

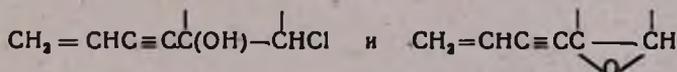
ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРГИДРИНОВ И ОКИСЕЙ

Л. Л. НИКОГОСЯН, М. Г. АВЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

С целью получения новых типов эпоксидных полимеров изучена способность ряда винилацетиленовых окисей и хлоргидринов типа $\text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{CC}(\text{OH}) - \text{CHCl}$ и $\text{CH}_2 = \text{CHC} \equiv \text{C} - \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}$ к радикальной полимеризации и выявлены некоторые кинетические особенности этой реакции.

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

Представлялось интересным изучить поведение винилацетиленовых хлоргидринов и окисей в условиях радикальной полимеризации с целью получения новых эпоксидных полимеров. В настоящей работе исследована возможность полимеризации некоторых винилацетиленовых хлоргидринов и окисей типа



и свойства образующихся при этом полимеров. Синтез мономеров осуществляли по ранее описанной методике — взаимодействием хлорноватистой кислоты с диенинами и последующим отщеплением элементов хлористого водорода от полученных хлоргидринов [2].

Изучение полимеризации проводили в блоке, при нагревании в присутствии радикального инициатора — динитрила азоизомаляной кислоты (ДАК).

На рисунке 1 приведены кинетические кривые полимеризации изученных нами трех хлоргидринов (а) и отвечающих им эпоксидных (б) мономеров.

Как видно из полученных результатов (рис. 1), по мере утяжеления алкильных остатков реакционная способность обоих видов мономеров уменьшается; при этом винилацетиленовые хлоргидрины полимеризуются гораздо медленнее соответствующих эпоксидов. Это, по-видимому, объясняется влиянием атома хлора в молекуле хлоргидрина, так как винилэтинилкарбинолы, без наличия атома хлора в α -положении к гидроксилу, полимеризуются с большой скоростью и образуют полимеры с высоким выходом [1].

Для количественной характеристики реакционной способности хлоргидринов и соответствующих им эпоксидов на примере 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ола-2 и 2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ина-3 были вычислены эффективные энергии активации процесса полимеризации.

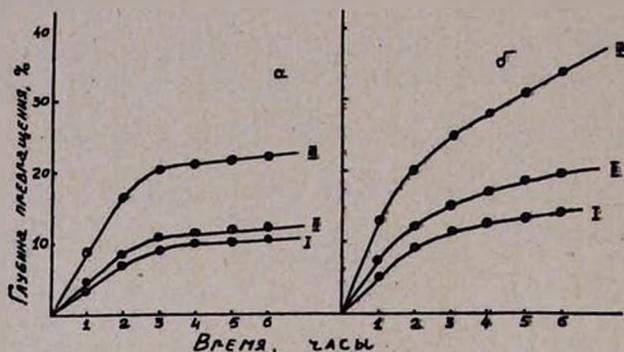


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в массе при 80° в присутствии 0,5 мол. % ДАК: а — хлоргидрины: I — 1-винилэтинил-2-хлорциклогексанол-1; II — 3-метил-2-хлоргептен-6-ин-4-ол-3; III — 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2. б — окиси: I — 1-винилэтинил-оксидо-1,2-циклогексан; II — 3-метил-оксидо-2,3-гептен-6-ин-4; III — 2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3.

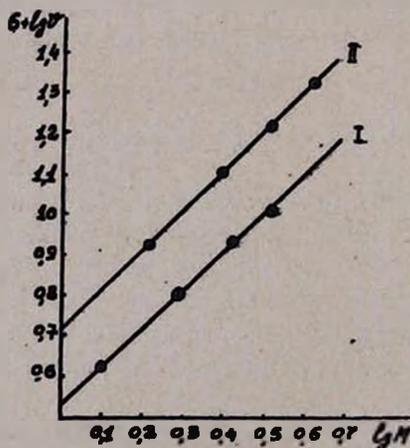


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($\lg V$) от логарифма концентрации мономера ($\lg M$) в растворе бензола при 80° : I — 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2, концентрация ДАК 0,0285 моль/л; II — 2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3, концентрация ДАК 0,0271 моль/л.

этой целью определен порядок реакции относительно мономера и инициатора: поставлены опыты при различных начальных концентрациях мономеров и ДАК в строго определенных условиях. Как видно из рисунка 2, прямолинейная зависимость скорости полимеризации ($\lg V$) (до глубины полимеризации 15%) от первой степени начальной концен-

трации винилацетиленовых хлоргидрина и окиси указывает на первый порядок по мономеру ($1g M$). Из рисунка 3 следует, что скорость полимеризации (V) пропорциональна концентрации инициатора (I) в степени 0,52 для хлоргидринного мономера, что в пределах точности измерения совпадает с теоретической величиной 0,5; в случае же эпоксидного мономера показатель степени составляет 0,63. Отклонение от обычного закона пропорциональности V от I 0,5 можно объяснить тем, что обрыв цепей происходит частично в результате реакции растущего радикала ($\sim R\cdot$) с мономером. Небольшое самоингибирование, по всей вероятности, происходит путем передачи цепи на мономер через эпоксидную группировку с последующей изомеризацией по следующей схеме:

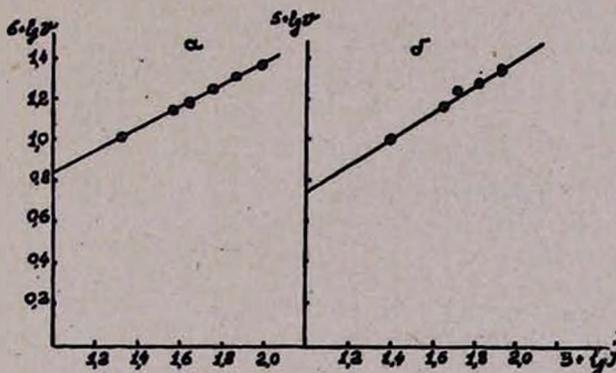
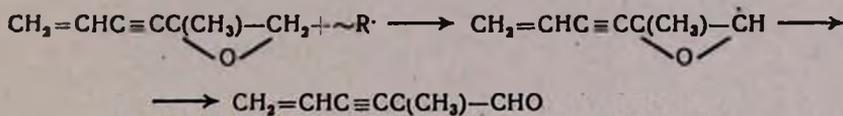


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации ($lg v$) от логарифма концентрации ДАК ($lg I$): а—2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2; б—2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3.

Образовавшийся радикал, вследствие двойного сопряжения с винилэтинильной и альдегидной группой, сильно стабилизирован и поэтому слабо инициирует дальнейший рост цепи. В пользу такого механизма ингибирования говорит тот факт, что в ИК-спектрах полимеров винилацетиленовых окисей содержится явно выраженная полоса поглощения альдегидной группы (частоты поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}-1728$ и 2717 см^{-1} , соответственно).

Эффективные константы скорости полимеризации (K) вычисляли по уравнениям $v = K [M] [I]^{0.5}$ для хлоргидринного мономера, и $v = K [M] [I]^{0.63}$ в случае эпоксидного мономера. Для определения K по указанным уравнениям на рисунке 4 даны начальные стационарные скорости полимеризации винилацетиленовых хлоргидрина и эпоксида.

На основании значений K (см. табл. 1) были вычислены эффективные энергии активации (ϵ) полимеризации этих мономеров.

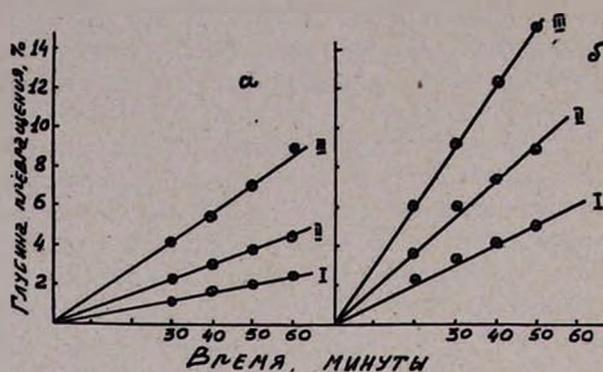


Рис. 4. Кинетика полимеризации в массе в присутствии 0,5 мол. % ДАК при I—70°; II—75° и III—80°. а—2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2; б—2-метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3.

Таблица 1

Значения K и α

Мономер	$10^4 \cdot K$			α , ккал/моль
	70°	75°	80°	
2-Метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2	0,35	0,65	1,13	25,92
2-Метил-оксидо-1,2-гексен-5-ин-3	1,30	2,25	3,72	24,55

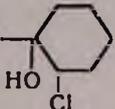
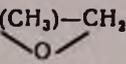
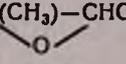
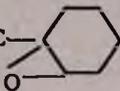
Таким образом, исследуемый винилацетиленовый эпоксид полимеризуется быстрее хлоргидрина более чем в 3 раза. Это подтверждается еще тем, что молекулярные веса эпокисей приблизительно в 2,6 раза больше, чем соответствующих хлоргидринов.

Все полученные полимеры представляют собой белые порошки, растворимые в бензоле, толуоле, ацетоне, не растворимые в воде, петролейном эфире. Значения температуры размягчения, характеристической вязкости и остаточной ненасыщенности полимеров, а также данные их спектроскопического исследования приведены в таблице 2. На основании полученных данных можно предположить, что ранее предложенный нами цепной циклический механизм полимеризации алифатических винилэтинилкарбинолов [1] можно распространить и на винилацетиленовые хлоргидрины и эпоксины. Такой механизм полимеризации исследуемых мономеров подтверждается результатами определения остаточной ненасыщенности (около 50%) их полимеров и данными ИК-спектроскопии в области валентных колебаний тройной связи ($2225-2232 \text{ см}^{-1}$) и однозамещенной двойной связи пятичленного кольца ($1645-1653 \text{ см}^{-1}$).

Как и следовало ожидать, при обработке диоксидных растворов полимерных хлоргидринов винилацетиленового ряда с помощью КОН происходит количественное отщепление элементов HCl с образованием

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров, полученных при полимеризации винилацетиленовых хлоргидринов и эпоксидов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°

Мономер	Т. размягчения полимера, °C	[η*]	Общая ненасыщен. полимера** о/о (сред.)	Валентные колебания (в полимерах), см ⁻¹	
				(C=C),	(C≡C),
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)(OH)-CH ₂ Cl	110—120	0,030	—	1645	2228
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)(OH)-CH(Cl)CH ₃	115—125	0,034	—	1653	2228
CH ₂ =CHC≡CC- 	140—150	0,065	—	1645	2225
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)-CH ₂ - 	270—280	0,079	51,30	1647	2232
CH ₂ =CHC≡CC(CH ₃)-CHNCH ₃ - 	—	0,083	49,90	—	—
CH ₂ =CHC≡C- 	—	0,090	—	1645	2228

* Характеристическая вязкость полимера в бензоле при 20°.

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

эпоксидных полимеров, которые нами были получены также при непосредственной полимеризации винилацетиленовых эпоксидов. Таким образом, полимеризацией и сополимеризацией винилацетиленовых эпоксидов или аналогичной реакцией с участием винилацетиленового хлоргидрина, с последующим дегидрохлорированием, можно ввести в полимерную цепь желаемое количество эпоксидных групп. Следует отметить, что, судя по величинам характеристической вязкости (см. табл. 2), молекулярные веса полученных полимеров сравнительно небольшие, и в этом отношении они напоминают эпоксидные смолы. Полученные нами эпоксиполимеры, подобно эпоксидным смолам, под действием различных реагентов (диаминов, гликолей, дикарбоновых кислот, трехфтористого бора) способны вулканизоваться (отверждаться) с образованием трехмерных структур и, поэтому, могут найти применение для ряда технических целей [3].

Экспериментальная часть

Полимеризация винилацетиленовых хлоргидринов и эпоксидов. Ампулы, содержащие свежеперегнанный мономер [2] и азонициатор (ДАК), охлаждали (-20°), продували чистым азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате в течение определенного времени. Полимер освобождали от мономера переосаждением и;

бензольного раствора петролейным эфиром и сушили в вакууме (10 мм) при 40—60° до постоянного веса. Глубину полимеризации устанавливали по весу полученного полимера. Определение остаточной ненасыщенности, характеристической вязкости и температуры размягчения полученных полимеров проводили как описано раньше [1].

Эпоксидирование полимерных хлоргидринов. Смесь раствора 1 г поли-2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ола в 20 мл диоксана и 1,5 г тонкоизмельченного KOH перемешивали 4 часа при комнатной температуре и 1 час при 40—45°. Полимер очищали двукратным осаждением из диоксанового раствора водой, сушили в вакууме (10 мм) при 40—50°. Получено 0,72 г (95,6%) эпоксиполимера со степенью эпоксидирования 98,1%.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 30 V 1967

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԶԻԳՐԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՕՔՍԻԳՆԵՐԻ ԻՆՎԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Լ. Լ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ԱՎԵՏՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նոր տեսակի էպօքսիդային պոլիմերներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրված է վինիլացետիլենային օքսիդների և քլորհիդրինների ուղիկալային պոլիմերացումը և պարզաբանվել են այդ ռեակցիաների մի քանի կինետիկական առանձնահատկությունները:

Նկատվել է, որ էպօքսիդային մոնոմերի դեպքում պոլիմերացման արագությունը կախված է հարուցիչի կոնցենտրացիայի 0,63 աստիճանից: Հարաբերականության սովորական օրենքից շեղումը կարելի է բացատրել նրանով, որ շղթաների խզումը մասնակիորեն տեղի է ունենում աճող ուղիկալի և ինհիբիտորի ռեակցիայի հետևանքով: Իսկ ոչ մեծ ինքնաարգելակումը ամենայն հավանականությամբ կարելի է բացատրել էպօքսիդային խմբավորման իզոմերացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Н. М. Морляк, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 16, 347, 571 (1963); 17, 319, 329 (1964).
2. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 19, 430 (1966).
3. Химические реакции полимеров, I, Москва, 1967, стр. 140.