

С. Г. Мацюян и Альберт А. Саакян

## Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

### XXXIV. Изучение полимеризации ароматических винилэтинилкарбинолов

Ранее нами было показано, что при радикальной полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов и их эфиров образуются высокомолекулярные линейные растворимые полимеры, содержащие циклические звенья в основной цепи [1—4].

Представлялось интересным изучить поведение ароматических винилэтинилкарбинолов в условиях радикальной полимеризации. С этой целью нами исследована полимеризация ряда вторичных и третичных ароматических винилэтинилкарбинолов. Синтез мономеров осуществляли по ранее описанной методике—взаимодействием винилэтинилмагнийбромида с ароматическими альдегидами и кетонами [5, 6].

Изучение полимеризации проводили в блоке и в растворе при нагревании в присутствии иницирующих систем радикального типа: перекиси бензоила (ПБ), динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), воздуха и чистого кислорода. В ходе исследования выяснилось, что природа и концентрация радикального инициатора незначительно влияет на скорость и глубину полимеризации вторичных ароматических винилэтинилкарбинолов. Так, если при 100° фенолвинилэтинилкарбинол в атмосфере кислорода образует 27,5% полимера, то в присутствии 1—2 мол. % ПБ выход составляет лишь 30,6—32,6% (табл. 1). Однако установлено, что на глубине превращения резко сказывается температура процесса полимеризации; например, при термической полимеризации того же мономера под влиянием кислорода воздуха степень конверсии от 3% при 60° повышается до 83% при 160° (рис. 1).

С целью выяснения влияния природы и положения заместителей в ароматическом ядре на реакционную способность мономеров и на свойства образующихся полимеров изучена полимеризация ряда ядернозамещенных вторичных карбинолов (см. табл. 2). Как видно из таблицы 2, введение метильных групп (от 1 до 3) или атома хлора в бензольное кольцо фенолвинилэтинилкарбинола, независимо от положения и взаимного расположения заместителей, во всех случаях несколько снижает глубину превращения мономеров. При исследовании полимеризации третичных ароматических винилэтинилкарбинолов оказалось, что глубина и скорость их полимеризации значительно больше, чем вторичных карбинолов. На рисунке 2 приведены кинетические кривые полимеризации третичных карбинолов—метилфенолвинилэти-

нилкарбинола и дифенилвинилэтинилкарбинола в растворе метанола. Из полученных данных следует, что мономер с двумя бензольными кольцами полимеризуется гораздо быстрее мономера, стерически менее обремененного.

Таблица 1

Полимеризация фенилвинилэтинилкарбинола, продолжительность реакции 20 часов

Иницирование в присутствии	Выход полимера в % при температуре в °С	
	80	100
воздуха	6,0	17,5
кислорода	—	27,5
0,5 мол. % ПБ	12,6*	24,8
0,5 мол. % ДАК	15,8	—
1 мол. % ПБ	14,7	30,6
2 мол. % ПБ	23,4	32,5

\* При внесении дополнительно 0,5 мол. % ПБ и увеличении продолжительности опыта еще на 10 часов выход полимера достигает 31%.

Необходимо отметить, что своеобразное поведение вторичных и третичных ароматических винилэтинилкарбинолов в реакциях полиме-

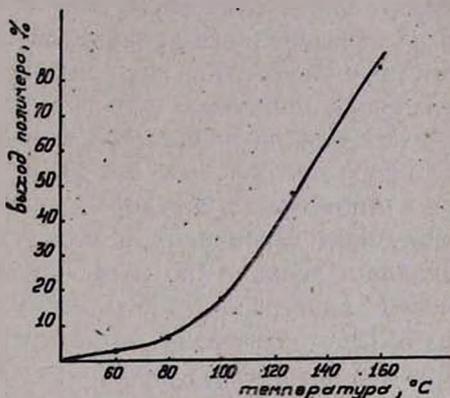


Рис. 1. Зависимость глубины превращения фенилвинилэтинилкарбинола от температуры термополимеризации (в атмосфере воздуха).

Таблица 2

Полимеризация вторичных ароматических винилэтинилкарбинолов  $ArCH=OHC\equiv CCH=CH_2$  при 100° (в атмосфере воздуха)

Ar	Выход полимера в % через часы							Т. размягчения полимера в °С	[ $\eta$ ]*	Общая ненасыщенность полимера** в % (сред.)	Валентные колебания (в полимерах) в $cm^{-1}$	
	4	12	20	28	36	52	72				(C=C),	(C $\equiv$ C),
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,5	10,4	16,8	20,1	21,1	24,8	24,9	110—122	0,035	51,5	1642	2189
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	8,13	9,63	11,0	14,3	113—130	0,035	49,8	—	—
3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,0	6,3	7,75	9,0	9,95	11,8	14,5	115—135	—	—	—	—
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,9	7,8	10,0	11,8	12,2	15,1	15,8	114—135	0,037	50,7	1646	2189
2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3,7	10,3	13,6	17,7	18,4	21,2	—	125—142	0,09	—	1640	2192
2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3,6	8,1	11,7	13,9	14,5	15,0	—	128—147	0,093	51,0	—	—
2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	—	—	—	8,75	10,5	14,0	—	130—150	0,08	51,6	1650	2210
2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	9,32	10,0	15,5	—	120—135	0,035	50,7	—	—
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	—	—	7,5	9,0	13,6	—	114—130	0,036	—	1643	2187

\* Характеристическая вязкость полимера в диметилформамиде при 20°.

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

ризации не является неожиданным; такое поведение наблюдается и в ряду алифатических винилэтинилкарбинолов. Малая реакционная способность вторичных карбинолов может быть объяснена реакцией самоингибирования, вызванного обрывом и передачей цепи атомом водорода у гидроксилсодержащего углерода этих мономеров [2]; подтверждением этого является, с одной стороны, низкий молекулярный вес образующихся полимеров, с другой—увеличение глубины превращения мономеров при внесении свежей порции инициатора в реакционную среду (табл. 1 и 2).

Аномальное поведение в ряду третичных карбинолов—повышение скорости реакции по мере увеличения пространственного эффекта нами было объяснено ослаблением межмолекулярных водородных связей (гидроксильных групп), что в свою очередь способствует диффузии мономерных молекул к растущим радикалам [2, 3].

Все образцы полученных полимеров ароматических винилэтинилкарбинолов являются порошкообразными веществами со сравнительно низким молекулярным весом; растворимы в бензоле, хлороформе и других растворителях.

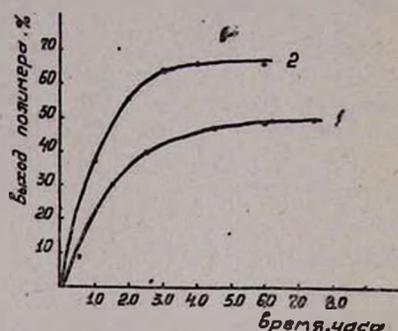


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации в растворе метанола в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила при 80°, концентрация мономеров 50%; 1—метилфенилвинилэтинилкарбинол, 2—дифенилвинилэтинилкарбинол.

Таблица 3  
Полимеризация метилфенил- и дифенилвинилэтинилкарбинолов

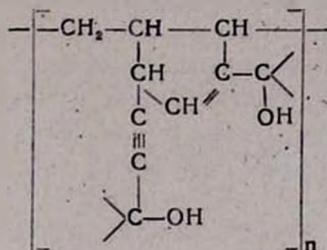
Мономер	Условия полимеризации	Время реакции в часах	Выход полимера в %	Т. размягчения полимера в °С	[ $\eta$ ]*	Общая насыщенность полимера в %
метилфенилвинилэтинилкарбинол	в блоке, при 100° в присутствии воздуха	12	49,3	—	—	—
	в растворе метанола (50%), 2 мол. % ПБ, 80°	4	46,5	108—120	0,1	—
дифенилвинилэтинилкарбинол	в блоке, при 80° в присутствии воздуха	50	23,3	—	—	50,7
	в блоке, 0,5 мол. % ДАК при 80°	4	70,0	125—140	0,11	—
	в растворе метанола (50%), 2 мол. % ПБ при 80°	8	56,6	115—135	0,07	—

\* См. табл. 2.

Молекулярные веса полимеров вторичных карбинолов значительно ниже таковых третичных (табл. 3). Температура размягчения их мало

зависит от природы и положения заместителей в бензольном кольце и обычно лежит в пределах 110—140° (табл. 2 и 3).

На основании полученных данных надо полагать, что ранее предложенный нами радикально-цепной механизм полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов можно распространить и на ароматический ряд карбинолов. Согласно этому механизму, элементарные звенья полимеров винилэтинилкарбинолов имеют структуру [1—3]:



Такое строение полимеров ароматических винилэтинилкарбинолов подтверждается определением их остаточной ненасыщенности (~50%) и данными ИК-спектров в области валентных колебаний тройной связи и однозамещенной двойной связи циклопентенового кольца (табл. 2). Интересно отметить, что при озонировании полимеров ароматических винилэтинилкарбинолов в отличие от алифатических [1—3] реакция избирательно направляется к двойной связи полимерного звена без заметного затрагивания тройной связи. Так, например, умеренный озонлиз полифенилвинилэтинилкарбинола приводит к образованию ожидаемого полимера с звеном ацетиленовой кетогликолевой кислоты. Следует указать, что в литературе отмечалось избирательное присоединение озона к двойной связи ароматической винилацетиленовой системы [7].

Таким образом, полученные данные дают основание предполагать, что полимерное звено ароматических винилэтинилкарбинолов образуется из двух молекул мономера и содержит по одной двойной и тройной связи.

### Экспериментальная часть

Синтез вторичных ароматических винилэтинилкарбинолов осуществляли как описано ранее [5]. Метилфенил- и дифенилвинилэтинилкарбинол готовили по прописям Назарова и сотрудников [6].

*Полимеризацию* в блоке и растворе проводили в стеклянных ампулах [1—4]. В случае полимеризации в присутствии ПБ и ДАК ампулы дегазировали и запаивали в атмосфере чистого азота. При термополимеризации запаивание ампулы производили в атмосфере воздуха или чистого кислорода. Глубину полимеризации устанавливали по весу полимера, пересаживаемого из бензольных растворов в петролейном эфире. Определение температуры размягчения, характеристической вязкости и остаточной ненасыщенности полимеров про-

водили как описано ранее [1—4]. ИК-спектры полимеров сняты Мушегяном А. В. на приборе ИКС—14.

*Озонирование полимера фенилвинилэтинилкарбинола.* Через раствор 2 г полимера в 50 мл хлороформа при охлаждении ( $-1^{\circ}$ ) пропускали озонированный кислород (около 4% озона) в течение 6 часов. После перемешивания раствора озонида с 50 мл 20%-ной перекиси водорода при  $20-60^{\circ}$  в течение 3 часов хлороформ отогнан, остаток нейтрализован разбавленным раствором едкого натра. Свободную поликислоту выделяли внесением профильтрованного раствора солей в 5%-ную соляную кислоту. Продукт озонолиза, после повторного переосаждения и сушки, имел температуру размягчения около  $250^{\circ}$ .

Найдено кислотное число 126

$(C_{21}H_{19}O_5)_n$ . Вычислено 114.

По кислотному числу полученный полимер соответствует ожидаемой одноосновной поликетогликолевой кислоте с ацетиленовой связью. Поликислота при нагревании до  $240-250^{\circ}$  дает соответствующий полилактон, в котором, по данным ИК-спектроскопии, имеются четкие полосы поглощения ацетиленовой связи ( $2185\text{ см}^{-1}$ ) и карбонильной группы семичленного лактонного кольца ( $1727\text{ см}^{-1}$ ) [1].

## В ы в о д ы

1. Исследована радикальная полимеризация ряда вторичных ароматических винилэтинилкарбинолов: фенил-, 2-метилфенил-, 3-метилфенил-, 4-метилфенил-, 2,4-диметилфенил-, 2,5-диметилфенил-, 2,4,6-триметилфенил-, 2-хлорфенил- и 4-хлорфенилвинилэтинилкарбинолов, а также третичных карбинолов: метилфенил- и дифенилвинилэтинилкарбинолов. Установлено, что во всех случаях образуются порошкообразные линейные растворимые полимеры.

2. Найдено, что по способности к полимеризации ароматические винилэтинилкарбинолы уступают их алифатическим аналогам, подчиняясь при этом тем же закономерностям механизма полимеризации.

3. Химическое и спектроскопическое исследование полученных полимеров дает основание предполагать, что радикальная полимеризация ароматических винилэтинилкарбинолов протекает по циклическому механизму, предложенному нами ранее для алифатических винилэтинилкарбинолов.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 29 XI 1963.

Ս. Գ. Մացոյան և Ս. Լ. Ա. Սահակյան

**ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ  
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳՎԱՍՏՈՒՄ**

XXXIV. Արոմատիկ վինիլէթիլկարբինոլենի պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մի քանի երկրորդային արոմատիկ վինիլէթիլկարբինոլենների՝ ֆենիլ-, 2-մեթիլֆենիլ-, 3-մեթիլֆենիլ-, 4-մեթիլֆենիլ-, 2,4-դիմեթիլֆենիլ-, 2,5-դիմեթիլֆենիլ-, 2,4,6-տրիմեթիլֆենիլ-, 2-քլորֆենիլ-, և 4-քլորֆենիլվինիլէթիլկարբինոլենների, ինչպես նաև երրորդային կարբինոլենների՝ մեթիլֆենիլ- և դիֆենիլվինիլէթիլկարբինոլենների պոլիմերացումը մասսայում և լուծույթում ադիկայային ինիցիատորների ներկայությամբ:

Գտնված է, որ բոլոր դեպքերում գոյանում են փոշնման լուծելի դժվար պոլիմերներ: Արոմատիկ վինիլէթիլկարբինոլենների ռեակցիոն ընդունակությունը համեմատած ալիֆատիկ կարբինոլենների հետ ավելի նվազ է, բայց նրանց պոլիմերացման օրինաչափությունները նման են:

Ստացված պոլիմերների քիմիական և սպեկտրալ ուսումնասիրության հիման վրա կարելի է ենթադրել, որ նրանց պոլիմերային օղակը, ինչպես ալիֆատիկ վինիլէթիլկարբինոլենների մոտ, գոյանում է մոնոմերի երկու մոլեկուլի ցիկլացմամբ և պարունակում է կրկնակի և եռակի կապեր:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 347 (1963).
2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 319 (1964).
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 329 (1964).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 571 (1963).
5. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 159 (1963).
6. И. Н. Назаров, Избранные труды. АН СССР, Москва, 1960.
7. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431.