

КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА

В. А. ДАНИЕЛЯН, **С. В. КАРСЛЯН** и С. Г. МАЦОЯН

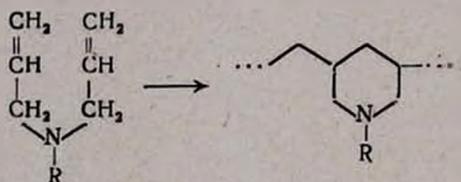
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 II 1979

Показано, что присутствие $ZnCl_2$ при полимеризации диаллилцианамидов приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и выхода полимера в зависимости от концентрации $ZnCl_2$. Исследованы термическая и термоокислительная стабильность полимера.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 10.

Особенностью полимеризации диаллиловых мономеров является циклический механизм процесса, впервые изученный Батлером [1, 2]. Вскоре после этого циклополимеризация применялась и исследовалась Мацосяном и сотр. [3, 4] при радикальной полимеризации широкого круга диаллиловых мономеров, в частности N-замещенных диаллиламинов, в том числе диаллилцианамидов (ДАЦ). В общем случае получались макромолекулы, содержащие пиперидиновые циклы в главной цепи.



Подобные циклосодержащие в главной цепи полимеры относятся к классу жесткоцепных и представляют потенциальный интерес в качестве термостойких материалов. Однако аллильная природа исходных мономеров неизбежно становится причиной низкой молекулярной массы и выхода полученных продуктов. Это является следствием интенсивно проходящей деградационной передачи цепи на α -водород аллильных групп мономеров. Между тем известно, что полимеризация закомплексованных по месту функциональных групп с галогенидами координационно-ненасыщенных металлов (Li, Zn, Mg, Al) мономеров как винильных, так в моноаллильных (аллиладетат и аллиловый спирт) [5—7] приводит к изменению ряда кинетических параметров и свойств полученных полимеров (увеличение скорости полимеризации, молекулярной массы и др.).

В настоящей работе исследовали иницированную перекисью бензоила (ПБ) радикальную полимеризацию ДАЦ, закомплексованного с хлористым цинком. Доказательством комплексообразования между мономером и комплексообразователем (КО) служили, кроме визуального наблюдения, растворение соли в мономере при 50—60°, а также исследование ИК спектров полученных растворов. Так, полоса поглощения циановой группы мономера $\nu_{C-N} = 2219 \text{ см}^{-1}$ при комплексообразовании смещается до 2263 см^{-1} . При этом смещений полос поглощения других групп, в частности C=C связей, не наблюдалось, что говорит в пользу отсутствия π -комплексов по двойной связи аллильной группы и комплексования только с переносом $2S^2$ электронов азотного атома на атом цинка. Интересный факт увеличения, а не уменьшения волнового числа полосы поглощения CN группы при образовании донорно-акцепторного комплекса отмечают и другие авторы [8, 9]. Кроме смещения полосы поглощения ν_{C-N} при комплексообразовании, наблюдалось также увеличение мольного коэффициента экстинкции этой группы от 474 (без КО) до $1100 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Методом мольных отношений были определены также стехиометрический состав комплекса (КО : ДАЦ = 1 : 2), а также константа равновесия диссоциации комплекса $K_c 25^\circ = 680 \text{ л/моль}^{-1}$. Несмотря на более низкую температуру определения K_c по сравнению с температурой полимеризации, большое значение K_c позволяет с большой вероятностью предсказать сильное смещение равновесия в сторону комплексообразования в условиях полимеризации.

Полимеризация закомплексованного хлористым цинком ДАЦ, в отличие от обычной полимеризации в отсутствие КО, показала на заметное ускорение процесса и увеличение выхода полимера при равных условиях полимеризации. При этом как выход, так и скорость полимеризации растут симбатно концентрации КО. Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 1.

Таблица
 Результаты полимеризации диаллилцианамида, закомплексованного с хлористым цинком, в присутствии 2 мол. % перекиси бензоила при 70° в массе

Мольное соотношение [ДАЦ] : [КО]	Продолжительность полимеризации, час	Выход полимера, вес. %
В отсутствие КО	40	8
3,03	22	33
2,05	23	40
1,33	23	49

Надо отметить, что как в массе, так и в бензоле на начальных стадиях полимеризация протекает в гомогенных условиях; при более глу-

бокой степени превращения полимер выпадает в осадок. Кинетические кривые на рис. 1 относятся к гомогенному процессу в бензоле.

Полидиаллилцианамид (ПДАЦ) представляет собой желтоватый порошок, растворимый только в минеральных кислотах. ИК спектры ПДАЦ, снятые из таблеток в КВг, показывают, что полоса поглощения $\nu_{C=N}$ при 2219 см^{-1} сохраняется с сильной такой же интенсивностью, что и в мономере. Это исключает полимеризацию с раскрытием тройной связи циановой группы. Одновременно почти полное исчезновение полосы поглощения ν_{-CH_2} при 3095 см^{-1} и сильное уменьшение δ_{-CH} , при 993 и 938 см^{-1} , а также $\nu_{C=C}$ при 1652 см^{-1} указывают на протекание полимеризации с образованием в основном цианпиперидиновых колец в главной цепи, с некоторой долей полимеризации с раскрытием двойной связи одной аллильной группы ДАЦ, и с сохранением другой. При этом присутствие КО не влияет на структуру ПДАЦ. ИК спектры ПДАЦ, полученных как в присутствии, так и в отсутствие КО, полностью идентичны.

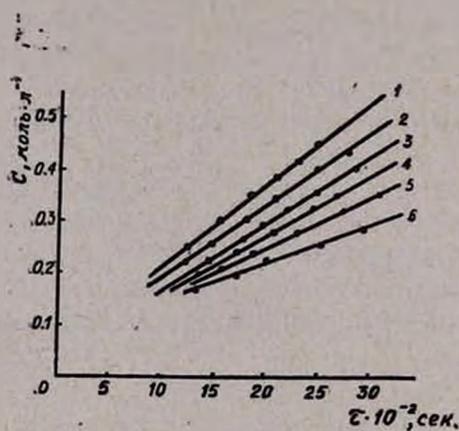


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ДАЦ в бензоле в зависимости от отношения $[КО]/[ДАЦ]$ (моль/моль): 1—1/3; 2—1/4; 3—1/5; 4—1/6; 5—1/7; 6—без КО; $[ДАЦ] = 5,9 \text{ моль/л}$; $[ПБ] = 1,475 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$, 70°C .

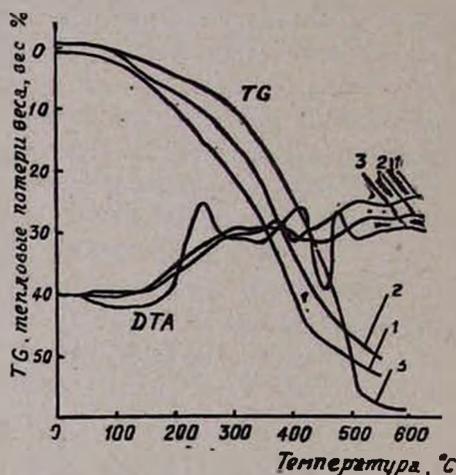


Рис. 2. ДТА и ТГ кривые поли-ДАЦ в зависимости от соотношения $[КО]/[ДАЦ]$ (моль/моль): 1—1/3; 2—1/2; 3—без КО.

Термогравиметрические кривые ПДАЦ приведены на рис. 2. Главной особенностью ПДАЦ, полученного в присутствии КО, является отсутствие плавления до разложения полимера. В отличие от этого обычный ПДАЦ плавится в интервале $240\text{--}260^\circ$. При этом тепловые потери при нагреве уменьшаются при увеличении отношения $[КО]/[ДАЦ]$ в процессе полимеризации.

Экспериментальная часть

Диаллилцианамид синтезировали согласно прописи [10], т. кип. $105-110^{\circ}/18$ мм, n_D^{20} 1,4648, d_4^{20} 0,9198. Хлористый цинк марки «ч.д.а.» дальнейшей очистке не подвергали, но тщательно высушивали под остаточным давлением 2—5 мм рт. ст. при $150-180^{\circ}$. Растворы хлористого цинка в мономере готовили перемешиванием компонентов до полного растворения при 50° непосредственно перед полимеризацией. Бензол применялся марки «ч.д.а.». При полимеризации в бензоле комплексование осуществлялось указанным способом, добавлением КО к заранее приготовленному раствору нужной концентрации мономера в бензоле. При полимеризации с целью определения выхода полимера процесс проводили в запаянных стеклянных ампулах; в случае изучения кинетики полимеризации—дилатометрическим методом.

Во всех случаях полимеризационная система была дегазирована в вакууме $10^{-3}-10^{-4}$ мм рт. ст. на криовакуумной установке. Полимер полностью отделялся от раствора осаждением 20% водным раствором щелочи и одновременным удалением КО в виде цинката калия, с дальнейшим фильтрованием осадка и сушкой до постоянного веса.

ИК спектры снимались на спектрофотометре UR-20. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализы образцов полимера проводили на дериватографе ОД-102 модели «Паулик-Паулик-Эрдей».

ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ-ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ

Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ, **Ս. Վ. ԿԱՐՍԼՅԱՆ**, և Ս. Գ. ՄԱՏՅՈՅԱՆ

Հետազոտված է դիալիլցիանամիդի պոլիմերումը $ZnCl_2$ -ի ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ $ZnCl_2$ -ի ներկայությունը բերում է պոլիմերման ինչպես արագության, այնպես էլ ելքի մեծացման, կախված $ZnCl_2$ -ի կոնցենտրացիայից: Ուսումնասիրված են պոլիմերի ջերմային հատկությունները:

COMPLEX-RADICAL POLYMERIZATION OF DIALLYLCYANAMIDE

V. H. DANIELIAN, **S. V. KARSLIAN** and S. G. MATSOYAN

It has been shown that the presence of $ZnCl_2$ in the polymerization process of diallylcyanamide leads to an increase in both the rate of polymerization and the yield of the polymer depending on the concentration of $ZnCl_2$. The thermal properties of the polymer have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *G. B. Buttler, R. J. Angelo*, J. Am. Chem. Soc., 79, 3128 (1953).
2. *M. D. Burnett, G. B. Buttler*, J. Org. Chem., 25, 309 (1960).
3. *С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 62 (1964).
4. *С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян*, Высокомол. соед., 5, 584 (1963).
5. *В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов*. Высокомол соед. 2, 765 (1960).
6. *В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин*, Высокомол. соед., А9, 299 (1967).
7. *В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гариши, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин*, Высокомол. соед., А13, 1830 (1971).
8. *Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм*, Донорно-акцепторная связь Изд. «Химия», М., 1973, стр. 153.
9. *K. F. Purcell, R. S. Drago*, J. Am. Chem. Soc., 88, 919 (1966).
10. Синтезы органических препаратов, Издательство ИЛ, М., 1949.