

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

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXI. Изучение радикальной полимеризации β -алкилзамещенных дивинилкетонов

В одном из сообщений [1] было показано, что полимеризация замещенных дивинилкетонов, согласно предложенному нами механизму, может протекать по двум направлениям с образованием циклопентановых или циклогексановых колец в главной цепи полимера. Было найдено также, что при полимеризации и сополимеризации винилпропенил-, винилизобутирил- и пропенилизопропенилкетонов реакция однозначно направляется в сторону образования полимеров, содержащих пятичленные циклы [1, 2]. Представлялось интересным продолжить изучение влияния степени и характера замещения дивинилкетонов на ход и направление полимеризации. Оказалось, что полимеризоваться способны лишь те замещенные дивинилкетоны, у которых одна винильная группа не замещена или замещена в α -положении к карбонилу, т. е. содержит, например, изопропенильную группировку.

В настоящей работе описывается полимеризация ряда β -алкилзамещенных диенонов, содержащих одну свободную винильную группу: β -этилдвинилкетона, β -*n*-пропилдивинилкетона, β , β -метилэтилдвинилкетона, β , β -диэтилдвинилкетона, β , β -пентаметилдивинилкетона и β , β -метил-*трет*-бутилдвинилкетона. Синтез этих кетонов осуществляли по известной методике: отщеплением метанола от соответствующих β -метоксикетонов с помощью *n*-толуолсульфокислоты [3].

Изучение полимеризации мономеров проводили в блоке и в растворах при температурах 60—80° в присутствии свободнорадикальных инициаторов: перекиси бензоила (ПБ) и данитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Кинетика полимеризации некоторых замещенных дивинилкетонов в массе и в растворе, иницированной ПБ и ДАК при 80°, изображена на рисунках 1 и 2.

Как видно из рисунка 1, скорость полимеризации в присутствии ДАК значительно больше, чем в присутствии ПБ. Это объясняется, по-видимому, расходом части перекисного инициатора (ПБ) на побочные реакции; как известно, перекисные соединения легко реагируют с α , β -непредельными кетонами с образованием α -кетоокисей [4]. При полимеризации в массе и в растворе кинетические кривые до максимального значения глубины превращения имеют плавный ход; следовательно, ускорения полимеризации (гель-эффект) по мере образования полимера не наблюдается. Действительно, скорость полимеризации (в массе и в растворе) хорошо описывается уравнением первого порядка. Для уточнения порядка реакции полимеризации от-

носителю мономера на примере β, β -пентаметилдивинилкетона были поставлены опыты при различных начальных концентрациях в строго определенных условиях. Прямолинейная зависимость скорости полимеризации от первой степени начальной концентрации мономера (рис. 3) подтверждает первый порядок по мономеру. На примере этого

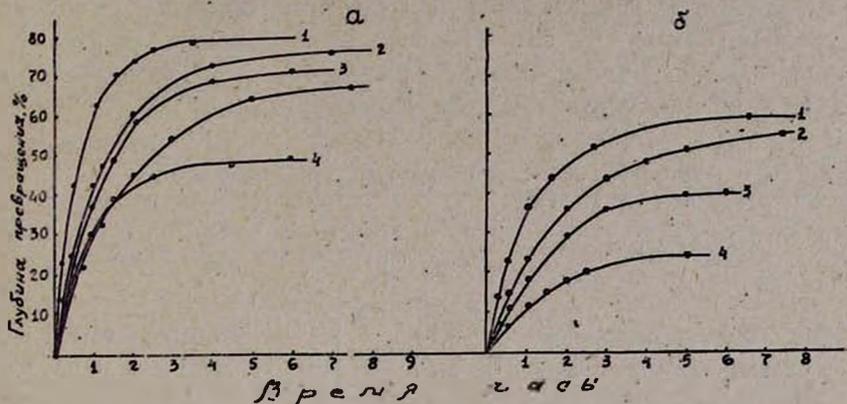


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в блоке при 80° в присутствии: а—0,5 мол. % ДАК; б—0,5 мол. % ПБ. 1— β, β -метилэтилдивинилкетон; 2— β, β -пентаметилдивинилкетон; 3— β, β -диэтилдивинилкетон; 4— β -н-пропилдивинилкетон; 5— β, β -метил-трет-бутилдивинилкетон.

мономера нами изучена также зависимость скорости полимеризации дивинилкетонов от начальной концентрации иницирующего агента. Из рисунка 4 следует, что скорость полимеризации, как и следовало ожидать, пропорциональна концентрации инициатора в степени $1/2$,

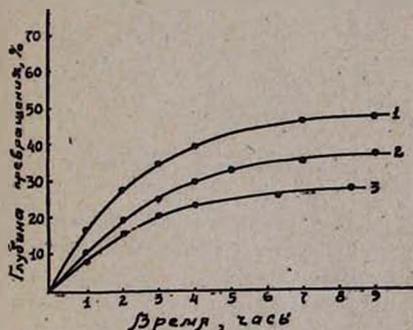


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации в бензольном растворе при 80° в присутствии 1 мол. % ПБ (от мономера); концентрация мономеров 16,6 об. %. 1— β, β -метилэтилдивинилкетон; 2— β, β -пентаметилдивинилкетон; 3— β, β -диэтилдивинилкетон.

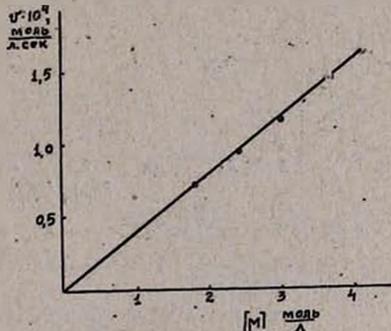


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации (v) β, β -пентаметилдивинилкетона от концентрации мономера ($[M]$) в бензоле при 80° ; концентрация ДАК 0,0558 моль/л.

что является следствием бимолекулярного обрыва реакционных цепей. Полученные результаты находятся в согласии с обычным уравнением скорости цепной полимеризации многих мономеров в жидкой фазе: общая скорость полимеризации пропорциональна концентрации моно-

мера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора [5].

Для оценки эффективной энергии активации (Е) были вычислены общие константы скорости полимеризации (К) при температурах 60, 65 и 70° из начальных стационарных скоростей блочной полимеризации β,β -метилэтилдивинилкетона и β,β -пентаметилендивинилкетона в присутствии 0,2 мол. % ПБ. На основании данных таблицы 1 и с помощью графика, приведенного на рисунке 5, были вычислены энергии активации полимеризации этих мономеров.

Таблица 1
Значения К и Е для некоторых дивинилкетонов

Мономер	$10^4 \cdot K$ в (моль/л) $^{-\frac{1}{2}}$ · с·к $^{-1}$			Е в ккал/моль
	60°	65°	70°	
β,β -метилэтилдивинилкетон	0,94	1,60	3,51	25,26
β,β -пентаметилендивинилкетон	0,66	1,21	2,32	28,34

Полученные величины совместимы с величинами, полученными при полимеризации изученных ранее [1] замещенных дивинилкетонов.

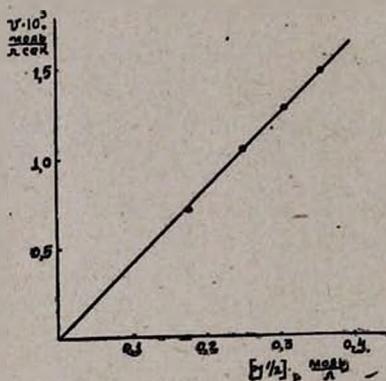


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации (v) β,β -пентаметилендивинилкетона от концентрации ДАК ([I]) в массе при 80°.

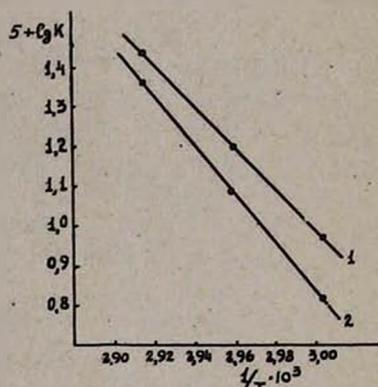


Рис. 5. Зависимость логарифма общей константы скорости полимеризации ($\lg K$) от обратной температуры ($1/T$). 1 — β,β -метилэтилдивинилкетон; 2 — β,β -пентаметилендивинилкетон.

Все полученные полимеры β -алкилзамещенных дивинилкетонов представляют собой белые порошки, растворимые в бензоле, толуоле, хлороформе, но не растворимые в петролейном эфире, метаноле. Значения характеристических вязкостей (в бензоле при 20°) полимеров, полученных при различных условиях полимеризации, приведены в таблице 2. Из нее видно, что полимеры, полученные в присутствии ДАК, имеют более высокий молекулярный вес, чем полимеры, полученные в присутствии ПБ.

Таблица 2.

Характеристическая вязкость ($[\eta]$) и частоты (ν ИК-спектров) полимеров 3-алкиламещенных дивинилкетонов

Мономер	$[\eta]$			ν в $см^{-1}$		
	0,5 мол. % ПБ при 80°	0,5 мол. % ДАК при 80°	1 мол. % ПБ при 80°*	(C=O) в цикле	(C=O)**	(C=C)**
$C_2H_5CH=CHCOCH=CH_2$	0,046	0,1	—	1710	1676	1635
$n-C_7H_7CH=CHCOCH=CH_2$	0,04	0,08	—	1714	1674	1633
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix} C=CHCOCH=CH_2$	0,27	0,30	0,17	1720	1674	1610
$(C_2H_5)_2C=CHCOCH=CH_2$	0,12	0,15	0,04	1717	1685	1615
 =CHCOCH=CH ₂	0,11	0,16	0,057	1716	1690	1611
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ (CH_3)_2C \end{matrix} =CHCOCH=CH_2$	—	0,07	—	1742	1696	1608

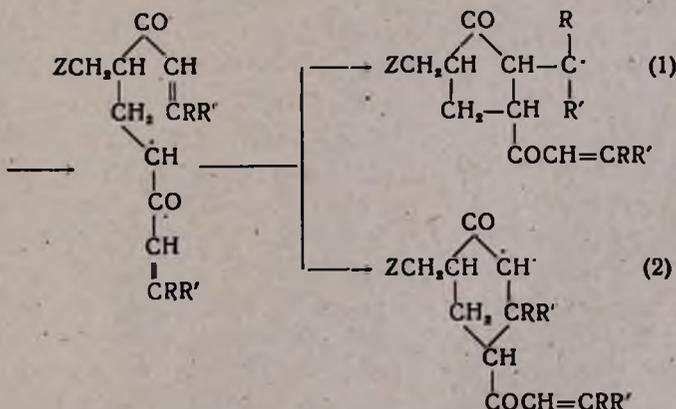
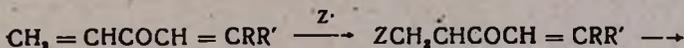
* Полимеризация в 16,6%-ном бензольном растворе.

** Сопряжена с двойной связью.

*** Сопряжена с карбонильной группой.

Уменьшение средней длины полимерных цепей можно объяснить понижением скорости роста цепи при перекисном иницировании.

На основании обобщенного механизма полимеризации замещенных диенов [1] механизм полимеризации β -алкиламещенных дивинилкетонов можно представить следующим образом:



Согласно этой схеме, остаточная ненасыщенность образующихся полимеров, независимо от направления циклизации, составляет 25% на единицу мономера (100%). Интересно, что бромирование бромид-броматным способом (который является хорошим методом определения остаточных двойных связей полимеров) не применимо для полимеров, образующихся по направлению (2), из-за их структурной особенности;

поэтому содержание двойных связей в этих полимерах определяли озонированием и хлорированием. Полимеры, образующиеся по направлению (1), по бромид-броматному методу дают количественные результаты: так, например, для поли- β,β -метил-*трет*-бутилдивинилкетона остаточная ненасыщенность составляет 25,05%.

С целью выяснения природы образующихся циклов ИК-спектры полученных полимеров были исследованы в области валентных колебаний карбонильной группы и двойной связи. Как видно из найденных частот (табл. 2), все полученные полимеры, за исключением полимера β,β -метил-*трет*-бутилдивинилкетона, имели полосу поглощения карбонильной группы циклогексанового кольца. В спектре же указанного полимера, аналогично ранее описанным полимерам замещенных дивинилкетонов [1,2], обнаружена частота, отвечающая только полосе поглощения карбонильной группы циклопентанового кольца. По данным ИК-спектроскопии, во всех образцах полимеров были обнаружены полосы поглощения двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, характерные и для мономеров*.

При сопоставлении строения изученных дивинилкетонов оказалось, что диеноны, содержащие аллильные группировки $-\text{COCH}=\text{CCH}_2-$, препятствуют образованию циклопентановых звеньев (направление 1) и направляют полимеризацию в сторону образования циклогексановых колец в полимерной цепи (направление 2). По-видимому, направление внутримолекулярной циклизации непредельного димерного радикала обусловлено состоянием стабильности образовавшегося циклического радикала. В случае дивинилкетонов, содержащих $-\text{COCH}=\text{CCH}_2-$ группировки, очевидно вследствие „аллильного“ обрыва [6]

кинетических цепей, стабилизация происходит путем циклизации и образования свободного радикала в α -положении к карбонилу, что приводит к образованию циклогексановых звеньев в полимерной цепи. При отсутствии же в молекуле мономера аллильных связей $\text{C}-\text{H}$ циклизация происходит путем возникновения радикала у β -углеродного атома с образованием энергетически выгодных пятичленных звеньев. Как и следовало ожидать, при полимеризации β,β -метил-*трет*-бутилдивинилкетона, у которого обе аллильные $\text{C}-\text{H}$ -связи в γ -положении к карбонильной группе замещены метильными группами, реакция направляется в сторону образования циклопентановых колец. Следует отметить, что невозможность анализа полимеров, образующихся по направлению (2), бромид-броматным способом вызвана металепсией за счет тех же $\text{C}-\text{H}$ -связей.

Таким образом, степень и характер замещения является одним из основных факторов, определяющих направление реакции циклической полимеризации замещенных дивинилкетонов.

* ИК-спектры полученных полимеров сняты А. М. Мушегяном на приборе ИКС-14 в пасте с вазелиновым маслом.

Экспериментальная часть

Исходные β -алкилзамещенные дивинилкетоны готовились по способу Назарова [3].

β,β -Метил-трет-бутилдивинилкетон получен впервые. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 70 г метил-трет-бутилвинилэтинилкарбинола [7], 210 г метанола и 3 г сернистой ртути. Реакционную смесь перемешивали при 60—65° в течение 15 часов, при этом добавляли еще 3 г катализатора. Метанол отгоняли в небольшом вакууме, остаток обрабатывали водным раствором поташа и экстрагировали эфиром. Получен 71 г 2-трет-бутил-6-метокси-2-гексен-4-она с т. кип. 107—109° при 9 мм; n_D^{20} 1,4571; d_4^{20} 0,9184. MR_D найдено 54,65; вычислено 54,19.

Найдено %: С 71,53; Н 11,06

$C_{11}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 71,70; Н 10,87.

15 г полученного метоксикетона нагревали при 120° в присутствии 0,03 г *p*-толуолсульфокислоты в вакууме (100 мм) до полного отщепления метанола, затем остаток перегоняли при 8—10 мм. После повторной перегонки получено 4,1 г β,β -метил-трет-бутилдивинилкетона с т. кип. 78—79° при 9 мм; n_D^{20} 1,4754; d_4^{20} 0,8830. MR_D найдено 48,58; вычислено 47,45.

Найдено %: С 79,22; Н 10,37

$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: С 78,94; Н 10,50.

Полимеризация замещенных дивинилкетонов. В ампулы помещали свежеперегнанный мономер, очищенный бензол (в случае полимеризации в растворе) и инициатор. Ампулы охлаждали (−20°), продували чистым азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате ($\pm 0,2^\circ$) определенное время. Полимер освобождали от мономера перегонкой с водяным паром или пересаджением из бензольного раствора петролейным эфиром и сушили в вакууме (10 мм) при 40—60° до постоянного веса. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера.

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

Остаточную ненасыщенность полимеров, содержащих циклопентановые кольца, определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся одновременно растворителем [1,8]. Для полимеров, содержащих циклогексановые кольца, этот метод давал завышенные результаты вследствие металепсии за счет аллильной С—Н-связи.

Хлорирование поли- β,β -метилэтилдивинилкетона. В раствор 0,2 г полимера в 10 мл очищенного хлороформа в течение 30 минут пропускали сухой хлор. Образовавшийся хлорированный полимер осаждали внесением реакционного раствора в петролейный эфир.

Найдено %: Cl 21,80
 $(C_{16}H_{24}O_2Cl_2)_n$. Вычислено %: Cl 22,53.

Данные анализа соответствуют 24,2% ненасыщенности на единицу мономера (100%).

Озонирование поли-β,β-метилэтилдивинилкетона. Через раствор 2 г полимера в 60 мл сухого хлороформа при охлаждении (−15°) пропускали в течение 8 часов озонированный кислород; при этом осаждался образовавшийся озонид, который отфильтровывали и тщательно промывали хлороформом. Смесь полученного озонида и 30 мл 14%-ной перекиси водорода перемешивали при 70–80° в течение 10 часов, затем добавляли 10 мл 17%-ной соляной кислоты и перемешивание продолжали еще 5 часов. Продукт озонолиза после охлаждения отфильтровывали, промывали бидистиллятом и сушили до постоянного веса. Полученную поликислоту титровали 0,5 н. раствором едкого натра. Кислотное число ожидаемой поликислоты: $(C_{11}H_{16}O_3)_n$ вычислено 204; найдено 203.

В ы в о д ы

1. Изучена полимеризация β-этилдивинилкетона, β-н-пропилдивинилкетона, β,β-метилэтилдивинилкетона, β,β-диэтилдивинилкетона, β,β-пентаметилдивинилкетона и β,β-метил-*трет*-бутилдивинилкетона в массе и в растворах в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомаляной кислоты.

2. Общая скорость полимеризации замещенных дивинилкетонов пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора.

Эффективная энергия активации полимеризации β,β-метилэтилдивинилкетона и β,β-пентаметилдивинилкетона составляет 25,26 и 28,34 ккал/моль соответственно.

3. Полимеризация замещенных дивинилкетонов протекает путем циклизации двух молекул мономера и, в зависимости от природы алкильного заместителя, приводит к образованию пяти- или шестичленного циклов в главной цепи полимера. Дивинилкетоны, содержащие аллильные группировки $-COCH=CC_2H_5-$, препятствуют образованию

циклопентановых колец и направляют полимеризацию в сторону образования циклогексановых колец в полимерной цепи.

Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ավետյան և Է. Գ. Դարբինյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXI. Զ-Ալկիլտեղակալված դիվինիլկետոնների առդիկալային պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ հաղորդումներից մեկում ցույց է տրված, որ համաձայն մեր առաջարկած մեխանիզմի, տեղակալված դիվինիլկետոնների պոլիմերացումը կարող է ընթանալ երկու ուղղությամբ՝ պոլիմերի հիմնական շղթայում ցիկլոպենտանոնային կամ ցիկլոհեքսանոնային օղակների առաջացմամբ:

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է β -էթիլդիվինիլկետոնի, β -ն-պրոպիլդիվինիլկետոնի, β , β -մեթիլէթիլդիվինիլկետոնի, β , β -դիէթիլդիվինիլկետոնի, β , β -պենտամեթիլհեքսանոնի և β , β -մեթիլ-երրորդային-բուտիլդիվինիլկետոնի ցիկլիկ պոլիմերացման ուղղությունը՝ կախված տեղակալիչի բնույթից: Մոնոմերների պոլիմերացման ուսումնասիրությունը կատարվել է բուլում և լուծույթներում, 60—80°C-ում, բենզոլի պերօքսիդի և ազոբյուրոնի օքսիդացմամբ:

Գտնված է, որ տեղակալված դիվինիլկետոնների պոլիմերացման ընդհանուր արագությունը համեմատական է մոնոմերի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և ինիցիատորի կոնցենտրացիայի քառակուսի արմատին: Ցույց է տրված, որ տեղակալված դիվինիլկետոնների պոլիմերացումն ընթանում է մոնոմերի երկու մոլեկուլների օդակալորմամբ և կախված ակիլ տեղակալիչի բնույթից՝ հանգեցնում է պոլիմերի հիմնական շղթայում հինգանդամանի և վեցանդամանի օղակների առաջացման:

Ալիլ խմբավորումներ՝ —COCH=CCH₂— պարունակող դիվինիլկետոն-

ները պոլիմերացման սեպիցիան ուղղում են դեպի պոլիմերի հիմնական շղթայում ցիկլոհեքսանային օղակների առաջացումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян, Альб. А. Саакян, Ф. С. Киоян, С. Г. Мацоян, Высокомоля. соед. 8, 3 (1964); С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, ЖОХ 30, 2431 (1960).
2. М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 247 (1963).
3. И. Н. Назаров, Усп. химии 18, 377 (1949).
4. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, ЖОХ 20, 2183 (1950).
5. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации. АН СССР, Москва, 1959.
6. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе. ИЛ, Москва, 1960, 140.
7. И. Н. Назаров, И. Л. Котляровский, ЖОХ 18, 896 (1948).
8. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 347 (1963).