ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Քիմիական գիտություններ XVII, № 4, 1964 Химические науки

С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, Э. Ц. Геворкян и А. А. Чолакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXII. Изучение совместной циклической полимеризации дивинилацеталей с некоторыми виниловыми мономерами

Ранее нами было показано, что радикальная совместная полимеризация дивинилацеталей с винилацетатом и стиролом протекает по циклическому механизму, согласно которому дивинилацетальные звенья в сополимере образуют 1,3-диоксановые кольца [1,2]. Найденная реакция дает возможность простым и удобным способом ввести в главную цепь полимеров ацеталированные звенья винилового спирта. Нам казалось интересным продолжить с этой целью исследование циклической сополимеризации с участием дивинилацеталей.

При циклической сополимеризации алифатических дивинилацеталей с винилацетатом, как нами было установлено [2], мономеры обоих типов в любых молярных соотношениях реагируют друг с другом с одинаковой активностью, что приводит к образованию азеотропных сополимеров. Первой задачей настоящей работы являлось выяснение влияния состава и величины альдегидного остатка ацеталей на общую скорость сополимеризации. На рисунке 1 представлены кинетические кривые сополимеризации дивинилэтаналя (ДВЭ), дивинилбутираля (ДВБ) и дивинилизоамилаля (ДВИА) с винилацетатом (ВА) в молярных соотношениях 20 : 80, 50 : 50 и 80 : 20 соответственно.

Как видно из полученных кривых, увеличение содержания дивинилацеталей в исходной смеси мономеров несколько понижает общую скорость сополимеризации; по мере утяжеления алкильных остатков дивинилацеталей, по-видимому вследствие стерического затруднения, способность мономеров к сополимеризации также уменьшается. Следует отметить, что такое поведение дивинилацеталей наблюдается и при их гомополимеризации в присутствии радикальных инициаторов [3]. Таким образом, изменение общей скорости сополимеризации в зависимости от соотношения исходных компонентов и величины альдегидного остатка почти не влияет на состав образующегося при этом азеотропного сополимера ($r_1 \simeq r_2 \simeq 1$).

Для изучения поведения дивинилацеталей в реакциях сополимеризации с другими виниловыми мономерами мы исследовали возможность циклической сополимеризации их с 2-метил-5-винилпиридином (МВП). В таблицах 1—3 и на рисунке 2 приведены данные сополимеризации дивинилформаля (ДВФ), ДВЭ и ДВБ с МВП. Полученные сополимеры всех составов, определенных по содержанию азота, пред-

ставляют собой плавкие белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах. Как видно из данных таблиц 1—3, при увеличении содержания дивинилацеталей в исходной смеси моно-

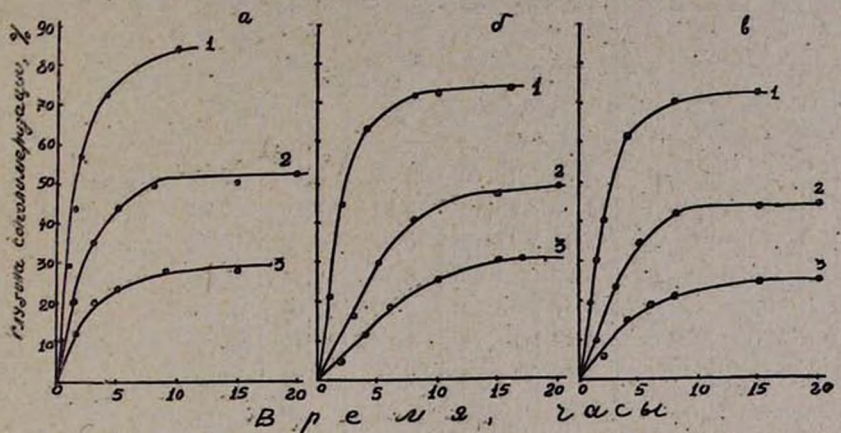

Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации при 60° в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила: а — ДВЭ—ВА, б — ДВБ—ВА, в — ДВИА—ВА; молярные соотношения дивинилацеталя и ВА: *1* — 20 : 80; *2* — 50 : 50; *3* — 80 : 20.

меров, как и в случае сополимеризации с винилацетатом, общая скорость реакции значительно понижается. Увеличение содержания дивинилацетальных звеньев в сополимере приводит к понижению как температуры плавления, так и молекулярного веса полимера. По данным химического анализа и ИК-спектроскопии, в сополимерах практически не содержится остаточных двойных связей (винильной группы), что подтверждает циклический механизм реакции сополимеризации.

Таблица 1

Сополимеризация дивинилформаля (M_1) с 2-метил-5-винилпиридином (M_2) 1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Т. пл. сополимера в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1^0	M_2^0		в %	в %/час		M_1	M_2		
10	90	10	8,82	52,92	11,45	3,18	96,82	145—155	—
20	80	15	9,36	37,44	10,99	7,75	92,25	145—155	0,039
30	70	20	9,99	29,97	10,78	9,01	90,99	—	—
40	60	35	11,36	19,47	9,97	17,64	82,36	145—155	—
50	50	45	10,62	14,16	9,65	20,69	79,31	145—155	0,039
60	40	120	11,54	5,72	9,37	23,32	76,68	135—145	0,039
70	30	160	9,85	3,69	8,83	28,35	71,65	125—135	0,039
80	20	260	13,58	3,13	8,16	34,46	65,54	105—115	0,04
90	10	240	10,26	2,56	7,39	41,32	58,68	95—100	0,02

Таблица 2

Сополимеризация дивинилэтаналя (M_1) с 2-метил-5-винилпиридином (M_2) 1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Т. пл. сополимера в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1°	M_2°		в %	в %/час		M_1	M_2		
10	90	20	5,60	16,80	11,32	3,94	96,06	165—175	—
20	80	55	13,90	15,16	10,91	7,56	92,44	155—165	0,078
30	70	40	7,44	11,16	10,67	9,68	90,32	120—130	0,066
50	50	80	6,22	4,66	9,75	17,75	82,25	120—130	0,048
70	30	240	13,17	3,29	8,63	27,49	72,51	—	—
80	20	200	6,08	1,82	7,21	39,72	60,28	90—100	0,048
90	10	270	6,97	1,54	6,98	41,71	58,29	—	—

Таблица 3

Сополимеризация дивинилбутираля (M_1) с 2-метил-5-винилпиридином (M_2) 1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°

Состав исходной смеси мономеров в мол. %		Продолжительность сополимеризации в минутах	Глубина сополимеризации		Содержание азота в сополимере в %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %		Т. пл. сополимера в °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
M_1°	M_2°		в %	в %/час		M_1	M_2		
10	90	20	7,61	22,83	11,50	1,91	98,09	110—170	—
20	80	30	9,21	18,42	11,24	3,76	96,24	—	—
30	70	40	9,20	13,80	10,95	5,87	94,13	—	—
40	60	55	11,39	12,42	10,77	7,18	92,82	—	—
50	50	57	8,52	8,96	10,17	11,62	88,38	92—140	0,049
60	40	70	8,42	7,21	10,09	12,20	87,80	88—152	0,049
70	30	100	8,59	5,15	10,06	12,42	87,58	—	—
80	20	350	—	—	9,50	16,64	83,36	81—125	0,046
90	10	720	5,25	0,43	7,03	36,04	63,96	65—115	0,040

Для количественной характеристики способности дивинилацеталей вступать в реакцию сополимеризации с МВП нами по дифференциальному уравнению (для низких конверсий) Майо и Льюиса [4] графическим способом (табл. 4) вычислены константы сополимеризации r_1 и r_2.

Как показывают кривые состава сополимеров (рис. 1) и значения констант сополимеризации (табл. 4), дивинилацетальные мономеры (ДВФ, ДБЭ, ДВБ) являются менее активными компонентами, чем МВП; макрорадикалы, оканчивающиеся как звеном дивинилацеталя*,

* Активным радикалом с дивинилацетальной концевой группой является циклическая (1,3-диоксановая) структура.

так и звеном МВП, значительно быстрее реагируют с мономерным МВП, чем с мономерным дивинилацеталем, и поэтому обогащение сополимера последним компонентом происходит слабо. При молярном соотношении дивинилацеталя и МВП 90:10 в продукты сополимеризации

Рис. 2

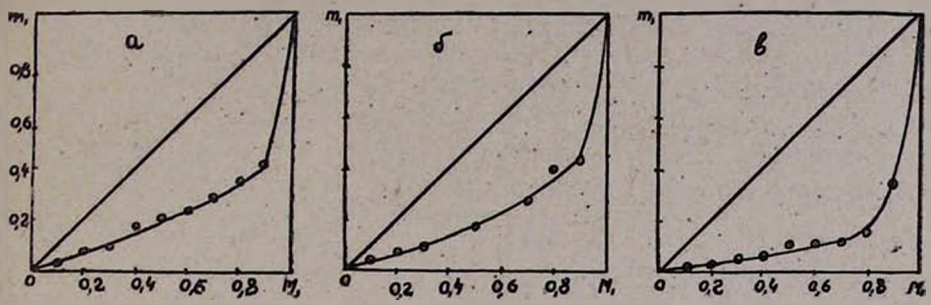

Рис. 2. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси. m_1 — молярная доля дивинилацеталя в сополимере; M_1 — молярная доля дивинилацеталя в исходной смеси мономеров; а — ДВФ—МВП; б — ДВЭ—МВП; в — ДВБ—МВП.

можно ввести до 30—45 мол. % дивинилацетальных звеньев. Несмотря на большую погрешность при определении r_1 в гомологическом ряду дивинилацеталей, активность мономеров при сополимеризации с МВП постепенно понижается с увеличением альдегидного остатка ацеталей.

Таблица 4

Константы сополимеризации

Система M_1—M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$
ДВФ—МВП	0,1 ±0,1	2,64±0,24	0,26	10
ДВЭ—МВП	0,04 +0,04	3,78±0,23	0,15	25
ДВБ—МВП	0,005±0,005	6,5 ±0,1	0,03	200
ДВБ—ДМКК	0,24 ±0,06	0,08±0,03	0,019	4,16
ДВБ—АДМКК	0,045±0,045	0,34±0,04	0,015	22,2

В ряду ДВФ—ДВЭ—ДВБ относительная реакционная способность мономерного МВП к циклическим радикалам дивинилацеталей ($1/r_1$) резко повышается. Величина произведения констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2$) свидетельствует о том, что по эффекту чередования дивинилацетали располагаются в следующем порядке: ДВБ > ДВЭ > ДВФ.

Мы изучали также возможность циклической сополимеризации дивинилацеталей с 1,2-дизамещенными этиленами, например типа кротонового эфира, которые сами по себе не способны к гомополимеризации, но легко сополимеризуются с виниловыми мономерами. В качестве такого сомономера был избран диметилкротонилкарбинол (ДМКК) и его ацетат (АДМКК), способ получения которых был разработан одним из нас совместно с Назаровым [5]. В таблицах 5 и 6

и на рисунке 3 приведены данные по сополимеризации ДВБ с ДМКК и АДМКК. Полученные сополимеры в отличие от продуктов сополимеризации дивинилацеталей и МВП представляют собой каучукоподобные твердые вещества. Они растворимы в органических растворителях

Таблица 5

Сополимеризация дивинилбутираля (M_1) с диметилкротонилкарбинолом (M_2) 1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°, продолжительность сополимеризации 7 часов

Исходная смесь мономеров				Глубина сополимеризации		Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации в миллимолях		Содержание в сополимере в вес. %	Содержание звеньев в сополимере в мол. %	
в миллимолях		в мол. %								
M_1	M_2	M_1	M_2	в %	в %/час	M_1	M_2	κ-C_3H_7CHOO	M_1	M_2
1,529	13,785	10	90	19,63	2,80	0,506	11,882	23,18	34,95	65,05
3,063	7,137	30	70	30,68	4,38	1,572	5,557	31,68	48,52	51,48
6,126	6,117	50	50	36,59	5,22	3,443	3,582	38,96	60,39	39,61
6,127	3,289	65	35	35,66	5,09	3,991	2,104	41,28	64,26	35,84
6,127	2,621	70	30	35,25	5,03	4,050	1,561	42,40	66,31	33,69
9,177	2,293	80	20	34,44	4,92	6,374	1,106	44,86	70,26	29,74
12,25	1,37	90	10	31,84	4,55	8,91	0,293	48,07	75,56	24,44

Таблица 6

Сополимеризация дивинилбутираля (M_1) с ацетатом диметилкротонилкарбинола (M_2) 1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 80°, продолжительность сополимеризации 7 часов

Исходная смесь мономеров				Глубина сополимеризации		Смесь мономеров в момент прекращения сополимеризации в миллимолях		Содержание групп в сополимере в вес. %		Содержание звеньев в сополимере в мол. %	
в миллимолях		в мол. %									
M_1	M_2	M_1	M_2	в %	в %/час	M_1	M_2	κ-C_3H_7CHOO	CH_3COO	M_1	M_2
1,2236	11,0123	10	90	17,90	2,55	6,985	9,2974	12,63	28,05	23,44	77,93
3,063	7,147	30	70	28,71	4,10	2,033	5,221	—	24,01	34,80	65,20
3,634	5,921	38	62	30,23	4,32	2,566	4,105	20,39	23,21	36,98	62,79
5,929	5,921	50	50	36,47	5,21	4,185	3,412	—	21,96	40,97	59,03
6,917	2,960	70	30	36,03	5,15	5,309	1,155	—	19,89	48,09	52,91
10,618	1,179	90	10	31,27	4,46	8,271	0,005	—	12,94	66,79	33,21

и не содержат остаточных двойных связей. Состав сополимера вычисляли по результатам анализа на бутиральные группы, а в случаях системы ДВБ—АДМКК и по содержанию ацетатных групп. Константы сополимеризации указанных систем рассчитывали графическим методом с помощью общего интегрального уравнения Майо и Льюиса [4]. Найденные значения r_1 и r_2 приведены в таблице 4.

Из таблиц 5 и 6 следует, что для систем ДВБ—ДМКК и ДВБ—АДМКК с увеличением содержания ДВБ до 50—60 мол. % скорость сополимеризации понижается, а затем становится практически постоянной (с незначительным падением скорости). Как видно из рисунка 3,

Рис. 3

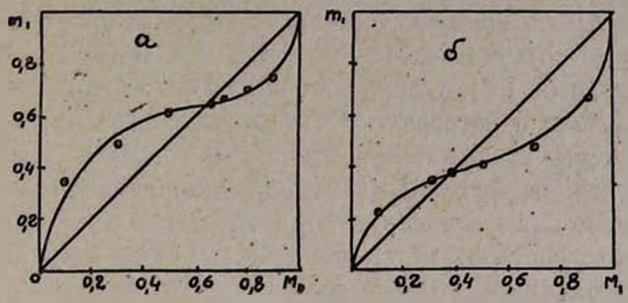

Рис. 3. Кривые зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси; m_1 — молярная доля ДВБ в сополимере; M_1 — молярная доля ДВБ в исходной смеси мономеров; а — ДВБ—ДМКК; б — ДВБ—АДМКК.

сополимеры ДВБ с ДМКК и с АДМКК обогащены дивинилацетальным компонентом при исходных смесях, содержащих до 65 мол. % и 38 мол. % ДВБ соответственно; при последующих же соотношениях сополимеры обогащены кротонильным компонентом. Следовательно, для этих систем имеется момент азеотропной сополимеризации, условия которого можно вычислить из уравнения $M_1/M_2 = r_2 - 1/r_1 - 1$ [4], зная константы сополимеризации. В специально поставленных опытах было найдено, что имеет место удовлетворительное схождение между экспериментальными и расчетными данными. Так, для системы ДВБ—АДМКК азеотроп получается при содержании в исходной смеси 62,79 мол. % АДМКК вместо 59,13 мол. %, вычисленных теоретически. Эффект чередования в изученных системах примерно один и тот же, но больше, чем в системах дивинилацеталь—МВП. Это можно объяснить большим стремлением этих мономеров к присоединению к чужому радикалу, чем к своему (r_1 и r_2 меньше единицы).

Таким образом, неактивные мономеры ДМКК и АДМКК, которые сами практически не проявляют склонности к полимеризации, в присутствии циклического дивинилацетального радикала (ДВБ) способны не только сополимеризоваться, но и полимеризоваться.

Экспериментальная часть

Синтез и очистку дивинилацеталей проводили как описано раньше [3, 6].

Винилацетат и 2-метил-5-винилпиридин—промышленные продукты—очищали по общепринятым методам. Диметилкротонилкарбинол и ацетат диметилкротонилкарбинола синтезировали по ранее описанной методике [5]; очистку их проводили двукратной фракционной перегон-

кой в вакууме. Нами было установлено, что эти мономеры, даже в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила и при нагревании в течение 15 часов при 80—150°, раздельно не полимеризуются.

Перекись бензоила с т. пл. 103° получали осаждением из хлороформного раствора метанолом.

Все опыты по сополимеризации проводили в стеклянных ампулах, в которые помещали смесь мономеров и перекись бензоила. Ампулы охлаждали (—15°), продували очищенным азотом, после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате (±0,5°).

Сополимеры, содержащие ВА, ДМКК и АДМКК, выделяли двукратной перегонкой бензольных растворов продуктов сополимеризации с водяным паром, а азотсодержащие (МВП) сополимеры осаждали из хлороформного раствора метанолом. Очищенные сополимеры сушили при 50—60° в вакууме (10 *мм*) до постоянного веса. Глубину сополимеризации устанавливали по весу образовавшегося сополимера. Опыты, предназначенные для определения констант r_1 и r_2, обычно проводили при небольшой глубине превращения. Измерение удельной вязкости сополимеров проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для 0,5%-ных растворов в бензоле. Температуру плавления определяли при нагревании порошкообразных образцов сополимера в капилляре. Остаточную ненасыщенность сополимеров определяли анализом бромид-броматным методом или по данным ИК-спектров в области двойной связи.

Выводы

1. Изучены кинетические кривые циклической сополимеризации дивинилэтаналя, дивинилбутираля и дивинилизоамилаля с винилацетатом, приводящей к образованию азеотропных сополимеров. Показано, что увеличение содержания дивинилацеталя в исходной смеси мономеров и величины их алкильных остатков понижает общую скорость сополимеризации.

2. Исследованы реакции совместной циклической полимеризации дивинилформаля, дивинилэтаналя и дивинилбутираля с 2-метил-5-винилпиридином и определены относительные активности (r_1 и r_2) мономеров. Показано, что 2-метил-5-винилпиридин является более активным мономером, чем указанные дивинилацетали.

3. Изучена сополимеризация дивинилбутираля с не способными к гомополимеризации мономерами—диметилкротонилкарбинолом и ацетатом диметилкротонилкарбинола; определены константы сополимеризации r_1 и r_2 этих систем мономеров. Найдено, что эти неактивные мономеры в присутствии дивинилбутирального циклического радикала способны не только сополимеризоваться, но и полимеризоваться.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 20 IX 1963

Ս. Գ. Մացոյան, Մ. Գ. Ոսկանյան, Է. Ծ. Գևորգյան և Ա. Ա. Զոլաքյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXII. Դիվինիլացետալների և մի քանի վինիլային մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Մեր նախորդ հաղորդումներից հայտնի է, որ ալիֆատիկ շարքի դիվինիլացետալների համատեղ պոլիմերացումը վինիլացետատի և ստիրոլի հետ ընթանում է ցիկլիկ մեխանիզմով, առաջացնելով պոլիմերի գլխավոր շղթայում 1,3-դիօքսանային օղակներ։

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել է դիվինիլէթանալի, դիվինիլբուտիրալի և դիվինիլիզոամիլալի վինիլացետատի հետ ազեոտրոպ համատեղ պոլիմերացման կինետիկան։ Ցույց է տրված, որ մոնոմերների սկզբնական խառնուրդում դիվինիլացետալների պարունակությունը ավելացնելիս, ինչպես նաև նրանց ալկիլային մնացորդի մեծացմամբ փոքրանում է համատեղ պոլիմերացման ընդհանուր արագությունը։

Պոլիմերային շղթայում պոլիվինիլսպիրտի ացետալացված օղակներ մտցնելու նպատակով ուսումնասիրվել է դիվինիլֆորմալի, դիվինիլէթանալի և դիվինիլբուտիրալի համատեղ ցիկլիկ պոլիմերացումը 2-մեթիլ-5-վինիլպիրիդինի հետ և որոշվել է մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունը r_1 և r_2։ Ցույց է տրված, որ ուսումնասիրված սիստեմներում 2-մեթիլ-5-վինիլպիրիդինը ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան նշված դիվինիլացետալները։

Հետաքրքիր էր զբաղվել դիվինիլացետալների համատեղ ցիկլիկ պոլիմերացումով այնպիսի մոնոմերների հետ, որոնք ընդունակ չեն հոմոպոլիմերացման։ Այդ նպատակով դիվինիլբուտիրալը համատեղ պոլիմերվել է դիմեթիլկրոտոնիլկարբինոլի և նրա ացետատի հետ։

Որոշվել են համատեղ պոլիմերացման r_1 և r_2 հաստատունները։ Գտնվել է, որ ոչ ակտիվ մոնոմերները դիվինիլբուտիրալային ցիկլիկ ռադիկալի ներկայությամբ ոչ միայն համատեղ պոլիմերանում են, այլև պոլիմերանում։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян*, Высокомол. соед. **3**, 1141 (1961); **4**, 882 (1962).
2. *С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян*, Высокомол. соед. **5**, 1035 (1963).
3. *С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян*, Изв. АН АрмССР, ХН **16**, 152 (1963).
4. *Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк*, Сополимеризация. ИЛ, Москва, 1953.
5. *И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян*, ЖОХ **27**, 2128 (1957).
6. *С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян*, Высокомол. соед. **3**, 562 (1961); *С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Л. Н. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элиазян*, там же **3**, 1010 (1961).