

ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. Г. МАЦОЯН и Альб. А. СААКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 25 III 1968

Исследована полимеризация некоторых кислород-, серу- и азотсодержащих пяти- и шестичленных гетероциклических винилэтинилкарбинолов в блоке и в растворе в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты при температуре 60—80°. Изучены свойства образующихся полимеров.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Ранее нами было показано, что при радикальной полимеризации винилэтинилкарбинолов алифатического, алициклического и ароматического рядов образуются непердельные высокомолекулярные растворимые полимеры, содержащие циклические звенья в основной цепи [1—3]. Полимеризация гетероциклических винилэтинилкарбинолов и свойства их полимеров оставались до сих пор неизученными. Для восполнения этого пробела в настоящей работе исследована радикальная полимеризация некоторых винилэтинилкарбинолов гетероциклического ряда — 2,2,5,5-тетраметил-3-винилэтинилтетрагидрофуранола-3 (ТМВЭТГФ), 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидропиранола-4 (ДМВЭТГП), 2,2-диметил-4-винилэтинилтетрагидропиранола-4 (ДМВЭТГП) и двух стереоизомеров 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 (ТМВЭП).

Для оценки способности указанных соединений к радикальной полимеризации изучалась зависимость глубины превращения от продолжительности полимеризации и от характера инициатора в выбранных стандартных условиях. На рисунках 1—3 изображены кинетические кривые полимеризации гетероциклических винилэтинилкарбинолов в метанольном растворе (50%) в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в интервале температур от 60 до 80°. При сопоставлении кинетических кривых (рис. 1) видно, что тетрагидропирановый мономер (ДМВЭТГП) полимеризуется заметно быстрее тетрагидрофуранового мономера (ТМВЭТГФ). Такой факт наблюдается и в случае полимеризации алифатических и алициклических винилэтинилкарбинолов, что было объяснено наличием в них гидроксильных групп, способствующих образованию водородных связей. Вероятно и в этом случае увеличение объема гетероциклического кольца создает пространственный эффект, приво-

дящий к ослаблению водородных связей, что в свою очередь способствует подвижности мономерных молекул к растущим радикалам.

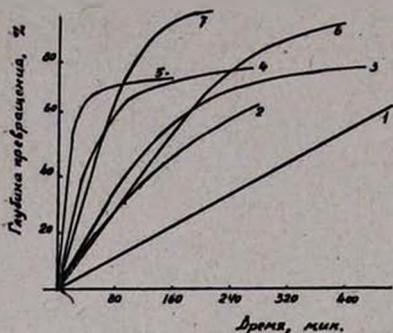


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в растворе, концентрация инициатора 2 мол. $\%$, концентрация мономеров в метаноле 50 вес. $\%$. 1 — ТМВЭТГФ, в присутствии ПБ, при 60°; 2 — ДМВЭТГП, в присутствии ПБ, при 60°; 3 — ДМВЭТГП, в присутствии ДАК, при 70°; 4 — ДМВЭТГП, в присутствии ПБ, при 70°; 5 — ДМВЭТГП, в присутствии ПБ, при 80°; 6 — ТМВЭТГФ, в присутствии ПБ, при 70°; 7 — ТМВЭТГФ, в присутствии ПБ, при 80°.

тельности „жизни“ макрорадикалов, обусловленным, очевидно, наличием атома серы в мономере.

Из рисунка 1 видно также, что скорость полимеризации зависит от природы инициатора. Так, ДМВЭТГП в присутствии ПБ полимеризуется значительно быстрее, чем в присутствии ДАК.

Интересно отметить, что полимеризацию сернистого аналога ДМВЭТГП, т. е. ДМВЭТГТП в присутствии ПБ осуществить невозможно вследствие быстрой дезактивации перекисного инициатора (очевидно, из-за образования сульфона). Кинетические кривые полимеризации ДМВЭТГТП (см. рис. 2) в присутствии азоинициатора (ДАК) заметно отличаются от кинетических кривых с плавным ходом кислород- и азотсодержащих гетероциклических винилэтилкарбинолов (рис. 1 и 3); в случае ДМВЭТГТП по мере образования полимера наблюдается самоускорение процесса (S-образные кривые), что связано с возрастанием дли-

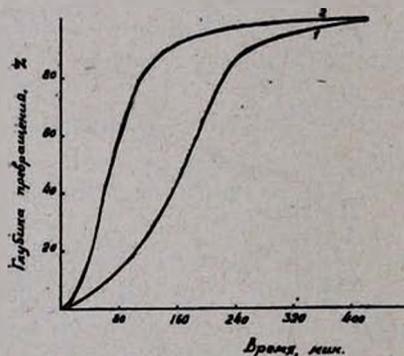


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ДМВЭТГТП, в растворе, в присутствии 2 мол. $\%$ ДАК, концентрация мономера в метаноле 50 вес. $\%$: 1 — при 70°; 2 — при 80°.

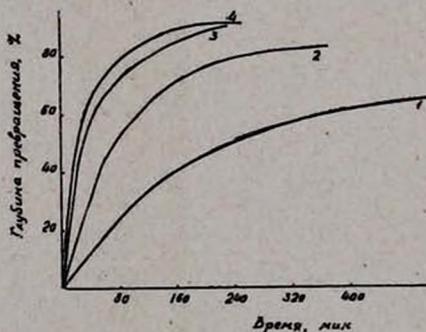


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ТМВЭП, в растворе, в присутствии 2 мол. $\%$ ДАК, концентрация мономера в метаноле 50 вес. $\%$. Низкоплавкий стереоизомер; 1 — при 60°; 2 — при 70°; 3 — при 80°. Высокоплавкий стереоизомер; 4 — при 80°.

Как видно из рисунка 3, низкоплавкий и высокоплавкий изомеры ТМВЭП при температуре 80° полимеризуются почти с одинаковой скоростью. По-видимому, у обоих стереоизомеров реакционные центры, т. е. винилэтинильные группировки имеют одно и то же пространственное расположение (конфигурацию) по отношению к пиперидиновому кольцу.

Все полученные полимеры представляют собой белые порошки, растворимые в метаноле, ацетоне, диметилформамиде.

Полимеры стереоизомерных ТМВЭП образуют растворимые в воде хлоргидраты (т. разм. 200—225°). Как видно из данных таблицы, условия полимеризации значительно влияют на характеристическую вязкость ($[\eta]$), температуру размягчения (т. разм.) и температуру стеклования (т. с.) полимеров. На свойства полученных полимеров влияет также природа гетероциклического остатка исходного мономера. В ИК-спектрах полимеров, наряду с полосой поглощения двузамещенной несопряженной тройной связи (вблизи 2220 см⁻¹), имеется частота однозамещенной двойной

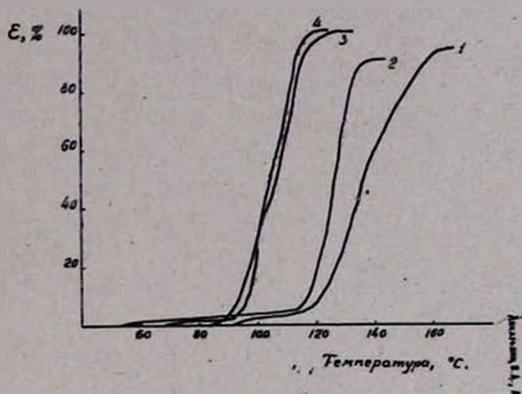


Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров: 1—ТМВЭП (низкоплавкий); 2—ТМВЭП (высокоплавкий); 3—ДМВТГП; 4—ТМВЭТГФ.

Таблица

Влияние условий полимеризации на некоторые свойства полимеров гетероциклических винилэтинилкарбинолов

Мономер	Условия полимеризации	[η] полимера	Т. разм., °C	Т. с., °C	Валентные колебания (в полимерах), см ⁻¹	
					(C=C) _v	(C≡C) _v
ТМВЭТГФ	В блоке, 0,5 мол. % ПБ при 80°	0,46	135—148			
	в блоке, 0,5 мол. % ДАК при 80°	0,51	140—157			
	В растворе, в метаноле, концентрация метанола 50%, 2 мол. % ПБ при 60°	0,17	124—143	92,0	1646	2211
	То же при 80°	0,12	120—137	—	1650	2215
ДМВЭТГП	То же при 60°	0,09	132—163	—	1644	2221
	То же при 80°	0,06	120—143	97,0	1647	2218
ТМВЭП (низкоплавкий)	В растворе, в метаноле, концентрация метанола 50%, 2 мол. % ДАК при 60°	0,24	150—165	115	1646	2221
	То же при 80°	0,11	135—165	—	1646	2222
ТМВЭП (высокоплавкий)	То же	—	138—170	120	1645	2219

связи циклопентеновых колец ($1645-1650 \text{ см}^{-1}$). Эти данные дают основание предполагать, что полимеризация гетероциклических винилэтинилкарбинолов протекает по цепному—циклическому механизму, предложенному для полимеризации алифатических и алициклических винилэтинилкарбинолов [1—3].

Следует отметить, что продукты полимеризации кислород-, серу-, и азотсодержащих гетероциклических винилэтинилкарбинолов с различными молекулярными весами могут представить интерес для получения биологически активных полимеров.

Экспериментальная часть

Синтез ТМВЭТГФ [4], ДМВЭТГП [5], ДМВЭТГТП [6] и стереоизомерных ТМВЭП (с т. пл. $80-81^\circ$ и $97-98^\circ$) [7] осуществляли по известным прописям. Для полимеризации мономеры были использованы после двухкратной перегонки или перекристаллизации. Инициаторы полимеризации (ПБ и ДАК) очищали перекристаллизацией продажных препаратов.

Полимеризацию мономеров в массе или в растворе проводили обычным путем в стеклянных ампулах. После термостатирования в течение определенного времени полимеры выделяли осаждением из ацетоновых растворов в петролейном эфире, а в случае полимеров стереоизомерных пиперидолов—из метанольных растворов в диэтиловом эфире. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного очищения сушили при 54° в вакууме ($10-20 \text{ мм}$) до постоянного веса. Глубину превращения устанавливали по весу полученного полимера. Характеристические вязкости полученных полимеров были определены с помощью вискозиметра Оствальда в метанольном растворе при 20° . Температуры размягчения определяли нагреванием образцов полимеров в запаянном капилляре. Температуры стеклования определяли термомеханическим методом (см. рис. 4) на приборе Цетлина [8] при постоянно действующей нагрузке $0,344 \text{ кг/см}^2$.

ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԻԿ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ Ե ԱԼԲ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Ուսումնասիրված է հետերոցիկլիկ շարքի մի քանի վինիլացետիլենային սպիրտների՝ 2, 2, 5, 5- տետրամեթիլ-3-վինիլէթինիլտետրահիդրոֆուրանոլ-3-ի, 2, 2-դիմեթիլ-4-վինիլէթինիլտետրահիդրոպիրանոլ-4-ի, 2, 2-դիմեթիլ-4-վինիլէթինիլտետրահիդրոթիոպիրանոլ-4-ի և 2, 2, 5-տրիմեթիլ-4-վինիլէթինիլպիրոլ-4-ի երկու ստերեոիզոմերների ռադիկալային պոլիմերացումը զանգված-

ծում (րլոկում) և լուծույթում: Գտնված է, որ բոլոր դեպքերում ստացվում են փոշենման լուծելի զծային պոլիմերներ:

Պարզված է, որ հետերոցիկլիկ օղակի մեծացումը մեծացնում է պոլիմերացման ընդունակությունը: Գտնված է, որ պիպերիդոլային երկու ստերեոիզոմերները պոլիմերվում են համարյա նույն արագությամբ:

Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները և ցույց է տրված, որ նշված հետերոցիկլիկ վինիլացետիլենային սպիրտների պոլիմերացումն ընթանում է ալիֆատիկ, ալիցիկլիկ, ինչպես նաև արոմատիկ շարքի վինիլէթինիլարբինոլների համար մեր առաջարկած գծային-ցիկլիկ մեխանիզմով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морзян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 405 (1962).
2. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 676 (1964).
3. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 60 (1965).
4. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27, 296 (1957).
5. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 129 (1943).
6. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, И. А. Гурович, ЖОХ, 20, 376 (1950).
7. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 504.
8. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великова, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).