

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСНОВАНИЙ

А. А. МАТНИШЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и А. А. МКРТЧЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

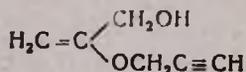
Поступило 5 II 1981

Обнаружена способность пропаргилового спирта к полимеризации под действием гидроокисей и алкоголятов щелочных металлов с образованием гребисобразных водорастворимых полисопряженных полимеров. Исследованы структура и закономерности полимеризации пропаргилового спирта. Выделены промежуточные продукты: димеры и олигомеры.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Нами обнаружено, что пропаргиловый спирт полимеризуется под действием гидроокисей и алкоголятов щелочных металлов. Скорость реакции падает в ряду применяемых оснований: NaOR, NaOH, KOH, и мало зависит от характера растворителя (метиловый, этиловый, пропиловый, аллиловый спирты). В водных средах скорость реакции значительно меньше, чем в спиртовых.

Превращение пропаргилового спирта в интервале 40—80° приводит, главным образом, к жидким олигомерным продуктам эфирного типа с терминальной ацетиленовой группой, в которых удалось идентифицировать основной продукт—димер пропаргилового спирта— α -оксиметилвинилпропаргиловый эфир.



На его образование указывает присутствие в ИК спектре четких полос поглощения, характерных для терминальной ацетиленовой (2130, 3300 см^{-1}) и олефиновой группы (1650, 3060 см^{-1}). В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона с M^+ 112 и пик с массой 81, характерный для $\text{CH}_2=\text{COCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$. Структура димера подтверждается также образованием оксиацетона и пропаргилового спирта при кислотном гидролизе.

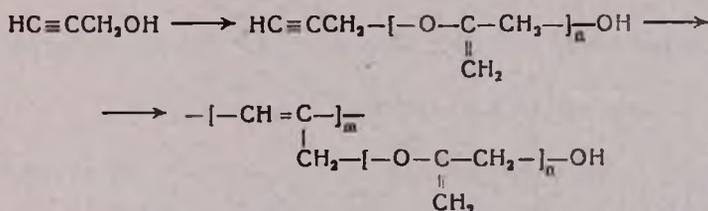
Исследование ИК спектров продуктов олигомеризации показало, что в них присутствуют также алленовый спирт— α -оксиметилвинилпро-

паргиловый эфир, продукт кляйзеновской перегруппировки димерного винилпропаргилового эфира—5-гексин-2-он-1-ол, а также циклический димер.

Нагревание пропаргилового спирта выше 80° в присутствии КОН приводит преимущественно к образованию аморфных полимеров в виде окрашенных порошков, растворимых в водно-щелочных средах, а также в ряде органических растворителей (ацетон, диметилформамид, пиридин). Полимеры не теряют растворимости при выделении из раствора и хранении. Выше 110° в основном образуются сетчатые полимеры. В ИК спектрах полимеров присутствует широкая полоса поглощения в области 1650—1630 см⁻¹, характерная для полисопряженных двойных связей. Спектры ЭПР представляют собой синглет с концентрацией парамагнитных частиц 10¹⁷—10¹⁹ спин/г, которая растет с повышением температуры (табл.).

Количественное определение гидроксильных групп выявило значительно более низкое содержание их в полученных полимерах (табл.) по сравнению с ранее известным полимером пропаргилового спирта [1].

Полученные данные позволяют предложить механизм образования полимеров пропаргилового спирта, включающий на первой стадии полиприсоединение гидроксильных групп по тройной связи, а на второй—полимеризацию образующегося олигоэфира по концевым тройным связям с образованием гребневидных полисопряженных систем.



Боковые олигоэфирные ветви затрудняют плотную упаковку макромолекул и тем самым препятствуют структурированию в конденсированной фазе.

В пользу предложенного механизма свидетельствует факт выделения димеров и олигомеров с концевой ацетиленовой группой, которые в присутствии основания в течение 10—15 мин образуют полимер, идентичный по своим показателям с конечным полимером.

Высокая полимеризационная способность олигомера по сравнению с мономером позволяет предположить образование предварительно ориентированных структур или ассоциатов, взаимно активирующих тройные связи. Аналогично можно объяснить высокую активацию неконъюгированных диенов и диацетиленов в процессах циклополимеризации [2, 3].

Из данных по полимеризации пропаргилового спирта следует, что при низких температурах идет преимущественно образование олигоэфира, а полимеризация по тройной связи наблюдается в более жестких условиях (рис.).

Экспериментальная часть

Пропаргильовый спирт фирмы «Fegak» с чистотой 99% использовали после сушки над безводным сульфатом магния и перегонки (т. кип. 109°/680 тор, n_D^{20} 1,4305). Спектры ЭПР полимеров снимали на спектрометре E-3 «Varian», эталон—ДФПГ, ИК спектры—на UR-20 в тонком слое для жидкостей и в виде таблеток с КВг для полимеров. Масс-спектры снимали на спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образцов в ионизационную камеру при 60°. Кинетические кривые получены на вискозиметре Уббелюде. Хроматографический анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, стационарная фаза—силиконовая жидкость ВКЖ-94 на хроматоне; длина колонки 2 м, газ-носитель—гелий (130 мл/мин), детектор с катарометром, т. кол. 110°, т. исп. 200°.

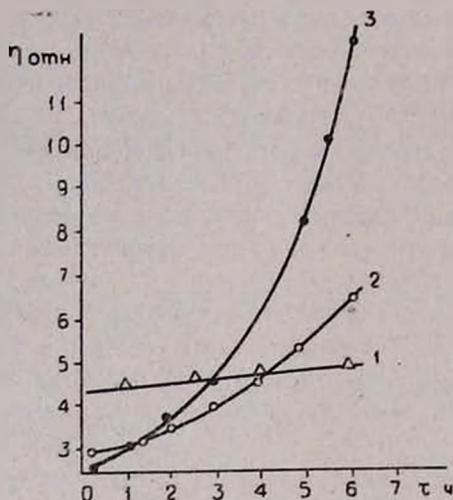


Рис. Кинетика полимеризации пропаргильового спирта в присутствии 20 мол. % КОН при температуре (°C): 1—60, 2—75, 3—80.

Определение концевых гидроксильных групп в полимерах проводили по методу Верлея [4] с потенциометрическим титрованием уксусной кислоты.

Полимеризация и выделение продуктов. В колбу с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 11,2 г (0,2 моля) пропаргильового спирта (табл.) с рассчитанным количеством основания и растворителя. Полимеризацию ведут при 80–100° 8 ч. По окончании к содержимому колбы добавляют 25 мл воды и подкисляют 20% раствором серной кислоты до рН 4–5, выпавший полимер фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат в вакууме 15–20 тор при 50–60°.

Выходы и некоторые физико-химические свойства синтезированных полимеров приведены в таблице.

Для получения димеров и олигомеров 112 г (2,0 моля) пропаргилового спирта и 22,4 г (0,4 моля) гидроокиси калия нагревают при 40—80° 10 ч. К реакционной массе добавляют 30 мл воды и тщательно экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушат над безводным сульфатом магния, удаляют эфир и остатки мономера в вакууме (10—20 тор). Димер пропаргилового спирта перегоняют при 67—68° (1,5 тор). Выход 7%. Остаток—олигоэфир, выход 15%.

Таблица

Условия полимеризации и свойства полимеров пропаргилового спирта

Температура полимеризации, °С	Катализатор	Кол-во катализатора, мол. %	Выход полимера, %	$[\eta]$ (ДМФА) при 25°С, дл/г	Содержание ОН групп, мол. %	Концентрация неспаренных электронов, спин/г · 10 ¹⁸	Ширина сигнала ЭПР, э
80	КОН	20	11	0,05	21	0,22	8,9
90	"	20	21	0,06	23	0,21	12,0
100	"	20	61	0,11	26	0,32	10,8
110—120	"	20	64	—	51	0,50	10,1
80	NaOH	50	37	0,04	—	2,0	19,5
100	NaOR	50	40	0,03	—	1,2	17,3

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՀԻՄԷՆՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Ա. ՄԱՏԻՇՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Հայտնաբերված է պրոպարգիլ սպիրտի պոլիմերվելու ընդունակությունը ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների և ալկոհոլատների ներկայությամբ, որը բերում է փոցխաձև ջրալուծ, զուգորդված կապերով պոլիմերների առաջացմանը:

Ուսումնասիրված են պրոպարգիլ սպիրտի պոլիմերացման օրինաչափությունները և ստացված պոլիմերի կառուցվածքը: Անջատված են պոլիմերացման միջանկյալ արգասիքները՝ դիմերները և օլիգոմերները:

POLYMERIZATION OF PROPARGYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF BASES

A. A. MATNISHIAN, S. G. GRIGORIAN and A. A. MKRTCHIAN

It has been found that propargyl alcohol in the presence of alkali metals hydroxides and alcoholates readily polymerizes with the formation of comblike and watersoluble polyconjugated polymers. Both the process of polymerization and the structure of polymers have been investigated. The intermediate products—dimers and oligomers have been separated.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Полякова, В. В. Коршак, Н. Д. Сучкова, ВМС, 2, 1246 (1960).
2. G. V. Butler. J. Pol. Sci., 48, 279 (1960).
3. Л. А. Аюлян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ВМС, А19, 1068 (1977).
4. А. П. Григорьева, О. Я. Федотова, Лабораторный практикум по технологии пластических масс, Изд. «Высшая школа», М., ч. 1, 1977, стр. 217.