

С. Г. Мацюян и Альб. А. Саакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXV. Изучение полимеризации алициклических винилэтинилкарбинолов

Нами показано, что при радикальной полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов и их эфиров образуются высокомолекулярные растворимые полимеры в виде конечных устойчивых на воздухе веществ. На основании изучения свойств этих полимеров был предложен цепной циклический механизм полимеризации, согласно которому полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера в пятичленное кольцо и содержит по одной несопряженной двойной (в кольце) и тройной связи [1—6].

Настоящая работа является продолжением прежних исследований и имеет целью изучение способности некоторых винилэтинилкарбинолов алициклического ряда к циклической полимеризации и свойств образующихся при этом полимеров. В качестве объекта исследования выбраны 1-винилэтинилциклопентанол-1, 1-винилэтинилциклогексанол-1, 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанол-1 и 2-винилэтинилборнеол, а также ацегат 1-винилэтинилциклогексанола-1.

Изучение полимеризации этих соединений проводилось в различных условиях радикальной полимеризации в массе и растворе в интервале температур от 20 до 80°. Результаты исследований и некоторые свойства полученных полимеров представлены на рисунках и в таблицах.

Для оценки способности алициклических винилэтинилкарбинолов к радикальной полимеризации исследовалась зависимость глубины превращения от продолжительности полимеризации при выбранных стандартных условиях. На рисунке 1 изображены кинетические кривые полимеризации мономеров в метанольном растворе (50%) в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила (от мономера) при 70°. При сопоставлении кинетических кривых, а также вычисленных величин эффективных констант скорости полимеризации K (табл. 1) видно, что в ряду изученных мономеров увеличение алициклического кольца способствует повышению скорости полимеризации: шестичленные алициклические винилэтинилкарбинолы полимеризуются значительно быстрее пятичленных. Этот факт не является неожиданным, так как аналогичная закономерность наблюдается и в ряду третичных алифатических винилэтинилкарбинолов [4]. Такое поведение винилэтинилкарбинолов нами было объяснено наличием в них гидроксильных

групп, способствующих образованию водородных связей. По-видимому, увеличение объема алициклических остатков из-за увеличивающегося пространственного эффекта приводит к ослаблению водородных связей, что в свою очередь способствует подвижности мономерных молекул и растущих радикалов, благоприятствуя тем самым увеличению скорости полимеризации.

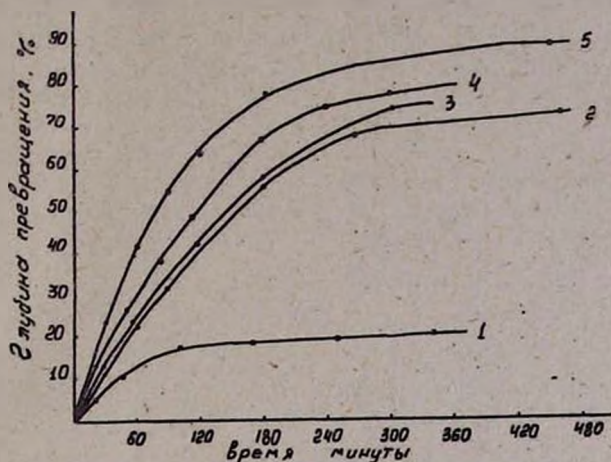


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в растворе метанола в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила при 70°, концентрация мономеров 50%. 1—ацетат 1-винилэтинилциклогексанола-1; 2—1-винилэтинилциклопентанола-1; 3—1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1; 4—2-винилэтинилборнеол-1; 5—1-винилэтинилциклогексанола-1.

Таблица 1

Эффективные константы скорости полимеризации алициклических винилэтинилкарбинолов и некоторые свойства полученных полимеров (в растворе метанола, концентрация мономера 50%, в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила при 70°)

Мономеры	K в (моль/л) ^{-1/2} ·сек ⁻¹	Начало температу- ры размягчения полимеров в °С	[η] полимера в этаноле при 20°	Молекулярный вес полимера	Общая ненасы- щенность поли- мера в %*	Валентные колебания (в полиме- рах) в см ⁻¹	
						(C=C), см ⁻¹	(C≡C), см ⁻¹
1-винилэтинилциклогексанола-1	$6,007 \cdot 10^{-4}$	180	0,14	20610	50,40	1645	2225
2-винилэтинилборнеол-1	$3,575 \cdot 10^{-4}$	195	0,072	7520	50,9	1646	2220
1-винилэтинил-(4 метил)- циклогексанола-1	$2,924 \cdot 10^{-4}$	175	0,193	32730	—	1646	2221
1-винилэтинилциклопентанола-1	$2,663 \cdot 10^{-4}$	155	—	—	—	1640	2220
ацетат 1-винилэтинил- циклогексанола-1	$2,075 \cdot 10^{-4}$	87	0,09	10540	51,32	1652	2219

* При расчете на единицу мономера (100%).

Как видно из таблицы 1, введение метильной группы в шестичленное алициклическое кольцо мономера значительно снижает скорость полимеризации. Ацетилирование гидроксильной группы 1-винилэтинилциклогексанола-1 также приводит к понижению скорости полимеризации примерно в 3 раза.

Для выяснения влияния природы инициатора на глубину превращения на примере 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1 была проведена полимеризация в присутствии перекиси бензоила и динитрила азонизомасляной кислоты. Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Полимеризация 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1 в растворе метанола (50%) в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила и динитрила азонизомасляной кислоты при 70°

Перекись бензоила		Динитрил азонизомасляной кислоты	
продолжительность полимеризации в часах	глубина превращения в %	продолжительность полимеризации в часах	глубина превращения в %
0,5	13,03	0,5	14,86
1,0	22,56	1,0	28,78
2,0	41,00	1,5	40,60
3,0	55,00	2,5	57,77
6,0	80,60	4,0	78,00
10,0	94,40	7,0	96,06

Как видно из данных таблицы, скорость полимеризации в присутствии азоинициатора заметно больше.

Для двух изучаемых мономеров эффективные константы скорости полимеризации (K) были вычислены при различных температурах (рис. 2 и табл. 3), на их основе графическим способом (рис. 3) были определены суммарные энергии активации (E). Эти значения (см. табл. 3) совместимы с таковыми, полученными при полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов [3—6]. Все полученные полимеры—белые порошкообразные вещества, трудно растворимые по сравнению с алифатическими аналогами в метаноле и с более высокой температурой размягчения.

Однако полимеры алициклических винилэтинилкарбинолов хорошо растворимы в диметилформамиде и уксусной кислоте; температуры размягчения их в зависимости от природы алициклического остатка лежат в пределах 150—200° (табл. 1). Полимеры эфирных производных винилэтинилкарбинолов плавятся обычно значительно ниже, чем свободные поликарбинолы, что наблюдается и в случае полиацетата 1-винилэтинилциклогексанола-1.

Молекулярный вес образующихся полимеров сильно зависит от условий полимеризации и природы алициклического остатка мономера

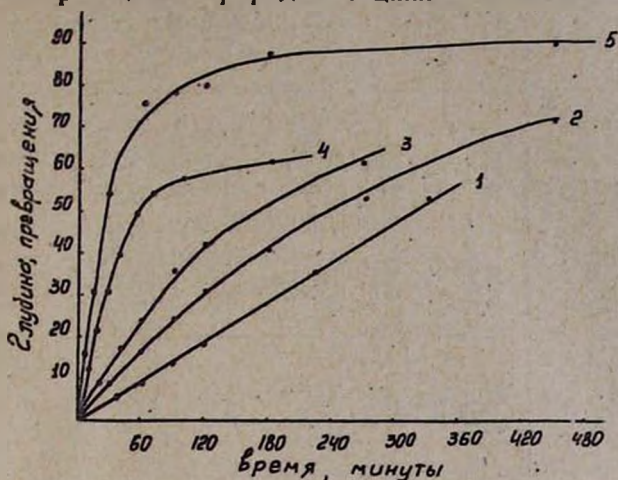


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации 1-винилэтинилциклопентанола-1 (ВЭЦП) в блоке в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила и 1-винилэтинилциклогексанола-1 (ВЭЦГ) в растворе метанола (50%) в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила. 1 — ВЭЦП при 60°, 2 — ВЭЦГ при 60°, 3 — ВЭЦП при 70°, 4 — ВЭЦП при 80°, 5 — ВЭЦГ при 80°.

(табл. 4). Повышение температуры полимеризации приводит к уменьшению молекулярного веса поливинилэтинилкарбинолов. Полимеризация в растворе (метанол) по сравнению с полимеризацией в массе

Таблица 3

Эффективные константы скорости полимеризации и суммарные энергии активации

Мономеры	K в (моль/л) ^{-1/2} ·сек ⁻¹ при t в °C			E в ккал/моль
	60	70	80	
1-винилэтинилциклогексанола-1 (в растворе)	2,041	6,007	15,96	23,8415
1-винилэтинилциклопентанола-1 (в массе)	1,533	4,281	11,33	23,2263

приводит к уменьшению молекулярного веса полимеров; при этом чем меньше концентрация мономера в растворе, тем ниже степень полимеризации образующегося полимера. Термическая полимеризация (в атмосфере кислорода) алициклических винилэтинилкарбинолов протекает весьма медленно, однако образующиеся при этом полимеры имеют наибольшую величину молекулярных весов.

Как и следовало ожидать, в очищенных образцах синтезированных полимеров общая ненасыщенность составляет ~50% и, по данным ИК-спектроскопии*, наряду с полосой поглощения двузамещенной

* ИК-спектры полимеров в области валентных колебаний двойной и тройной связей сняты А. В. Мушегяном на приборе ИКС-14.

Таблица 4

Влияние условий полимеризации на степень конверсии мономера и молекулярный вес образующихся полимеров

Полимеры	Условия полимеризации	Продолжительность реакции в часах	Конверсия мономера в %	$[\eta]$ полимера в диметилформамиде при 20°	Молекулярный вес полимера
поли-1-винилэтинилциклопентанол-1 . . .	в блоке, 0,5 мол. % ПБ* при 20°	46,00	50,0	0,55	163700
	то же при 70°	4,5	61,88	—	—
поли-1-винилэтинилциклогексанол-1 . . .	термически, в блоке при 20° (в атмосфере кислорода)	27,5	3,25	2,60	1722000
	то же при 60°	4,80	6,80	2,20	1338500
	то же при 80°	9,00	17,37	—	—
	в блоке, 0,5 мол. % ПБ при 20°	27,5	67,23	1,17	468300
	то же при 60°	0,83	35,09	0,54	159300
	то же при 80°	0,40	55,71	—	—
	в растворе метанола, концентрация мономера 50%, 2 мол. % ПБ при 60°	4,50	53,16	0,22**	40870
	то же при 80°	3,00	88,00	0,135**	19500
поли-1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанол-1	то же, концентрация мономера 30%	—	—	0,185**	31410
	термически, в блоке при 80°	—	—	1,38**	659100
	в блоке, 0,5 мол. % ПБ при 80°	1,5	88,36	0,475**	131200
поли-2-винилэтинилборнеол	в блоке, 0,5 мол. % ПБ при 70°	5,00	52,04	0,11**	14290
	то же при 80°	8,00	80,54	—	—

* Перекись бензоила.

** Определены в растворе этанола.

(несопряженной) тройной связи (вблизи 2220 см^{-1}) имеется частота однозамещенной двойной связи цикlopentanовых колец ($1645\text{—}1650\text{ см}^{-1}$) (табл. 1). Эти данные подтверждают протекание реакции по цепному—циклическому механизму полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов [1—6]. Согласно этому механизму, полимерам, например, 1-винилэтинилциклопентанола-1 и 1-винилэтинилциклогексанола-1, можно приписать следующее строение:

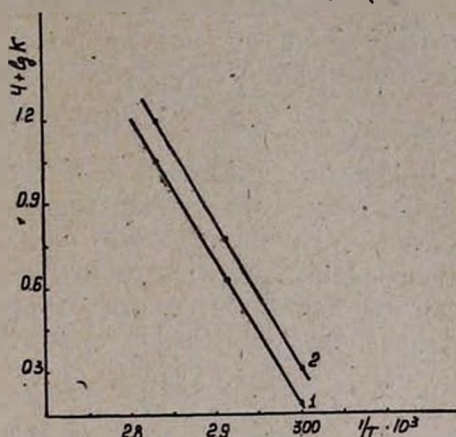
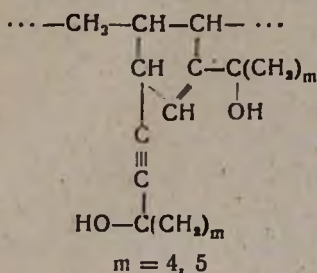


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) от обратной абсолютной температуры ($1/T$). 1—винилэтинилциклопентанол-1; 2—винилэтинилциклогексанол-1.

Экспериментальная часть

Синтез 1-винилэтинилциклопентанола-1 [7], 1-винилэтинилциклогексанола-1, 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1 [8], 2-винилэтинилборнеола [9] и ацетата 1-винилэтинилциклогексанола-1 [10] осуществляли по известным прописям. Синтезированные мономеры были использованы после двухкратной перегонки. Инициаторы полимеризации очищали перекристаллизацией продажных препаратов. Полимеризацию мономеров в массе или в растворе проводили обычным путем в стеклянных ампулах (в атмосфере разреженного азота [2—6]), а термическую полимеризацию—в присутствии кислорода воздуха. После термостатирования в течение определенного времени полимеры выделяли осаждением в воде из растворов в диметилформамиде или метаноле. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного очищения сушили при 54° в вакууме ($10\text{—}20\text{ мм}$) до постоянного веса. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера. Эффективную константу скорости полимеризации K определяли из обычного уравнения цепной полимеризации в жидкой фазе*

$$V = K \cdot [M] [J]^{1/2},$$

где V —общая скорость полимеризации, $[M]$ —концентрация мономера, $[J]$ —концентрация инициатора.

* Ранее было показано [3—6], что радикальная полимеризация алифатических винилэтинилкарбинолов хорошо описывается этим уравнением.

Начало температуры размягчения полимеров определяли нагреванием порошкообразных образцов полимеров в запаянном капилляре; молекулярный вес (M) нефракционированных полимеров определяли из данных характеристической вязкости ($[\eta]$) по формуле [3, 6]:

$$[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$$

Общую остаточную ненасыщенность очищенных образцов полимеров определяли бромированием в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся одновременно растворителем. Закономерности присоединения брома к двойной и тройной связям полимеров алициклических винилэтинилкарбинолов и их эфиров те же, что и для алифатических аналогов [2—5].

В ы в о д ы

Изучена полимеризация 1-винилэтинилциклопентанола-1, 1-винилэтинилциклогексанола-1, 1-винилэтинил-(4-метил)-циклогексанола-1, 2-винилэтинилборнеола и ацетата 1-винилэтинилциклогексанола-1 в различных условиях радикальной полимеризации в массе и в растворе.

В ряду указанных мономеров увеличение размера алициклического кольца способствует повышению полимеризации. Определены эффективные константы скорости и энергии активации процесса полимеризации.

Исследованы некоторые свойства полученных полимеров и показано, что полимеризация указанных алициклических винилэтинилкарбинолов протекает по цепному—циклическому механизму, предложенному нами ранее для алифатических винилэтинилкарбинолов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 IV 1964

Ս. Գ. Մաջույան և Ա. Բ. Ա. Սահակյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXV. Արիցիկլիկ վինիլէթինիլւարբինոլների պոլիմերացման ուսումնասիրությունը

Ա. մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ալիցիկլիկ շարքի մի քանի վինիլէթինիլւարբինոլների՝ 1-վինիլէթինիլցիկլոպենտանոլ-1-ի, 1-վինիլէթինիլցիկլոհեքսանոլ-1-ի, 1-վինիլէթինիլ-(4-մեթիլ)-ցիկլոհեքսանոլ-1-ի, 2-վինիլէթինիլբորնեոլի, ինչպես նաև 1-վինիլէթինիլցիկլոհեքսանոլ-1-ի ացետատի պոլիմերացումը զանգվածում (ըլոկում) և լուծույթում, ռադիկալային ինիցիատորների ներկալութիւմը:

Որոշված և հաշված են մոնոմերների պոլիմերացման արագության էֆեկտիվ հաստատունները և ակտիվացման էներգիաները: Դտնված է, որ մոնոմերի ալիցիկլիկ օղակի մեծացումը բերում է պոլիմերացման ընդունակության մեծացման:

Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները և ցուլց է տրված, որ նշված ալիցիկլիկ վինիլէթիլիկարբինոլների պոլիմերացումն ընթանում է ալիֆատիկ շարքի վինիլէթիլիկարբինոլների համար մեր առաջարկած շղթայական—ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 347 (1963).
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 571 (1963).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 320 (1964).
5. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 329 (1964).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокомолекуляр. соедин. 6, 945 (1964).
7. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 51.
8. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
9. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ 20, 2173 (1950).
10. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 695.