в течение первых двух часов, причем степень конверсии мономеров по сравнению с радикальной полимеризацией [1—6] значительно больше (до 98%).

Таблица 3

Полимеризация ароматических дивинилацеталей в присутствии эфирата
трехфтористого бора в растворе дихлорметана*

Мономер	Кол-во мо- номера в г	Кол-во ка- тализатора в % от мономера	Темпера- тура поли- меризации в °С**	Продолжи- тельность полимери- зации в ча- сах	Выход полимера в %	Т. размяг- чения поли- мера в °С	Молекуляр- ный вес полимера
дивинилбензаль . . .	2,036	3,31	-70, -60	2	90,8	—	—
	2,036	3,31	-70, -60	4	73,7	118—135	17330
	2,036	3,31	-70, +20	20	72,4	110—150	
дивинил-(2-метил)-бен- заль	2,018	3,34	-70, +20	5	58,0	120—155	
	2,018	3,34	-40, +20	16	60,5	127—145	
дивинил-(4-метил)-бен- заль	2,001	3,37	+14, +15	2	68,4***	—	—
дивинил-(3,4-диметил)- бензаль	1,989	3,39	-70, -60	3	55,8	110—135	—
	1,989	3,39	-70, -30	22	75,8***	70—85	6840
дивинил-(2,4,6-триме- тил)-бензаль	1,983	3,40	-70, +1	47	85,0***	120—135	5220
дивинил-(3-метокси)- бензаль	2,136	3,16	-70, -60	4	78,8	—	—
	2,136	3,16	-70, -30	22	85,0	95—130	3250
дивинил-(2-изопропок- си)-бензаль	2,348	2,87	-70, -60	4	64,5	95—125	—
дивинил-(2-бутокси)- бензаль	1,627	4,15	-70, +1	46	87,5***	73—88	—
дивинил-(4-амокси)-бен- заль	2,014	3,35	-60, -60	3	98,3***	—	—
дивинил-α-нафтаь . .	1,75	3,86	-60, +10	43	80,2	150—160	2650

* Во всех опытах мономер и катализатор разбавлены 5 и 10 мл дихлорметана соответственно.

** Начало и конец температуры реакции полимеризации.

*** Полимер отделен перегонкой с водяным паром.

Однако полимеры, полученные соответственно ионной и радикальной полимеризацией, особенно в случае алифатических дивинилацеталей, по своим свойствам несколько отличаются. Как и следовало ожидать, для простейшего дивинилацетала—дивинилформала, независимо от природы катализатора и условий полимеризации, во всех случаях наблюдалась желатинизация с образованием нерастворимых полимеров. Склонность дивинилформала к трехмерной полимеризации при радикальном инициировании объяснена наличием трансoidного поворотного изомера (27%) в мономере [7—8].

В случае дивинилацеталей алифатических высших альдегидов полученные полимеры, в отличие от поливинилацеталей радикального инициирования, растворялись на холоду в метаноле, хотя значения характеристической вязкости ($\eta=0,114$ и $0,11$) и температуры размягчения обоих образцов почти не отличались. Кроме того, по данным ИК спектров, в полимерах ионной полимеризации содержится некоторое количество остаточной ненасыщенности (двойные связи). На осно-

вании полученных данных можно предположить, что полимерная цепь алифатических дивинилацеталей несколько разветвлена, т. е. наряду с основными 1,3-диоксановыми звеньями—группировками циклической полимеризации—имеются также группировки винильной полимеризации. Действительно, степень полимеризации поливинилового спирта, полученного гидролизом полидивинилэтаналя ($[\eta]=0,114$) катионной полимеризации, несколько ниже по сравнению с таковой у гидролизованного полимера ($[\eta]=0,11$) радикального инициирования ($\eta=0,08$ и $0,166$). Такое направление полимеризации дивинилацеталей высших алифатических альдегидов объясняется, очевидно, тем, что под влиянием ионных катализаторов имеет место внутреннее вращение с переходом цисоидного поворотного изомера в трансоидную форму [7]; последняя и направляет полимерную цепь в сторону разветвления, а при жестких условиях (без глубокого охлаждения и без растворителя)—в сторону реакции поперечного сшивания.

Интересно, что алифатические и ароматические дивинилацетали по отношению к катионной полимеризации ведут себя совершенно различно. Полимеризация дивинилацеталей, содержащих ароматические альдегидные остатки, независимо от условий реакции и природы катализатора, приводит к образованию исключительно линейно-циклических растворимых полимеров. Даже при действии $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ на арилдивинилацетали при комнатной температуре бурный экзотермический процесс не сопровождается появлением трехмерного полимера; при этом увеличение арильных остатков мономера приводит к уменьшению молекулярного веса образовавшегося полимера, очевидно, вследствие быстрого обрыва цепи, вызванного пространственным затруднением.

Устойчивость ароматических дивинилацеталей к ионным катализаторам и неспособность их к трехмерной полимеризации можно объяснить в первую очередь устойчивостью цисоидной формы этих мономеров. По-видимому, существование трансоидного поворотного изомера ароматических дивинилацеталей, в отличие от алифатических, невозможно вследствие наличия в молекуле мономера большого по объему бензольного кольца, стерически затрудняющего внутреннее вращение винильных групп вокруг С—О-связей. Полученные арилдивинилацетали, действительно, представляют собой плавкие, растворимые и устойчивые порошки, которые при нагревании не сшиваются и, по химическим и спектроскопическим данным, не содержат остаточной ненасыщенности.

Таким образом, в случае ароматических дивинилацеталей ионная полимеризация практически полностью направляется в сторону образования линейно-циклических полимеров—ацетальных производных поливинилового спирта.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка дивинилацеталей проводились как описано раньше [1—7]; в реакцию брались свежеперегнанные мономеры.

Полимеризация дивинилацеталей в массе под влиянием ионных катализаторов осуществлялась так же, как и в случае радикальной полимеризации [1—7].

Все опыты по ионной полимеризации в растворе проводились в пробирочном реакторе, закрытом широкой шлифованной пробкой с отверстиями для мешалки, обратного холодильника, термометра, капельной воронки и трубки для подачи азота. В реактор, установленный в сосуд Дьюара, добавлялся раствор мономера в очищенном дихлорметане и затем вносился по каплям в течение 0,5—1 часа катализатор—раствор эфирата трехфтористого бора в дихлорметане; для получения низких температур использовалась смесь сухого льда и ацетона. После окончания опыта добавлялся 1 мл 20%-ного спиртового раствора триметил-амина, при этом темная реакционная смесь мгновенно обесцвечивалась. Продукт полимеризации осаждался внесением реакционного раствора в петролейный эфир. В некоторых случаях полимеры освобождались от растворителя и от непрореагировавших мономеров перегонкой с водяным паром. Полученные полимеры очищались повторным осаждением из бензольных растворов в петролейном эфире и сушились в вакууме (~ 10 мм) при 50—60° до постоянного веса.

Молекулярный вес полимеров определялся эбуллиоскопическим методом в бензоле; характеристическая вязкость измерялась в вискозиметре Оствальда. Температура размягчения определялась нагреванием порошкообразных полимеров в капилляре.

Гидролиз полученных полимеров в поливиниловый спирт проводился с помощью водно-спиртового раствора солянокислого гидроксиламина, как описано раньше [2].

В ы в о д ы

1. Изучены оптимальные условия циклической полимеризации алифатических и ароматических дивинилацеталей под влиянием ионных катализаторов ($\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ZnCl_2 , SnCl_4 и др.).

2. Низкотемпературная полимеризация дивинилацеталей в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит главным образом к образованию линейно-циклических полимеров. В случае алифатических дивинилацеталей наряду с циклизацией имеет место отчасти и винильная полимеризация, приводящая к разветвлению полимерной цепи.

Ионная полимеризация ароматических дивинилацеталей, независимо от природы катионного катализатора, практически полностью протекает по циклическому механизму с образованием линейно-циклических полимеров—ацетальных производных поливинилового спирта.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 28 II 1963

Ս. Գ. Մաջոյան, Մ. Գ. Ոսկանյան և Հ. Ա. Սահակյան

ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Հազարգում XXVI: Դիվինիլացետալենի ցիկլիկ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը
իսնական կատալիզատորների ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ աշխատանքներում ցույց էր տրված, որ դիվինիլացետալենների պոլիմերացումը ռադիկալային ինիցիատորների ներկայությամբ ընթանում է ցիկլիկ պոլիմերացման մեխանիզմով, պոլիմերի գլխավոր շղթայում 1,3-դիօքսանային օղակների գոյացումով:

Ներկա հաղորդման մեջ ուսումնասիրվել է մի շարք ալիֆատիկ և արոմատիկ դիվինիլացետալենների պոլիմերացումն իոնական կատալիզատորների՝ $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ZnCl_2 , SnCl_4 և ուրիշների ներկայությամբ: Գտնված է, որ դիվինիլացետալենների ցածր շերտաստիճանային (-70 , -80°) պոլիմերացումը գիքլորմեթանի լուծույթում $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ներկայությամբ հանգեցնում է օղակավոր-գծային պոլիմերների գոյացման: Ալիֆատիկ դիվինիլացետալենների դեպքում բացի ցիկլոպոլիմերացումից տեղի է ունենում նաև մոնոմերի վինիլային պոլիմերացում, որն առաջ է բերում պոլիմերային շղթայի ճյուղավորում:

Արոմատիկ դիվինիլացետալենների իոնական պոլիմերացումը, անկախ կատալիզատորի բնույթից, գործնականորեն ընթանում է ցիկլիկ պոլիմերացման մեխանիզմով, գոյացնելով պոլիվինիլ ալկոհոլի ացետալային ածանցյալներ՝ պոլիվինիլացետալեններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, J. Polymer Sci. 52, 189 (1961).
2. С. Г. Мацюян, М. Г. Автян, М. Г. Восканян, Высокотемп. соед. 3, 562 (1961).
3. С. Г. Мацюян, М. Г. Автян, Л. М. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морьян, М. А. Элиазян, Высокотемп. соед. 3, 1010 (1961).
4. С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян, Высокотемп. соед. 3, 1312 (1961).
5. С. Г. Мацюян, М. А. Элиазян, Э. Ц. Геворкян, Высокотемп. соед. 4, 1515 (1961).
6. С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 51 (1963).
7. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 151 (1963).
8. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 463 (1962).