

ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. Г. МАЦОЯН и Л. А. АКОПЯН

Исследована радикальная полимеризация глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинола, метил-, диметил-, метилэтил- и диэтилвинилэтинилкарбинолов. Для глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола установлена зависимость общей скорости полимеризации от концентрации мономера и инициатора, вычислена эффективная энергия активации. Найдено, что простые эфиры винилэтинилкарбинолов, в том числе и глицидиловые эфиры, аналогично соответствующим карбинолам и их уксусноокислым эфирам полимеризуются по циклическому механизму с образованием циклопентеновых колец в цепи.

Глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинолов, синтез которых описан нами ранее [1], представляют собой мономеры с двумя реакционноспособными винилацетиленовыми и эпоксидными группами. Как известно, способность α -окисного кольца (эпоксигруппы) к полимеризации проявляется под влиянием ионных возбудителей [2], тогда как винилацетиленовые соединения полимеризуются в присутствии радикальных инициаторов [3].

С целью получения новых эпоксидных полимеров в настоящей работе нами исследована радикальная полимеризация глицидиловых эфиров винилацетиленовых спиртов (винилэтинилкарбинолов). Для нахождения оптимальных условий полимеризации на примере глицидилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (ГЭДМВЭК) изучено влияние концентрации и природы инициатора, концентрации мономера, температуры реакции и продолжительности процесса на выход полимера.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые полимеризации ГЭДМВЭК в массе при 70° в присутствии различных концентраций перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Как видно из полученных данных, скорость полимеризации ГЭДМВЭК больше в случае применения в качестве инициатора ДАК. На основании графика в координатах $\lg v - \lg [J]$, найдено, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,57 в случае ПБ и 0,63 в случае ДАК (рис. 2).

Проведение полимеризации ГЭДМВЭК в бензольном растворе при разных разбавлениях дает возможность определить зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера (см. табл. 1).

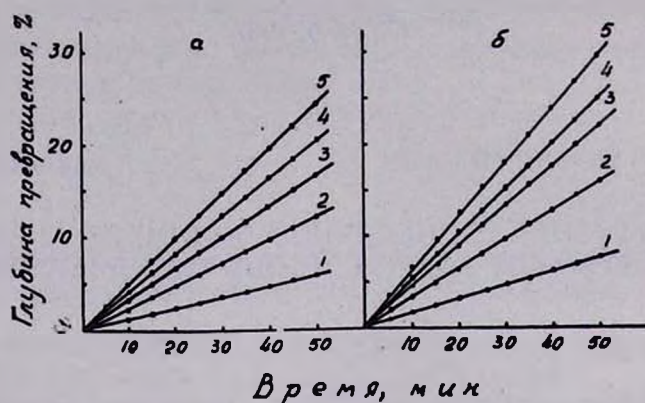


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ГЭДМВЭК в массе при 70° в присутствии ПБ(а) и ДАК(б). Концентрация инициатора 1—0,1, 2—0,3, 3—0,5, 4—0,7 и 5—0,9 мол. %.

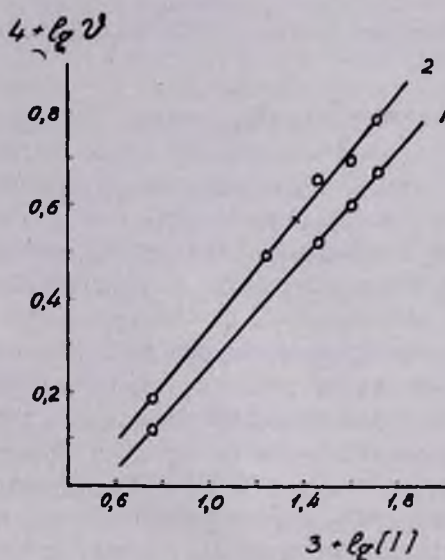


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg v$) ГЭДМВЭК от логарифма концентрации инициатора ($\lg J$) 1—ПБ, 2—ДАК.

Таблица 1

Полимеризация ГЭДМВЭК в бензольном растворе при 70°, концентрация инициатора 0,0289 моль/л, продолжительность полимеризации 1 час.

Концентрация мономера в моль/л	Глубина превращения в %	$v \cdot 10^4$ в моль/л·сек.
5,78	20,14	3,23
2,89	19,80	1,59
2,31	19,99	1,28
1,65	20,27	0,93

Угол наклона прямой на графике $\lg v - \lg [M]$ (рис. 3), равный единице, свидетельствует о первом порядке зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера. Таким образом, процесс полимеризации ГЭДМВЭК описывается уравнением

$$v = K[M][J]^n,$$

где n равно 0,57 и 0,63 при использовании ПБ и ДАК в качестве инициаторов, соответственно.

На рисунке 4 приведены кинетические кривые полимеризации ГЭДМВЭК в массе в зависимости от температуры. Вычислив эффективные константы скоростей полимеризации (K) при разных темпе-

ратурах и построив график зависимости $\lg K$ от обратной абсолютной температуры ($1/T$) по углу наклона находим эффективную энергию активации процесса, которая оказалась равной $22,3 \pm 0,5$ ккал/моль (рис. 5).

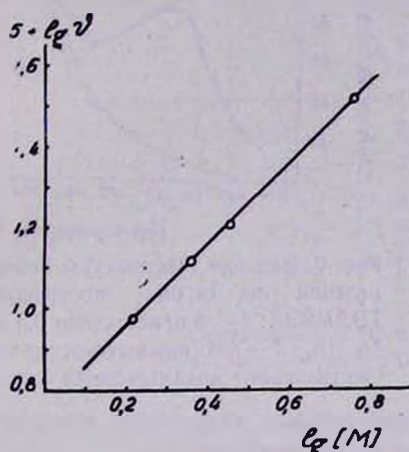


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg v$) ГЭДМВЭК от логарифма концентрации мономера $\lg (M)$.

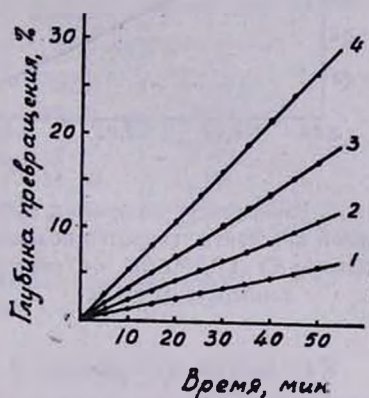


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ГЭДМВЭК в массе в присутствии 0,5 мол. % ПБ при температуре 1—60°, 2—65°, 3—70° и 4—75°.

Интересно отметить, что повышение температуры полимеризации до 170° не приводит к желатинизации; при этом кривая зависимости глубины превращения от температуры проходит через минимум при 130° (рис. 6). Уменьшение глубины превращения при повышении температуры объясняется, по-видимому тем, что в интервале температур 90—130°, вследствие сильного разложения инициатора, его концентрация быстро падает. Увеличение же глубины превращения при дальнейшем повышении температуры (выше 130°) — результат доминирующей термической полимеризации.

Глицидиловые эфиры третичных винилэтинилкарбинолов, аналогично соответствующим карбинолам [4], полимеризуются гораздо быстрее, чем глицидиловые эфиры вторичных карбинолов. Последние в свою очередь полимеризуются быстрее глицидилового эфира первичного винилэтинилкарбинола. Скорости полимеризации глицидиловых эфиров третичных винилэтинилкарбинолов довольно близки; небольшое уменьшение скорости наблюдается с утяжелением алкильных остатков мономеров (рис. 7).

Полученные полимеры глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов представляют собой каучукоподобные вещества, хорошо растворимые в бензоле, ацетоне, диоксане, хлорсодержащих углеводородах, нерастворимые в эфирах, спиртах, петролейном эфире. Харак-

теристические вязкости и эпоксидные числа* этих полимеров представлены в таблице 2.

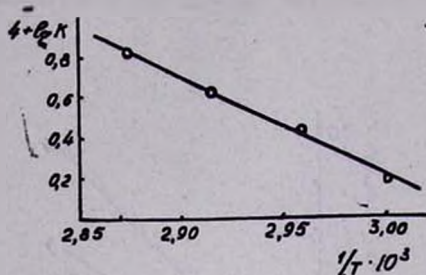


Рис. 5. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg K$) ГЭДМВЭК от обратной температуры ($1/T$).

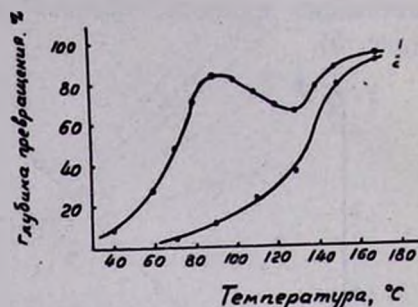


Рис. 6. Влияние температуры полимеризации на глубину превращения ГЭДМВЭК: 1 — в присутствии 0,5 мол. % ПБ, 2 — без инициатора; продолжительность полимеризации 3 часа.

Как видно из таблицы 2 α -окисное кольцо изученных мономеров практически не участвует в процессе полимеризации.

Ранее было показано, что винилэтинилкарбинолы и их сложные эфиры полимеризуются по циклическому механизму, с образованием

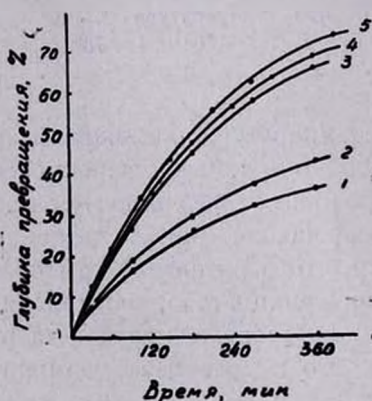


Рис. 7. Кинетические кривые полимеризации глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинола (1), метил — (2), диэтил — (3), метилэтил — (4) и диметилвинилэтинилкарбинолов (5) при 70° в присутствии 0,5 мол. % ПБ.

циклопентеновых колец в полимерной цепи [3]. Исследования показали, что определение строения полимеров глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов путем озонирования невозможно из-за структурирования полимера в процессе озонлиза. Однако, вследствие инертности α -окисного кольца в процессе радикальной полимеризации, надо полагать, что механизмы полимеризации как глицидиловых эфиров, так и других простых эфиров винилэтинилкарбинолов, должны быть идентичными. Поэтому в качестве объекта исследования строения полимера глицидилового эфира были взяты простые эфиры винилэтинилкарбинолов. Результаты озонлиза, например, полимера метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола показали, что ана-

логично озонлизу самого поликарбинола или его ацетата [3] образуется двуосновная кислота типа малоновой (I), которая при нагревании (180—200°) декарбоксилируется с образованием одноосновной поликислоты (II).

* Процентное содержание $-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$ групп в полимере.

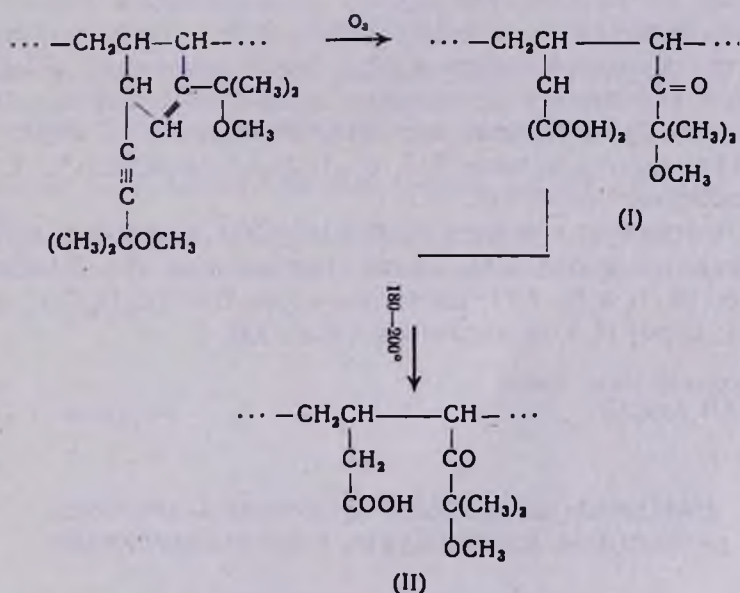
Таблица 2

Характеристическая вязкость $[\eta]$ и эпоксидное число полимеров глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов, полученных в присутствии 0,5 мол. % ПБ (от мономера) при 70°

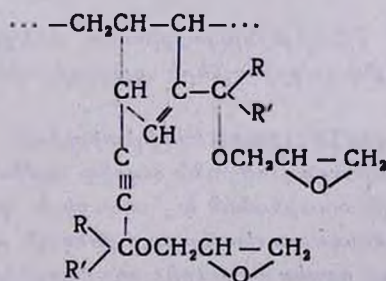
R	R'	$[\eta]$ в бензоле при 20°	Эпоксидное число	
			найдено	вычислено
H	CH ₃	0,195	35,70	37,50
CH ₃	CH ₃	0,455*	33,59	34,34
CH ₃ **	CH ₃	0,285	34,33	34,34
CH ₃	C ₂ H ₅	0,500	31,39	31,64
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0,495	28,24	29,37

* Средневесовой молекулярный вес полимера 106500.

** Получен термически при 150°.



Таким образом, полимерам глицидиловых эфиров винилэтинилкарбинолов, подобно полимерам исходных карбинолов, можно приписать строение:



Экспериментальная часть

Глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинолов синтезированы ранее описанным нами способом [1] и очищены двукратной перегонкой. Полимеризацию проводили в дилатометре или в ампулах. Полимеры освобождали от непрореагировавшего мономера перегонкой с водяным паром. Определение эпоксидного числа производили по общепринятому методу [5].

Озонирование полимера метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола. Через раствор 3,2 г полимера в 60 мл хлороформа при температуре -10° пропустили в течение 7 часов ток озонированного кислорода со скоростью 5 л/сек (концентрация озона 4,5—5%). Затем раствор озонида перенесли в колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником и перемешивали с 120 мл 10%-ной перекиси водорода при $55-65^{\circ}$ в течение 8 часов. После удаления хлороформа остаток обработали 3%-ным раствором едкого кали до полного растворения образовавшейся поликислоты. Свободную поликислоту выделили подкислением профильтрованного раствора солей соляной кислотой (5%). После повторного осаждения, полученную поликислоту (I) промыли дистиллированной водой и высушили в вакууме (12 мм) при 54° . Найдено %: С 53,84, 53,98; Н 6,49; 6,54; кислотное число 317. $(C_{11}H_{16}O_6)_n$. Вычислено %: С 54,09; Н 6,60; кислотное число 328.

При нагревании поликислоты при $180-200^{\circ}$ происходит декарбоксилирование с образованием новой поликислоты (II). Найдено %: С 60,11, 60,19; Н 8,10, 8,17; кислотное число 208. $(C_{10}H_{16}O_4)_n$. Вычислено %: С 59,98; Н 8,05; кислотное число 200.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 11 XI 1966

ՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԳԼԻՑԻԴԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ
ՈՒԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ և Լ. Ա. ՀԱԿՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է վինիլէթինիլկարբինոլի, մեթիլ-, դիմեթիլ-, մեթիլէթիլ- և դիէթիլվինիլէթինիլկարբինոլների գլիցիդիլային եթերների ադիկալային պոլիմերացումը:

Գտնված է, որ դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի գլիցիդիլային եթերի պոլիմերացման ընդհանուր արագությունն ուղղիղ համեմատական է մոնոմերի կոնցենտրացիայի առաջին աստիճանին և հարուցիչի կոնցենտրացիայի 0,57 և 0,63 աստիճանին՝ համապատասխանաբար բենզոլի պերօքսիդը և ազոբիզոկարազաթիլի դինիտրիլը որպես հարուցիչ օգտագործելու դեպքում: $60-75^{\circ}$

շերմաստիճանային միջակայքում որոշված է էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է $22,3 \pm 0,5$ կկալ/մոլ:

Ցույց է տրված, որ երրորդային վինիլէթինիկարբինոլների գլիցիդիլային եթերներն ավելի արագ են պոլիմերանում, քան երկրորդային կարբինոլները, իսկ վերջիններն իրենց հերթին ավելի արագ, քան առաջնային վինիլէթինիկարբինոլի գլիցիդիլային եթերները:

Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրիչ մածուցիկութունները և էպօքսիդային թվերը:

Դիտված է, որ ուսումնասիրված մոնոմերների α -օքսիդային խումբը դործնականում չի մասնակցում պոլիմերացման պրոցեսին: Օգտնալիզի հիման վրա ցույց է տրված, որ վինիլէթինիկարբինոլների եթերները, ալդ թվում նաև գլիցիդիլային եթերները, համապատասխան կարբինոլների և նրանց էսթերների նման պոլիմերանում են ցիկլիկ մեխանիզմով, պոլիմերային շղթայում առաջացնելով ցիկլոպենտենային օղակներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 703 (1964).
2. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, Мир, Москва, 1965.
3. С. Г. Мацоян, Н. М. Морян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 347 (1963); 17, 329 (1964).
4. С. Г. Мацоян, Н. М. Морян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 319 (1964).
5. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. ИЛ, Москва, 1962 г.