

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И СТРУКТУРА
ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

А. А. МАТНИШЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и Э. Т. ПОГОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 12 V 1980

Способность винилацетилена (ВА) к термической полимеризации вызывала интерес ряда исследователей. Вначале Ньюланд [1], затем Прайс [2] предложили линейную структуру для полимеров ВА. Дикстра [3] из заподимеризовавшейся массы выделил ряд жидких продуктов конденсации ВА, на основании которых была предложена циклическая структура полимеров. Позже, исходя из термохимических расчетов, Икегами [4] показал, что выделяющаяся при полимеризации энергия достигает порядка 167,2 кДж/моль, что и является причиной взрыва. Он ошибочно принимал за первую стадию димеризацию ВА по тройной связи. Предлагались и другие циклические структуры, основанные на реакции диенового синтеза [5].

Систематические исследования структуры и свойств полимеров ВА и его производных проводились Долгопольским, применившим термин «чисто термическая полимеризация» [5], а также Мацюяном [6] и Кряжевым [7]. Показано, что полимеры, полученные при катионной полимеризации ВА, имеют лестничную структуру [7]. Однако авторы не объяснили ряда противоречий: появление в ИК спектре поглощения в области 1950 см^{-1} , парамагнитный характер полимера, несоответствия между полученными и рассчитанными значениями данных по теплотам сгорания, бромированию, а в случае винилацетиленовых спиртов также результатов по отщеплению кетонов [6, 8].

Из вышеизложенного следует, что существующие в литературе представления о механизме радикальной полимеризации ВА и структуре полимера не позволяют делать однозначных выводов.

Целью нашей работы являлось исследование некоторых закономерностей полимеризации ВА и структуры образующегося полимера.

Показано, что полимеры ВА, полученные в интервале $70\text{--}120^\circ\text{C}$, парамагнитны, интенсивность сигнала растет с увеличением температуры полимеризации или термообработки ($70\text{--}180^\circ$) от $5,9 \cdot 10^{18}$ до

8,5·10¹⁸ спин/г. Растворимый полимер при сушке как на воздухе, так и в вакууме теряет растворимость через 2 ч.

В ИК спектрах полимеров (табл.) присутствуют полосы поглощения, соответствующие линейной структуре, предложенной нами ранее для полимеров димстилвинилэтинилкарбинола [9].

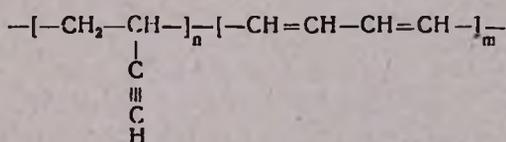
Данные ИК спектров полимера ВА и его аддукта с малеиновым ангидридом

Таблица

Полимер ВА		Аддукт	
поглощение, см ⁻¹	группа	поглощение, см ⁻¹	группа
3300	≡СН	3300	≡СН
2930, 2890, 2790	СН	3500—3400	ОН ассоц.
2120	С≡СН	2120	С≡СН
1730—1600, размытая	—	1780 и 1720	С=О
1670—1630	С=C, сопряж.	1650—1620	С=C
930—920	=СН	920	=СН
		1175—1110	СО

Наличие сопряженных двойных связей доказывается способностью полимеров ВА вступать в дисновый синтез с малеиновым ангидридом. Структура полученного аддукта подтверждается появлением в ИК спектре интенсивных полос поглощения карбонильной группы в областях 1780 и 1720 см⁻¹.

Образование полимера линейной структуры возможно при статистической полимеризации ВА по положениям 1,2 и 1,4. В последнем случае образующийся аллен изомеризуется в более выгодную диеновую структуру, что приводит к появлению полисопряжения. В дальнейшем при воздействии температуры возможна также ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка, увеличивающая блоки сопряжения и интенсивность сигнала ЭПР, что и наблюдается при термообработке полученного полимера. При этом происходит снижение интенсивности поглощения ≡СН связи в области 3300 см⁻¹. Дополнительным подтверждением механизма 1,4 полимеризации ВА является наличие поглощения в области 1950 см⁻¹, обнаруженное в работе [2], которое можно отнести к поглощению аллена [10]. На основании проведенных исследований предлагается следующая структура для полимеров ВА:



Количественное определение связанного малеинового ангидрида (0,23 моля/звено полимера) позволило оценить соотношение $n/m \lesssim 3$, учитывая неколичественный характер диенового синтеза в полиенах [11].

Очевидно, что в процессах полимеризации конъюгированных винил-ацетиленов важное значение имеет стерическая доступность положений 2 и 4. По этой причине соотношение n/m полимеров диметилвинилэтинилкарбинола значительно больше, чем для полимеров ВА. Однако надо полагать, что это соотношение будет зависеть также от устойчивости радикала в положении 2 или 4.

Экспериментальная часть

ИК спектры полимерных образцов снимали на спектрометре UR-20 в виде таблеток с КВг или в вазелиновом масле, спектры ЭПР на спектрометре Е-3 «Varian», эталон—ДФПГ.

Дважды перегнанный с чистотой 99,7% ВА полимеризовали в цилиндрическом стальном автоклаве размерами 120×30 мм, под давлением 6—30 атм, температуре 70—120°. Остаточный мономер удаляли в вакууме, а полимер выделяли и пересаждали из эфирного раствора метанолом, сушили в вакууме 1—2 тор при 20°. При 100° выход полимера 20%, жидких олигомеров—32%. Характеристическая вязкость свежеполученного полимера в ДМФА при 25° 0,07 дл/г.

Диеновый синтез. Эквимолярные количества (0,01 моля) свежеполученного полимера ВА и малеинового ангидрида, перекристаллизованного из диэтилового эфира, растворяли в 10 мл сухого ацетона. Смесь нагревали в запаянной ампуле 24 ч при 70—80°. Полимерный аддукт выделяли осаждением дистиллированной водой и тщательно промывали до нейтральной реакции. Для определения количества связанного малеинового ангидрида фильтрат титровали 0,1 н раствором едкого натра.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Niewland, W. S. Colcott, F. B. Dawning, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc. 53, 4197 (1931),
2. C. Price, I. McKeon, J. Polym. Sci., 41, 445 (1959).
3. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
4. I. Ikegami, Rev. Phys. Chem. Japan, 33, 1 (1963).
5. И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, А. П. Яшина, П. Н. Трофимова, ЖПХ, 31, 1234 (1958).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 347 (1963).
7. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, ВМС, Б13, 569 (1971).
8. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. Б. Ржепка, Э. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, ВМС, А10, 2366 (1968).
9. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 626 (1980).
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
11. А. А. Берлин, М. А. Гейдериш, Б. Э. Довыдон, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хугарева, Химия полисопряженных систем, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 168.