

С. Г. Мацюн и Н. М. Морлян

## Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

### XXX. Радикальная полимеризация простых и сложных эфиров винилэтинилкарбинолов

Нами показано, что при полимеризации винилэтинилкарбинолов в присутствии радикальных инициаторов образуются высокомолекулярные линейно-циклические полимеры в виде растворимых и устойчивых на воздухе порошков [1,2]. На основании изучения свойств этих полимеров был предложен циклический механизм полимеризации винилэтинилкарбинолов, согласно которому полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера с участием свободного радикала [3—5].

Представлялось интересным изучить поведение эфирных производных винилэтинилкарбинолов в условиях радикальной полимеризации. С этой целью исследовалась полимеризация уксусноокислых и метиловых эфиров первичного и ряда вторичных и третичных винил-

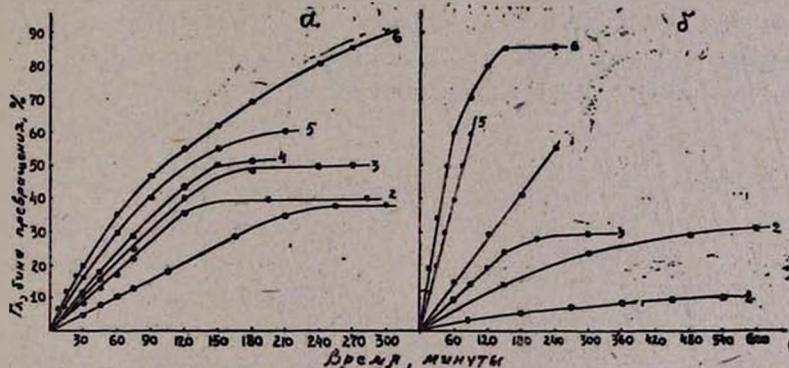


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации эфирных производных винилэтинилкарбинолов в присутствии перекиси бензоила (0,5 мол. %) при 80°; а — уксусноокислые эфиры: 1 — винилэтинилкарбинола, 2 — пропилвинилэтинилкарбинола, 3 — метилвинилэтинилкарбинола, 4 — метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола, 5 — диэтилвинилэтинилкарбинола и 6 — диметилвинилэтинилкарбинола; б — простые эфиры: 1 — метиловый эфир метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола, 2 — фениловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола, 3 — метиловый эфир винилэтинилкарбинола, 4 — метиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола, 5 —  $\beta$ -оксиэтиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола и 6 —  $\beta$ -цианэтиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола.

этилкарбинолов, а также  $\beta$ -оксиэтилового,  $\beta$ -цианэтилового и фенолового эфиров диметилвинилэтинилкарбинола. Изучение полимеризации полученных эфиров проводили в блоке в присутствии перекиси бен-

зоила (0,5 мол. %). На рисунках 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации изученных мономеров. В таблице 1 приведены данные полимеризации эфиров винилэтинилкарбинолов и некоторые свойства образующихся при этом полимеров.

Ранее нами было показано, что кинетика полимеризации винилэтинилкарбинолов хорошо описывается обычным уравнением цепной полимеризации—скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора [6]. Надо полагать, что такое кинетическое поведение

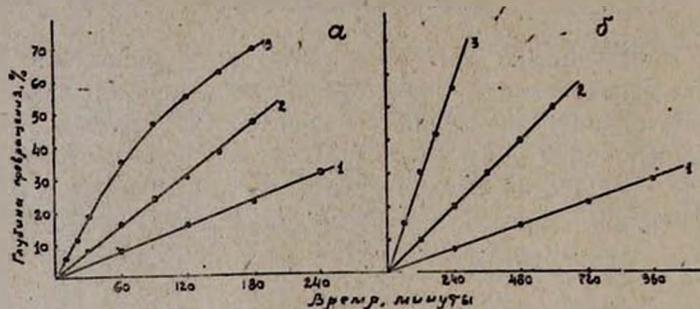


Рис. 2. Скорость полимеризации уксуснокислого (а) и метилового (б) эфиров диметилвинилэтинилкарбинола при разных температурах в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила; 1—60°, 2—70°, 3—80°.

имеет место и для эфирных производных винилэтинилкарбинолов; подтверждением этого является плавный ход полученных кинетических кривых и отсутствие реакции самоускорения (гель-эффекта) по мере образования полимера. Для оценки способности полимеризации эфиров

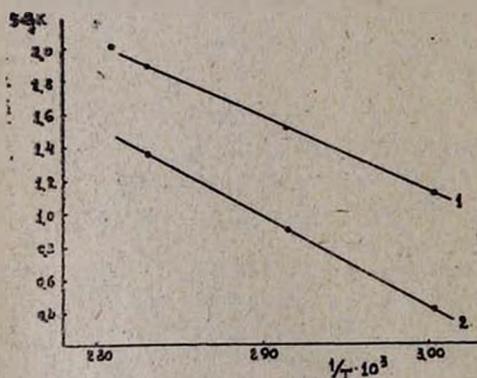


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ( $\lg K$ ) уксуснокислого (1) и метилового (2) эфиров диметилвинилэтинилкарбинола от обратной температуры ( $1/T$ ).

винилэтинилкарбинолов были вычислены эффективные константы скорости полимеризации  $K$  (табл. 1). Для ацетата и метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола величины  $K$  вычислены при различных температурах (рис. 2), а на их основе графическим способом (рис. 3) определены эффективные энергии активации процесса полимеризации, равные 18,48 и 24,99 ккал/моль соответственно.

Как видно из полученных результатов, уксуснокислые эфиры винилэтинилкарбинолов полимеризуются гораздо быстрее метиловых эфиров этих карбинолов. По скорости полимеризации ацетаты и метиловые эфиры винилэтинилкарбинолов располагаются в следующий ряд: третичные > вторичные > первичный. Понижение общей скорости полимериза-

Таблица 1

Полимеризация эфиров винилэтинилкарбинолов и некоторые свойства образующихся при этом полимеров  
(в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензола при 80°)

Мономер	$K \cdot 10^4$ в $-\frac{1}{2}$ сек <sup>-1</sup> (моль/л)	Т. размягчения в °С	Характеристическая вязкость полимера в бензоле при 20°	Молекулярный вес полимера	Общая ненасыщенность полимера**** в %	Валентные колебания (в полимерах) в см <sup>-1</sup>	
						(C=C),	(C≡C),
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$	1,225	—	0,095	11400	49,60	1658	2225
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCOCH}_3$	1,558	—	0,091	10700	49,30	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_3$	3,370	—	0,250	49600	49,32	1652	2215
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}(\text{OCOCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	3,010	—	0,150	22900	49,68	1650	2225
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$	2,290	75—85	0,150	22900	48,59	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{OCOCH}_3)(\text{CH}_3)_2$	6,951	—	0,190**	32700	50,04	1650	2225
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{OCOCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	6,092	—	—	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0,281	90—100	0,067	6600	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{OCOCH}_3)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$	5,516	75—85	0,120	16315	50,94	1648	2225
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$	0,806*	55—65	0,065	6450	49,75	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	7,400	95—110	0,170**	27700	49,70	1644	2226
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})(\text{CH}_3)_2$	13,230	—	0,345***	80800	48,00	1647	2226

\* Инициатор динитрил азонизомасляной кислоты.

\*\* Растворитель этиловый спирт.

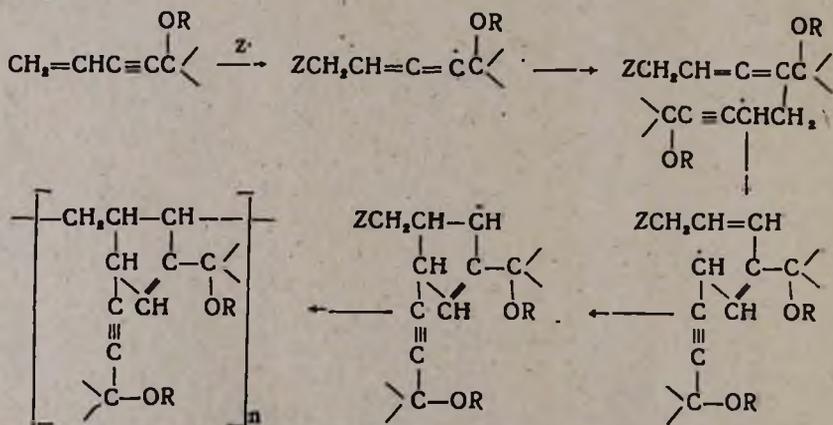
\*\*\* Растворитель ацетон.

\*\*\*\* При расчете на единицу мономера (100%).

ции (в случае эфиров первичного и вторичных винилэтинилкарбинолов по сравнению с эфирами третичных карбинолов) можно объяснить, по-видимому, реакцией обрыва и ингибирования; самоингибирование в процессе полимеризации возникает вследствие обрыва и передачи цепи через мономер за счет отщепления атома водорода [5], который находится у углерода, содержащего эфирные группировки. В ряду уксуснокислых и метиловых эфиров вторичных и третичных винилэтинилкарбинолов по мере утяжеления алкильных остатков реакционность мономеров, очевидно вследствие стерического затруднения, уменьшается. Интересно отметить, что при введении в простые эфирные остатки полярных группировок, например нитрильных и гидроксильных групп, скорость полимеризации мономеров резко повышается и даже превосходит скорость полимеризации исходного карбинола [5]. Фениловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола в принятых нами условиях полимеризуется с трудом, и его полимеризация была осуществлена с помощью динитрила азоизомасляной кислоты.

Все полученные полимеры эфиров винилэтинилкарбинолов представляют собой каучукообразные или порошкообразные вещества, которые в отличие от исходных поликарбинолов растворимы в бензоле и других растворителях. Молекулярный вес и температура размягчения полиэфиров обычно ниже, чем самих поликарбинолов.

На основании циклического механизма полимеризации винилэтинилкарбинолов, предложенного нами ранее [3,4], механизм полимеризации эфирных производных карбинолов можно представить аналогичным образом:



Согласно этой схеме, остаточная ненасыщенность образующихся полимеров составляет 50% при расчете на единицу мономера (100%). Как видно из таблицы 1, общая ненасыщенность полимеров, независимо от природы исходного спирта и эфирного остатка, действительно составляет около 50%; при этом неопределенность данного полимера, например ацетата полидиметилвинилэтинилкарбинола, как видно из таблицы 2, не зависит также и от степени полимеризации (молекуляр-



Озонолиз полимера ацетата первичного винилэтинилкарбинола аналогичным образом приводит к образованию соответствующей поликетокислоты.

### Экспериментальная часть

Синтезы исходных мономеров—ацетатов и метиловых эфиров винилэтинилкарбинола [7,8] и диметилвинилэтинилкарбинола [9], ацетатов метилвинилэтинилкарбинола [10] и метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола [9], а также фенилового [11],  $\beta$ -оксиэтилового [9] и  $\beta$ -цианэтилового эфиров [12] диметилвинилэтинилкарбинола осуществлены по известным методам. Остальные мономеры получены нами впервые.

*Ацетат пропилвинилэтинилкарбинола.* В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, поместили 46 г уксусного ангидрида, содержащего каталитическое количество концентрированной серной кислоты, и по каплям добавили 35,5 г пропилвинилэтинилкарбинола [13]. Температуру реакционной смеси (20—30°) поддерживали охлаждением ледяной водой. После добавления всего карбинола реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 1 час. После охлаждения добавили насыщенный раствор поваренной соли, выделившийся маслянистый слой экстрагировали эфиром и нейтрализовали поташом. Получено 33 г ацетата пропилвинилэтинилкарбинола с т. кип. 61—62° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4552;  $d_4^{20}$  0,9309.  $MR_D$  найдено 48,46, вычислено 47,76.

Найдено %: С 71,80; Н 8,51

$C_{10}H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 72,25; Н 8,48.

*Ацетат диэтилвинилэтинилкарбинола.* К смеси 130 г уксусного ангидрида и 0,5 г трихлоруксусной кислоты при перемешивании прибавляли по каплям 18 г диэтилвинилэтинилкарбинола [14]. Реакционную смесь перемешивали, нагревали на водяной бане (96°) в течение 4 часов. Продукт обработали аналогично предыдущему. Получено 14,7 г ацетата диэтилвинилэтинилкарбинола с т. кип. 85—86° при 11 мм;  $n_D^{20}$  1,4630;  $d_4^{20}$  0,9247.  $MR_D$  найдено 53,59, вычислено 52,18.

Найдено %: С 74,14; Н 8,85

$C_{11}H_{16}O_2$ . Вычислено %: С 73,69; Н 8,90.

*Метиловый эфир метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола.* Смесь 20 г метанола, содержащего 2 мл серной кислоты и 35 г метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола [15], нагревали (70°) при перемешивании в течение 6 часов. Выделившийся маслянистый слой отделили, промыли раствором соды, экстрагировали эфиром и высушили поташом. Получено 26 г метилового эфира метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола с т. кип. 63—64° при 13 мм;  $n_D^{20}$  1,4630;  $d_4^{20}$  0,8943.  $MR_D$  найдено 53,92, вычислено 52,17.

Найдено %: С 78,88; Н 11,19

$C_{11}H_{18}O$ . Вычислено %: С 79,49; Н 10,91.

*Полимеризацию* эфиров винилэтинилкарбинолов проводили в стеклянных ампулах, в которых помещали свежеперегранный мономер (1—2 мл) и инициатор. Ампулы охлаждали ( $-10^{\circ}$ ), продували чистым азотом, после вакуумирования запаивали и термостатировали ( $\pm 0,2^{\circ}$ ) в течение определенного времени. Полимеры освобождали от непрореагировавшего мономера перегонкой с водяным паром. В случае  $\beta$ -цианэтилового и  $\beta$ -оксиэтилового эфиров диметилвинилэтинилкарбинола полимеры выделяли осаждением из ацетонового или метанольного растворов водой. Полученные полимеры сушили при  $54^{\circ}$  в вакууме до постоянного веса.

Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера. Молекулярный вес ( $M$ ) полимеров определяли из характеристической вязкости ( $[\eta]$ ) по формуле  $[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$ , найденной нами ранее [6].

Остаточную ненасыщенность очищенных образцов полимеров определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся одновременно растворителем [4]. В некоторых случаях при трудном растворении полимеров в уксусной кислоте к анализируемой смеси предварительно добавляли небольшое количество хлороформа. При определении степени ненасыщенности было необходимо иметь в виду, что все полимеры ацетатов винилэтинилкарбинолов, а также полимер фенилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола присоединяют 3 г-атома брома к молекуле мономера (одной двойной и одной тройной связи), превращаясь полностью в насыщенный полимер. Полимеры же простых эфирных производных винилэтинилкарбинолов, за исключением полимера указанного фенилового эфира, подобно свободным поливинилэтинилкарбинолам [4] присоединяют лишь 2 г-атома брома с образованием непредельного бромированного полимера. Так, ИК-спектр бромированного полимера метилового эфира метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола имел полосу поглощения двойной связи вблизи  $1625 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для  $-\text{CBr}=\text{CBr}-$  группировки.

*Озонирование полимера ацетата диметилвинилэтинилкарбинола.* Через раствор 2 г полимера (I) в 50 мл очищенного четыреххлористого углерода при охлаждении до  $-5^{\circ}$  пропускали в течение 6 часов озонированный кислород со скоростью 10 л/час (концентрация озона 3,5—4%). Затем раствор озонида перемешивали с 100 мл 10%-ной перекиси водорода при  $75-80^{\circ}$  в течение 8 часов. После удаления четыреххлористого углерода на водяной бане реакционную смесь обрабатывали 3%-ным раствором поташа до полного растворения образовавшейся поликислоты. Свободную поликислоту выделили подкислением профильтрованного раствора солей разбавленной соляной кислотой (5%). Полученную поликислоту повторно переоса-

дили, тщательно промыли бидистиллятом и после сушки при  $54^\circ$  в вакууме (10 мм) до постоянного веса измельчили в порошок.

Найдено %: С 52,67; Н 5,80; кислотное число 280  
( $C_{12}H_{16}O_7$ )<sub>n</sub>. Вычислено %: С 52,94; Н 5,88; кислотное число 294.

По химическому составу и кислотному числу полученный полимер соответствует ожидаемой двуосновной поликетокислоте (II).

*Озонирование полимера ацетата винилэтинилкарбинола.* Через раствор 2 г полимера в 60 мл хлороформа при охлаждении ( $-5^\circ$ ) пропускали в течение 7 часов озонированный кислород ( $\sim 5\%$ ) со скоростью 7 л/час. Обработка как в предыдущем опыте. Полученная поликетокислота после сушки представляла собой каучукообразную массу.

Найдено кислотное число 340  
( $C_{10}H_{12}O_7$ )<sub>n</sub>. Вычислено кислотное число 326.

*Гидратация полимера ацетата диметилвинилэтинилкарбинола.* В двугорлой колбе с мешалкой и обратным холодильником нагревали смесь 1 г полимера (I), 20 мл 95%-ной уксусной кислоты и 0,2 г ацетата ртути при  $100^\circ$  в течение 8 часов. Реакционную смесь отфильтровали от образовавшегося ртутного шлама и продукт гидратации осадили внесением фильтрата по каплям в воду. Полученный полимер после высушивания повторно переосадили из бензольного раствора петролейным эфиром. Получено 0,75 г полимера (III), который, в отличие от исходного полимера, при долгом стоянии на воздухе сшивается.

Найдено %: С 73,02; Н 8,16  
( $C_{10}H_{12}O_3$ )<sub>n</sub>. Вычислено %: С 73,28; Н 8,39.

Содержание ацетатных групп определили омылением полученного полимера 1,0 н. спиртовым раствором едкого натра.

Найдено %:  $CH_3COO$  19,75; 20,47  
( $C_{16}H_{22}O_3$ )<sub>n</sub>. Вычислено %:  $CH_3COO$  22,51.

В ИК-спектре полимера (III), кроме частоты карбонильной группы сложного эфира ( $1740\text{ см}^{-1}$ ) и однозамещенной двойной связи циклопентенового кольца ( $1655\text{ см}^{-1}$ ), имеется также сильная полоса поглощения двойной связи ( $1623\text{ см}^{-1}$ ), сопряженной с карбонильной группой ( $1686\text{ см}^{-1}$ ) [16].

Определением остаточной ненасыщенности показано наличие двух двойных связей на единицу полимерного звена (III).

*Омыление полимера ацетата диметилвинилэтинилкарбинола.* Смесь растворов 1,52 г полиацетата (I) в 100 мл метанола и 0,42 г едкого натра в 50 мл метанола нагревали на водяной бане при  $55-65^\circ$  в течение 8 часов. После охлаждения реакцию смесь при перемешивании влили по каплям в водный раствор поваренной соли. Образовавшийся полимер отфильтровали и высушили при  $54^\circ$  в ва-

кууме (10 мм) до постоянного веса. Получено 0,85 г поликарбинола (IV), который в отличие от исходного полимера порошкообразен, не растворим в бензоле и при бромировании (бромид-броматным методом) присоединяет лишь 4 г-атома брома вместо шести [4].

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Мушегяну за снятие спектров.

**В ы в о д ы**

1. Исследована полимеризация эфирных производных винилэтинилкарбинолов: ацетатов и метиловых эфиров винилэтинилкарбинола, диметилвинилэтинилкарбинола и метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола; ацетатов метилвинилэтинилкарбинола, пропилвинилэтинилкарбинола и диэтилвинилэтинилкарбинола, а также фенолового, β-оксизтилового и β-цианэтилового эфиров диметилвинилэтинилкарбинола в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила.

2. Установлено, что как ацетаты, так и метиловые эфиры винилэтинилкарбинолов по скорости полимеризации образуют ряд: третичные > вторичные > первичный. Реакционноспособность исследуемых мономеров с утяжелением алкильных остатков понижается. При введении в простые эфирные остатки полярных группировок (CN, OH) скорость полимеризации мономеров резко повышается.

3. Исследованы свойства полученных полимеров и показано, что полимеризация указанных эфирных производных винилэтинилкарбинолов протекает по циклическому механизму, предложенному нами ранее.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 23 X 1963

**Ս. Գ. Մանգոյան և Գ. Մ. Մուրյան**

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

XXX. Վիճիլէթիճիլկարբինոլներէ Լքերների և էսթերների ադիկալային պոլիմերացումը

**Ա մ փ ո փ ո լ մ**

Ուսումնասիրված է մի քանի վինիլէթինիլկարբինոլների եթերային ածանցյալների՝ վինիլէթինիլկարբինոլի, դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի և մեթիլ-երրորդային-բուտիլվինիլէթինիլկարբինոլի ացետատների և մեթիլ եթերների, մեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի, պրոպիլվինիլէթինիլկարբինոլի և դիէթիլվինիլէթինիլկարբինոլի ացետատների, ինչպես նաև դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի ֆենիլային, β-օքսիէթիլային և β-ցիանէթիլային եթերների պոլիմերացումը բոկոմ 0,5 մոլ. % բենզոիլի պերօքսիդի ներկալուծյամբ:

Ցույց է տրված, որ վինիլէթինիլկարբինոլների եթերային ածանցյալները ըստ պոլիմերացման արագութեան կազմում են հետևյալ շարքը. երրորդայիններ > երկրորդայիններ > առաջնային: Վինիլէթինիլկարբինոլների ակիլ խում-

բերի մեծացումը բերում է պոլիմերացման ընդունակության փոքրացման: Մոնոմերների եթերային խմբավորման մեջ պոլլար խմբեր մացնելիս (СN, ОН) պոլիմերացման արագությունը խիստ աճում է:

Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները քիմիական և սպեկտրալ եղանակներով և գտնված է, որ նշված վինիլէթիլիկարբի-նոլների եթերային և էսթերային ածանցյալների պոլիմերացումն ընթանում է նախկինում մեր առաջարկած մեխանիզմով:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. 155605 (1961).
2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. 155606 (1961).
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 347 (1963).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 319 (1964).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокомол. соединения 8, 5 (1964).
7. С. Г. Мацюян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, ЖОХ 28, 451 (1959).
8. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 125 (1957).
9. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР 1938, 695.
10. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН 2, 190 (1940).
11. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 3, 443 (1941).
12. И. И. Назаров, Г. А. Швехгеймер, ЖОХ 24, 157 (1954).
13. W. H. Garothers, R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933).
14. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, ЖОХ 18, 665 (1948).
15. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
16. Применение спектроскопии в химии. ИЛ, Москва, 1959.