

С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян и А. А. Саакян

Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXVI. Изучение радикальной полимеризации некоторых винилацетиленовых соединений

Нами показано, что полимеризация винилэтинилкарбинолов протекает не по ступенчатому, а по радикально-цепному механизму и приводит к образованию линейных растворимых полимеров [1—5].

В продолжение этих работ мы исследовали поведение некоторых винилацетиленовых соединений: изопропенилацетиленовых спиртов, винилацетиленовых гликолей, кислот, аминов, силанов, фенолов и их производных — в условиях радикальной полимеризации. Полимеризацию проводили в блоке и растворах в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 60—80°.

В таблицах 1 и 2 приведены некоторые характеристики полимеров, полученных из изученных винилацетиленовых соединений. Для оценки способности указанных соединений к полимеризации изучены кинетические кривые (рис. 1 и 2), из данных которых определены эффективные константы скорости полимеризации (табл. 1). С целью сравнения на рисунке 1а приведена также кинетическая кривая полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола, полученная ранее [3, 4]. Величины констант (K) вычислены из уравнения обычной закономерности цепной полимеризации — скорость радикальной полимеризации пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора; такая кинетическая зависимость, как установлено нами ранее, удовлетворительно соблюдается и для винилэтинилкарбинолов [3—5].

Установлено, что при полимеризации всех исследованных соединений, за исключением этилового эфира винилпропиоловой кислоты, в принятых нами условиях образуются линейные растворимые полимеры. Сравнение кинетических кривых диметил-, метилэтилизопропенилкарбинолов и их ацетатов (в блоке и в растворе) с кривыми соответствующих винилэтинилкарбинолов (рис. 1а) показало, что метильная группа в изопропенильной группировке карбинолов резко снижает скорость полимеризации; так, например, если константа скорости полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола при 80° в присутствии 0,5 мол. % ПБ равна $5,95 \cdot 10^{-4}$, то для диметилизопропенилэтинилкарбинола она в тех же условиях составляет $0,883 \cdot 10^{-4}$ (моль/л)^{-1/2}·сек⁻¹. Кроме того, полимеры изопропенилацетиленовых спиртов по сравнению с полимерами винилацетиленового ряда имеют более низкие мо-

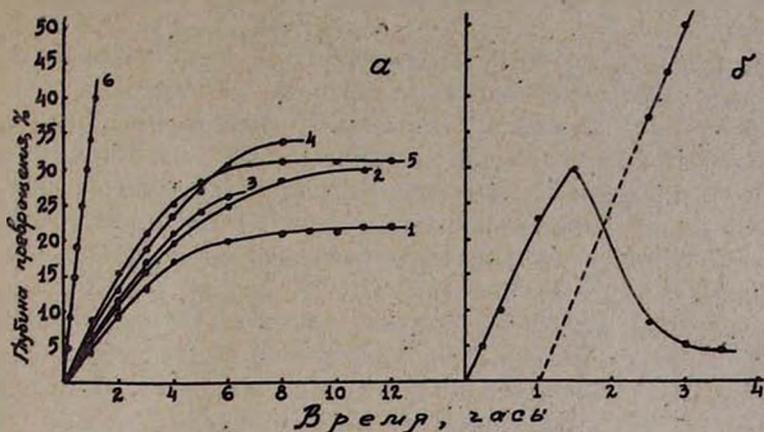


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации при 80°. а. 1 — диметилизопропенилэтинилкарбинол, 0,5 мол. % ПБ, 2 — то же в 50%-ном этилацетатном растворе, 2 мол. % ПБ, 3 — метилэтилизопропенилэтинилкарбинол, 0,5 мол. % ДАК, 4 — ацетат диметилизопропенилэтинилкарбинола, 0,5 мол. % ДАК, 5 — диметилизопропенилэтинилкарбинол, 0,5 мол. % ДАК, 6 — диметилвинилэтинилкарбинол, 0,5 мол. % ПБ. б. Определение момента желатинизации этилового эфира винилпропиоловой кислоты, 0,5 мол. % ПБ. 1 — растворимый, 2 — нерастворимый полимер.

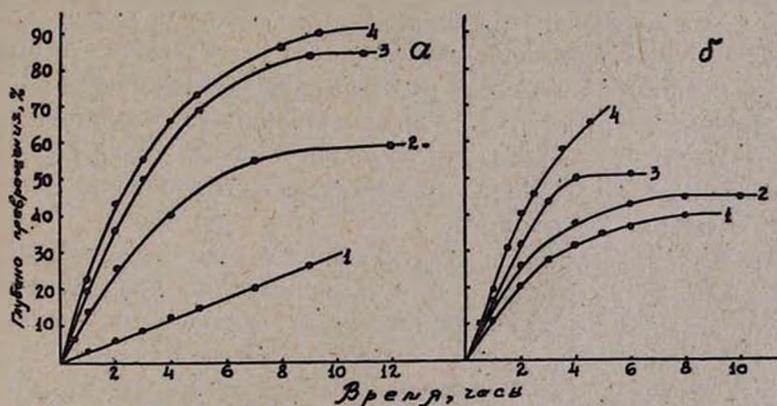


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации. а. 1 — формаль 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 0,5 мол. % ПБ, 60°; 2 — формаль 1-винилэтинил-2-метилолциклогексанола-1 в 50%-ном бензольном растворе, 2 мол. % ПБ, 80°; 3 — формаль 1,2-диметил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 2 мол. % ПБ, 80°; 4 — формаль 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 2 мол. % ПБ, 80°. б. 1 — 1-диэтиламинопентен-4-ин-2, 1 мол. % ДАК, 80°; 2 — 1-диметилвинилэтинилсилан, 0,5 мол. % ДАК, 80°; 3 — триметилвинилэтинилгликоль, 0,5 мол. % ПБ, 60°.

лекулярные веса (характеристическая вязкость $[\eta]$) и температуру размягчения.

Реакционная способность мономеров и свойства образующихся полимеров существенно зависят от природы заместителей, связанных непосредственно с винилацетиленовыми группировками. При введении второй гидроксильной группы в молекулы винилэтинилкарбинолов, т. е. при образовании α -гликолевой группировки полимеризация сильно ускоряется; так, триметилвинилэтинилгликоль полимеризуется в четыре раза быстрее, чем диметилвинилэтинилкарбинол, причем образуется полимер с более высоким молекулярным весом. Ацетальные производные винилэтинил- β -гликолей—циклические формали 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 1,2-диметил-1-винилэтинилпропандиола-1,3 и 1-винилэтинил-2-метилолциклогексанола-1 также легко полимеризуются с образованием линейных полимеров, однако их реакционная способность сравнительно ниже и постепенно понижается по мере увеличения заместителя. Следует отметить, что реакция радикальной полимеризации винилацетиленовых аминов—1-диметил- и 1-диэтиламинопентен-4-инов-2 протекает слабо, следовательно, замена гидроксильной группы винилэтинилкарбинолов на аминогруппу приводит к понижению скорости полимеризации. Радикальная полимеризация триметилвинилэтинилсилана приводит к образованию растворимого плавкого полимера, температура размягчения которого лежит в пределах 95—100°. При полимеризации этилового эфира винилпропиоловой кислоты после достижения определенной конверсии наблюдается желатинизация с образованием нерастворимого трехмерного полимера. Момент желатинизации определяли графическим способом [7] из зависимости выхода растворимого и нерастворимого полимеров от продолжительности полимеризации. Из рисунка 16 видно, что момент желатинизации для указанного мономера наступает после образования ~25% растворимого полимера.

Следует отметить, что диметилвинилэтинил-4-оксифенилметан и его метиловый эфир (табл. 2) в зависимости от природы радикального иницирования ведут себя различно; замещенный фенол в присутствии азоинициатора (ДАК) полимеризуется со степенью превращения до 97,5%, в то время как в присутствии перекисного инициатора (ПБ) полимеризация совершенно не протекает, т. е. мономер ведет себя как эффективный ингибитор. Метиловый эфир этого мономера хорошо полимеризуется с помощью обоих типов инициаторов.

Продукты полимеризации винилацетиленовых соединений, за исключением полимеров винилацетиленовых аминов (густая масса), представляют собой порошкообразные вещества, растворимые в обычных органических растворителях. Согласно ранее предложенному механизму полимеризации винилэтинилкарбинолов, полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной двойной (в пятичленном кольце) и тройной связи [2—5]. Определение

Полимеризация винилацетиленовых соединений в блоке

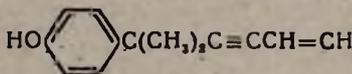
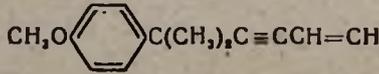
Мономеры	Т. полимеризации в °С	Инициатор в мол. % (от мономера)		K · 10 ⁴ (моль/л) ⁻¹ · сек ⁻¹	Т. размягчения полимера в °С	[η]	Степень ненасыщенности полимера		Валентные колебания (ν) в см ⁻¹	
		ПВ	ДАК				кол-во прис. брома в 2-ат.	общая ненасыщ. в %	(C=C) _v	(C≡C) _v
CH ₂ =C(CH ₃)C≡CC(OH)(CH ₃) ₂	80	0,5	—	0,883	115—125	0,125	2	50,07	1645	2200
CH ₂ =C(CH ₃)C≡CC(OH)(CH ₃)(C ₂ H ₅)	80	—	0,5	0,884	85—100	0,130	—	—	1645	2217
CH ₂ =C(CH ₃)C≡CC(OCOCH ₃)(CH ₃) ₂	80	—	0,5	1,277	65—75	0,085	3	49,00	1652	2225
CH ₂ =CHC≡CC(OH)(CH ₃)C(OH)(CH ₃) ₂	60	0,5	—	3,924	185—195	0,98	2	50,03	1646	2219
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)CH ₂ CH ₂	60	0,5	—	0,425	135—190	0,49	2	49,95	—	2230
$\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} \\ \qquad \\ \text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CC}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} \end{array}$	80	2,0	—	2,383*	120—133	0,25	—	—	1655	2221
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cyclohexane} \diagdown \\ \diagdown \text{Furan} \diagup \end{array} \end{array}$	80	2,0	—	2,195*	130—160	0,20	—	—	1647	2220
CH ₂ =CHC≡CCOOC ₂ H ₅	80	0,5	—	3,067	110—125	0,15	2	49,55	1648	2221
CH ₂ =CHC≡CCCH ₂ N(CH ₃) ₂	80	—	1,0	1,855	густая масса	0,18	—	—	1658	2217
CH ₂ =CHC≡CCCH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	80	—	1,0	1,527	то же	0,09	—	—	—	—
CH ₂ =CHC≡C—Si(CH ₃) ₃	80	—	0,5	3,100	95—100	0,24	2	49,62	1608**	2153

* В 50%-ном бензольном растворе.

** Как известно [6], атом кремния, непосредственно примыкающий к двойной связи, значительно понижает частоту этой связи (1595 см⁻¹).

Таблица 2

Полимеризация диметилвинилэтил-4-оксифенилметана и его метилового эфира при 80°

Мономеры	Условия полимеризации	Продолж. полимеризации в часах	Глубина превращения в %	Т. размягчения полимера в °С	[η]	Общая ненасыщенность полимера в % (на ед. мономера)	Валентные колебания (ν) в см ⁻¹	
							(C=C) _v	(C≡C) _v
	в блоке, 1 мол. % ПБ	4	42,7	90—140	0,195	47,60*	1646	2213
	то же, 0,5 мол. % ДАК							
	в 50%-ном метанольном растворе; 2 мол. % ДАК	8	97,5	75—110	0,120	50,73**	1650	2220
	в блоке, 0,5 мол. % ПБ	4	63,0	70—105	0,330			
	то же, 0,5 мол. % ДАК	4	64,8	—	0,320			
	в 50%-ном бензольном растворе; 2 мол. % ДАК	8	78,40	65—95	0,100			
	то же, 2 мол. % ПБ	8	71,06	—	0,110			

* Наряду с присоединением 3 г-ат. брома полимер замещает еще 2 г-ат. брома в фенильном остатке.

** Полимер присоединяет 3 г-ат. брома.

остаточной ненасыщенности и изучение ИК-спектров* полученных полимеров (табл. 1 и 2) позволяет считать, что полимеризация изученных винилацетиленовых соединений может протекать по такому циклическому механизму. Как и следовало ожидать, при анализе полимеров бромид-броматным способом содержание непредельности составило около 50%, на единицу мономера; при расчете степени ненасыщенности были учтены особенности присоединения брома к полимерам в зависимости от строения исходного винилацетиленового соединения [3,5].

В ИК-спектрах очищенных образцов полимеров обнаружены ожидаемые полосы поглощения трехзамещенной двойной связи циклопентанового кольца (1645—1655 см⁻¹) и двузамещенной ацетиленовой связи (2220—2230 см⁻¹), что также подтверждает циклический механизм полимеризации.

Экспериментальная часть

Исходные винилацетиленовые соединения получили описанными способами [8—15] и очистили двукратной перегонкой в вакууме. Применяемые инициаторы (ПБ, ДАК) и растворители (метанол, бензол) очистили по общепринятым методикам.

Таблица 3

Выделение полимеров винилацетиленовых соединений**

Мономеры	Растворитель полимера	Осадитель полимера
диметилизопропенилэтинилкарбинол [8]	этилацетат	петролейный эфир
метилэтилизопропенилэтинилкарбинол [8]	то же	то же
триметилвинилэтинилгликоль [9]	метанол	вода
этиловый эфир винилпропиоловой кислоты [10]	бензол	петролейный эфир
метиловый эфир диметилвинилэтинил-4-оксифенилметана [11]	то же	то же
формаль 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3 [12]	то же	то же
формаль 1,2-диметил-1-винилэтинилпропандиола-1,3 [12]	то же	то же
формаль 1,2-винилэтинил-2-метилолциклогексанола-1 [12]	то же	то же
диметилвинилэтинил-4-оксифенилметан [11]	ацетон	вода
триметилвинилэтинилсила [13]	бензол	метанол
ацетат диметилизопропенилэтинилкарбинола [14]	то же	перегонка с водяным паром
1-диметиламинопентен-4-ин-2 [15]	то же	то же
1-диэтиламинопентен-4-ин-2 [15]	то же	то же

* Валентные колебания двойной и тройной связи полимеров сняты А. В. Мушеганом на приборе ИКС—14.

** Определение степени остаточной ненасыщенности, характеристической вязкости [7] и температуры размягчения полимеров проводили как описано ранее [3—5].

Полимеризацию в блоке и в растворах проводили в ампулах как описано раньше [3—5]. Образовавшиеся полимеры выделяли пересаживанием, а также перегонкой с водяным паром и сушили в вакууме при 55° до постоянного веса. Соответствующий растворитель и осадитель для каждого полимера приведен в таблице 3.

В ы в о д ы

Исследована радикальная полимеризация диметилизопренилэтинилкарбинола, его ацетата, метилэтилизопренилэтинилкарбинола, триметилвинилэтинилгликоля, этилового эфира винилпропиоловой кислоты, 1-диметил- и 1-диэтиламинопентен-4-ина-2, триметилвинилэтинилсилана, диметилвинилэтинил-4-оксифенилметана, его метилового эфира, циклических формалей 1-метил-1-винилэтинилпропандиола-1,3, 1,2-диметил-1-винилэтинилпропандиола-1,3 и 1-винилэтинил-2-метилолциклогексанола-1 в блоке и растворах при 60—80°.

Все изученные винилацетиленовые соединения, за исключением этилового эфира винилпропиоловой кислоты, в принятых условиях образуют линейные растворимые полимеры. Момент желатинизации для указанного эфира наступает после образования 25% растворимого полимера.

Определение остаточной ненасыщенности и изучение ИК-спектров полученных полимеров позволяет считать, что полимеризация изученных винилацетиленовых соединений протекает по циклическому механизму, предложенному для винилэтинилкарбинолов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 2 VI 1964

Ս. Գ. Մաժոյան, Ն. Մ. Մորյան և Հ. Ա. Սահակյան

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVI. Մի քանի վիցիլացետիլենային միացությունների ադիկալային պոլիմերացման ուսումնասիրություն

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ աշխատանքներում ցույց ենք տվել, որ վինիլէթինիլարբինոլների պոլիմերացումը, հակառակ դրականության մեջ եղած կարծիքի, ընթանում է ադիկալային—շղթայական մեխանիզմով (աստիճանականի փոխարեն), առաջացնելով գծային—լուծելի բարձրմոլեկուլար պոլիմերներ:

Ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրվել են դիմեթիլիզոպրոպենիլէթինիլարբինոլի, նրա ացետատի, մեթիլէթիլիզոպրոպենիլէթինիլարբինոլի, տրիմեթիլվինիլէթինիլգլիկոլի, վինիլպրոպիոլատթվի էթիլէսթերի, 1-դիմեթիլամինապենտեն-4-ին-2-ի, 1-դիէթիլամինապենտեն-4-ին-2-ի, տրիմեթիլվինիլէթինիլսիլանի, դիմեթիլվինիլէթինիլ-4-օքսիֆենիլմեթանի, նրա

մեթիլ կթերի, ցիկլիկ ֆորմալնեթ՝ 1-մեթիլ-1-վինիլէթինիլպրոպանդիոլ-1,3-ի, 1,2-դիմեթիլ-1-վինիլէթինիլպրոպանդիոլ-1,3-ի 1-վինիլէթինիլ-2-մեթիլուցիկլոհեքսանոլ-1-ի պոլիմերացումը բլոկում և լուծույթներում 60—80°C-ում:

Բոլոր նշված վինիլացետիլենային միացութիւնները, բացառութեամբ վինիլպրոպիոլաթթվի էթիլէսթերի, առաջացնում են գծային լուծվող պոլիմերներ: Այդ էսթերի համար ժելեացումը սկսվում է 25% լուծելի պոլիմեր առաջանալուց հետո:

Մնացորդային չհագեցվածութեան որոշումը և ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրութիւնը թույլ են տալիս եզրակացնելու, որ ուսումնասիրված վինիլացետիլենային միացութիւնների պոլիմերացումն ընթանում է վինիլէթինիլարբինոլների համար մեր առաջարկած ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свидет. 155605, 155606, 1961.
2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
3. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 347, 571 (1963).
4. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокотом. соед. 6, 945 (1964).
5. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 676 (1964); 18, 60 (1965).
6. Ю. П. Егоров, П. А. Батулин, ДАН СССР 88, 647 (1953).
7. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Высокотом. соед. 5, 1035 (1963).
8. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
9. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129.
10. И. Н. Назаров, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 679.
11. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 431.
12. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ 33, 3795 (1963).
13. А. Д. Петров, С. И. Садык-заде, ДАН СССР 85, 1297 (1952).
14. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 190.
15. D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. 57, 1978 (1935).