

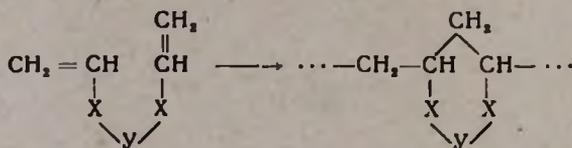
УДК 541.64 + 542.952.6

С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян и А. А. Чолакян

## Исследования в области циклической полимеризации и сополимеризации

XXXVII. Синтез и изучение способности к циклической полимеризации некоторых 1,6-диеновых соединений

Как известно, полимеризация изолированных диеновых систем, двойные связи которых удалены в положения 1,6, протекает по меж- и внутримолекулярному механизму с образованием циклических линейных полимеров по общей схеме [1]:



Циклическая полимеризация несопряженных диенов была широко изучена в целях синтеза полимеров, обладающих ценными техническими свойствами, в частности высокой термостойкостью [2].

С целью получения новых полимеров с карбоциклическими и гетероциклическими звеньями в цепи мы синтезировали некоторые 1,6-диеновые соединения и изучили их способность к циклической полимеризации. Полимеризацию проводили в массе и в растворе в запаянных ампулах при 80° с помощью радикальных инициаторов (0,5—5 мол. %): перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). В таблицах 1—4 приведены результаты, полученные при полимеризации всех изученных нами симметричных и несимметричных 1,6-диеновых мономеров. Как видно из данных, склонность к радикальной полимеризации симметричных 1,6-диеновых соединений зависит от числа и положения полярных заместителей в молекуле мономеров. Аналогичное влияние полярных групп на полимеризацию несопряженных диеновых мономеров отмечалось нами и ранее [3—5].

В ряду замещенных гептадиенов: 1,6-ди-2-металлилмалонового эфира, -циануксусного эфира, -циануксусной кислоты и -ацетонитрила (табл. 1)—введение, например, второй полярной группы в положение 4 заметно повышает глубину превращения мономеров. Следует отметить, что при введении метильных групп в положения 2 и 6 в молекулы ранее изученных 4-замещенных гептадиенов-1,6 [3, 4] процесс полимеризации замедляется: по-видимому, метильные группы пространственно затрудняют циклическую полимеризацию. Метилзамещенные

Таблица 1

Полимеризация замещенных гептадиенов-1,6 в массе при 80°

| Мономеры                                   | Концентрация инициатора в мол. % |     | Продолж. реакции в часах | Конверсия мономера в % | Внешний вид полимера           | Молекулярный вес полимера | Остаточная неа-сыщенность полимера в %** |
|--|----------------------------------|-----|--------------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------|--|
|  | ПВ                               | ДАК |                          |                        |                                |                           |  |
| $(CH_2 = C(CH_3)CH_2)_2C(COOC_2H_5)_2$     | 2                                | —   | 3                        | 12,7                   | каучуко-подобная масса         | —                         | 1,5                                      |
|  | 2                                | —   | 6                        | 21,6                   |                                |                           |  |
|  | 2                                | —   | 9                        | 30,4                   |                                |                           |  |
|  | 2                                | —   | 12                       | 33,3                   |                                |                           |  |
|  | 2                                | —   | 15                       | 37,1                   |                                |                           |  |
|  | —                                | 3   | 60                       | 36,2                   |                                |                           |  |
| $(CH_2 = C(CH_3)CH_2)_2C(CN)(COOC_2H_5)_2$ | 2                                | —   | 30                       | 34,6                   | то же                          | 8390                      |  |
|  | —                                | 2   | 30                       | 35,0                   |                                |                           |  |
| $(CH_2 = C(CH_3)CH_2)_2C(CN)(COOH)^*$      | 2                                | —   | 15                       | 20,3                   | то же                          | 16250                     |  |
|  | 2                                | —   | 35                       | 32,4                   |                                |                           |  |
|  | 3                                | —   | 15                       | 22,0                   |                                |                           |  |
| $(CH_2 = C(CH_3)CH_2)_2CHCN$               | —                                | 2   | 2                        | 4,8                    | порошок, т. размягчения 93—98° | 2000                      | 0,51                                     |
|  | —                                | 2   | 4                        | 9,3                    |                                |                           |  |
|  | —                                | 2   | 6                        | 12,1                   |                                |                           |  |
|  | —                                | 2   | 8                        | 14,9                   |                                |                           |  |
|  | —                                | 2   | 15                       | 16,2                   |                                |                           |  |
|  | 2                                | —   | 65                       | 15,3                   |                                |                           |  |

\* Температура поддерживалась при 80—100° для расплавления мономера.

\*\* При расчете на две двойные связи мономера (100%).

гептадиены-1,6 отличаются также тем, что образуют растворимые полимеры в виде вязкой каучукообразной массы. Незначительное содержание остаточных двойных связей в этих полимерах (0,5—1,5%) подтверждает меж- и внутримолекулярный циклический механизм полимеризации.

Для введения в цепь полимера гетероциклических звеньев нами была изучена полимеризация диаллил- и ди-2-хлораллилового эфиров, сульфидов и сульфонов. Оказалось, что диаллиловый эфир, сульфид и сульфон почти не способны образовывать полимеры в принятых нами условиях (выход 0,5—2%). Однако, как видно из таблицы 2, при введении непосредственно к двойной связи полярных заместителей—атомов хлора, способствующих полимеризации винильных групп, эти мономеры явно приобретают способность к радикальной полимеризации. Следует указать, что при полимеризации ди-2-хлораллилового эфира, сульфида и сульфона в ходе реакции наблюдалось выделение хлористого водорода и окрашивание полимерной массы, как и в случае 2,6-дихлорзамещенных гептадиенов-1,6 [4]. Степень дегидрохлорирования образовавшихся полимеров в условиях полимеризации составляет 11—70% и повышается в ряду эфир—сульфид—сульфон. Такие частично дегидрохлорированные полимеры представляют собой порошки темного цвета, растворимые в диметилформамиде; серосодер-

жащие полимеры по сравнению с кислородсодержащими полимерами более термостойки и не размягчаются до 450° (в капилляре).

Таблица 2

Полимеризация ди-2-хлораллилового эфира, сульфида и сульфона в массе при 80°

| Мономеры                                      | Концентрация инициатора в мол. % |     | Продлж. реакции в часах | Конверсия мономера в % | Содержание хлора в полимере в % | Степень дегидрохлорирования полимера в % | Т. размягчения полимера в °С |
|---|----------------------------------|-----|-------------------------|------------------------|---------------------------------|--|------------------------------|
|   | ПБ                               | ДАК |                         |                        |                                 |  |                              |
| $(\text{CH}_2 = \text{CClCH}_2)_2\text{O}$    | 2                                | —   | 50                      | 10,5                   | 37,20                           | 12,5                                     | 70—90                        |
|   | —                                | 2   | 50                      | 11,5                   | 37,60                           | 11,6                                     |                              |
| $(\text{CH}_2 = \text{CClCH}_2)_2\text{S}$    | —                                | 2   | 42                      | 20,1                   | 15,43                           | 60,3                                     | не плавится до 450           |
|   | —                                | 3   | 42                      | 32,2                   | 15,66                           | 59,7                                     |                              |
|   | —                                | 5   | 42                      | 53,0                   | 15,29                           | 60,6                                     |                              |
| $(\text{CH}_2 = \text{CClCH}_2)_2\text{SO}_2$ | 3                                | —   | 45                      | 12,0                   | 9,21                            | 72,2                                     | то же                        |
|   | —                                | 2   | 45                      | 20,0                   | 10,22                           | 69,1                                     |                              |
|   | —                                | 3   | 45                      | 15,0                   | 9,92                            | 70,0                                     |                              |

Наличие реакции дегидрохлорирования наглядно подтверждает циклический механизм полимеризации, так как для обычной винильной полимеризации хлорвинильных мономеров подобное явление, как известно, не характерно. Выделение хлористого водорода можно объяснить легкостью дегидрохлорирования третичного хлора в цикле, образовавшемся в результате внутримолекулярной циклизации мономера. Как и следовало ожидать, при введении в полимеризационную среду основания, способствующего связыванию хлористого водорода, степень дегидрохлорирования сильно повышается. Так, при полимеризации ди-2-хлораллилсульфона в присутствии триэтиламина (50% от мономера) степень дегидрохлорирования достигает 90%. По спектральным данным, процесс дегидрохлорирования протекает, по-видимому, внутри циклических звеньев полимерной цепи с образованием пирановых и тиопирановых колец.

Возможность циклической полимеризации несимметричных 1,6-диеновых систем изучалась на примере аллилакрилата, аллилметакрилата, N-аллилакриламида и N-аллилметакриламида (табл. 3, 4). Несмотря на то, что полимеризация аллиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот исследовалась многими авторами [6], однако структура полученных при этом растворимых полимеров не рассматривалась. Недавно Шульц, Маркс и Хартман [7] показали возможность образования циклических полимеров при радикальной\* полимеризации аллилакрилата в растворе.

\* Ионная полимеризация под влиянием бутиллития протекает исключительно по акриловой двойной связи без образования циклических структур [8].

Таблица 3  
 Полимеризация аллилакрилата и аллилметакрилата в бензоле при 90°  
 в присутствии 2 мол. % ПБ (от мономера)

| Мономеры   | Количество в мл |          | Продолж. реак-ции в часах | Выход полимера в %     | [η]  | Т. раз-мягчения полимера в °С | Остаточная нена-сыщенность по-лимера** в % |
|--|-----------------|----------|---------------------------|------------------------|------|-------------------------------|--|
|  | моно-мера       | бен-зола |                           |                        |      |                               |  |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$                    | 1               | 3        | 1,5                       | нераствори-мый полимер | —    | —                             | —  |
|  | 0,5             | 5        | 1,3                       | 65,3                   | —    | —                             | —  |
|  | 0,5             | 5        | 1,8                       | 83,6                   | —    | —                             | 23,6                                       |
|  | 1               | 15       | 5                         | 66,0                   | 0,26 | 435—445                       | 20,5                                       |
| $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ | 0,5             | 2,5      | 1                         | нераствори-мый полимер | —    | —                             | —  |
|  | 1               | 1*       | 0,4                       | то же                  | —    | —                             | —  |
|  | 1               | 5*       | 0,4                       | то же                  | —    | —                             | —  |
|  | 0,5             | 3,75     | 2                         | 34,3                   | —    | —                             | 38,2                                       |
|  | 2               | 20       | 4,5                       | 85,5                   | 0,49 | 440—450                       | 30,6                                       |

\* Растворитель диметилформамид.

\*\* При расчете на две двойные связи мономера (100%)

Таблица 4

Полимеризация N-аллилакриламида и N-аллилметакриламида в растворе диметилформамида при 80° в присутствии 2 мол. % ПБ (от мономера)

| Мономеры  | Количество в мл |                    | Продолж. реак-ции в часах | Выход полимера в % | Т. раз-мягчения полимера в °С | Остаточная нена-сыщенность по-лимера** в % |
|---|-----------------|--------------------|---------------------------|--------------------|-------------------------------|--|
|   | моно-мера       | диметил-форма-мида |                           |                    |                               |  |
| $\text{CH}_2 = \text{CHCONHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$                    | 0,5             | 2,5                | 1,8                       | 83,7               | 450—460                       | 26,3                                       |
|   | 0,5             | 3,5                | 8,5                       | 84,9               |                               |  |
|   | 0,5             | 5                  | 16,3                      | 85,9               |                               |  |
|   | 0,5*            | 5                  | 4,5                       | 93,1               |                               |  |
| $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ | 1               | 4                  | 5                         | 78,1               | 420—445                       | 27,2                                       |
|   | 0,5             | 2,5                | 9                         | 78,6               |                               |  |
|   | 0,5             | 5                  | 13,75                     | 55,3               |                               |  |
|   | 0,5             | 7                  | 15                        | 81,5               |                               |  |

\* Индикатор ДАК.

\*\* При расчете на две связи мономера (100%).

Из всех изученных нами несопряженных диеновых мономеров наибольшую склонность к полимеризации имеют указанные несимметричные диеновые соединения; их полимеризация в массе (блоке) и в концентрированных растворах протекает быстро и приводит к образованию трехмерных нерастворимых полимеров. Как видно из таблиц 3 и 4, полимеризация этих соединений в разбавленных растворах Известия XVIII, 2—4

( $<10-20\%$ ) бензола или диметилформаида протекает гладко с образованием линейных растворимых полимеров с высокой степенью превращения (до  $80-90\%$ ). Полимеры амидных производных акриловой и метакриловой кислот хорошо растворимы в диметилформаида, а полимеры эфирных производных — в ароматических углеводородах (бензол). Полученные полимеры довольно термостойки — размягчаются в интервале  $420-460^\circ$  (в капилляре). Очищенные образцы этих растворимых полимеров содержали от 20 до  $38\%$  двойных связей из возможных  $50\%$ , вычисленных для полимера обычной винильной полимеризации. Полученные данные указывают, что при радикальной полимеризации несимметричных 1,6-диенов в растворах степень циклизации полимерных звеньев значительна ( $24-60\%$ ); при этом она повышается с уменьшением концентрации мономеров в исходной реакционной смеси.

### Экспериментальная часть

Ди-2-металлилмалоновый [9], ди-2-хлораллиловый [10] и диаллиловый эфиры [11], диаллилсульфид и диаллилсульфон [12], аллилакрилат и аллилметакрилат [13] получены известными способами. Константы полученных соединений совпали с литературными данными.

*Ди-2-металлилциануксусный эфир.* В трехгорлую колбу с мешалкой помещали 123 мл абсолютного спирта, в нем растворяли 11 г натрия и добавляли по каплям 27 г циануксусного эфира. К нагретой до  $50-60^\circ$  смеси прикапывали 60 г металлилхлорида, далее смесь кипятили 6 часов. После отгонки спирта остаток обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния. Получено 35,2 г ( $66,6\%$ ) ди-2-металлилциануксусного эфира с т. кип.  $87-88^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,4595;  $d_4^{20}$  0,9638.  $M_{RD}$  найдено 63,20; вычислено 62,78. Найдено  $\%:$  N 6,73; 6,68.  $C_{13}H_{10}O_2N$ . Вычислено  $\%:$  N 6,33.

*Ди-2-металлилциануксусная кислота.* Смесь 11,0 г ди-2-металлилциануксусного эфира и 25 г  $10\%$ -ного раствора едкого натра энергично перемешивали на кипящей водяной бане до исчезновения маслянистого слоя. Реакционную смесь нейтрализовали соляной кислотой и тщательно экстрагировали эфиром. После отгонки эфира твердый остаток перекристаллизовали из петролейного эфира. Получено 7,7 г ( $80,0\%$ ) ди-2-металлилциануксусной кислоты с т. пл.  $70,5-72,5^\circ$ . Найдено  $\%:$  N 7,17; 7,21  $C_{11}H_{13}O_2N$ . Вычислено  $\%:$  N 7,25.

*Ди-2-металлилацетонитрил.* 14 г ди-2-металлилциануксусной кислоты нагревали при  $150-180^\circ$  в вакууме водоструйного насоса до прекращения выделения  $CO_2$ . После повторной перегонки продукта получено 8,48 г ( $78,5\%$ ) ди-2-металлилацетонитрила с т. кип.  $63-65^\circ/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,4568;  $d_4^{20}$  0,8671.  $M_{RD}$  найдено 46,89; вычислено 47,26. Найдено  $\%:$  N 9,65; 9,52.  $C_{10}H_{13}N$ . Вычислено  $\%:$  N 9,39.

*Ди-2-хлораллилсульфид.* В круглодонную колбу с мешалкой и обратным холодильником помещали растворы 22,2 г 2,3-дихлорпро-

пена-1 в 55 мл спирта и 26 г сернистого натрия (в виде кристаллогидрата) в 43 мл воды. Смесь перемешивали при 50—70° в течение 6 часов. После отгонки спирта остаток экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Получено 13,2 г (72,2%) ди-2-хлораллилсульфида с т. кип. 55/1 мм;  $n_D^{20}$  1,5329;  $d_4^{20}$  1,2270.  $MR_D$  найдено 46,31; вычислено 46,67. Найдено %: Cl 38,95; S 17,33.  $C_8H_8Cl_2S$ . Вычислено %: Cl 38,79; S 17,5.

*Ди-2-хлораллилсульфон.* Смесь 8 г ди-2-хлораллилсульфида, 12,5 г перекиси водорода (24%) и 20 мл уксусной кислоты перемешивали при 70—90° в течение 6 часов. После отгонки воды и уксусной кислоты в небольшом вакууме остаток в колбе закристаллизовался. Получено 6,1 г (65%) ди-2-хлораллилсульфона с т. пл. 64° (из петролейного эфира). Найдено %: Cl 33,4; 33,2.  $C_8H_8O_2Cl_2S$ . Вычислено %: Cl 33,02.

*N-Аллилакриламид.* К раствору 25 г аллиламина в 300 мл воды при интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавили 23 г хлорангидрида акриловой кислоты. После перемешивания при 60° в течение часа реакционную смесь насытили хлористым натрием, выделившийся маслянистый слой экстрагировали эфиром и высушили безводной серноокислой медью. Продукт перегнали в присутствии ингибитора—однохлористой меди. Получено 22,6 г (80,2%) N-аллилакриламида с т. кип. 88—90°/1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4874;  $d_4^{20}$  0,9666.  $MR_D$  найдено 33,09; вычислено 32,30. Найдено %: N 12,87; 12,75.  $C_6H_9ON$ . Вычислено %: N 12,59.

*N-Аллилметакриламид.* Из 25 г аллиламина в 300 мл воды и 22,9 г хлорангидрида метакриловой кислоты аналогичным путем получено 23 г (83,6%) N-аллилметакриламида с т. кип. 82—84°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4850;  $d_4^{20}$  0,9555.  $MR_D$  найдено 37,54; вычислено 37,01. Найдено %: N 11,26; 11,43.  $C_7H_{11}ON$ . Вычислено %: N 11,18.

*Полимеризация.* Все мономеры очищали повторной перегонкой и хранили при 0°. Полимеризацию полученных 1,6-диеновых соединений, выделение полимеров и определение некоторых свойств последних проводили как описано ранее [3—5].

## В ы в о д ы

Синтезированы некоторые 1,6-диеновые соединения: ди-2-металилмалоновый и ди-2-металлициануксусный эфиры, ди-2-металлициануксусная кислота, ди-2-металлиацетонитрил, ди-2-хлораллиловый эфир, ди-2-хлораллилсульфид, ди-2-хлораллилсульфон, диаллиловый эфир, диаллилсульфид, диаллилсульфон, аллилакрилат, аллилметакрилат, N-аллилакрил- и N-аллилметакриламид и изучена их способность к циклической полимеризации.

Все указанные соединения, за исключением диаллилового эфира, диаллисульфида и диаллисульфона, в присутствии радикальных

инициаторов полимеризуются, образуя циклические линейные полимеры.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 6 VII 1964

Ս. Գ. Մաժոյան, Գ. Մ. Պոզոսյան և Ա. Ա. Շոլակյան

## ՇԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՑԻԿԼԻԿ ԵՎ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXVII. Մի բանի 1,6-դիենային միացությունների սինթեզն ու նրանց ցիկլիկ պոլիմերացման ընդունակության ուսումնասիրությունը

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ինչպես հայտնի է, մեկուսացված դիենային սիստեմների պոլիմերացումն ընթանում է ներ-միջմոլեկուլային մեխանիզմով, առաջացնելով ցիկլա-գծային պոլիմերներ:

Պոլիմերային շղթայում կարողցիկլիկ և հետևողցիկլիկ օղակներով նման պոլիմերներ ստանալու նպատակով ներկա աշխատության մեջ ուսումնասիրել ենք մի քանի 1,6-դիենային միացությունների ռադիկալային պոլիմերացումը: Մինթեզել ենք հետևյալ մեկուսացված դիենային սիստեմները՝ դի-2-մեթալիլմալոնային էսթեր, դի-2-մեթալիլցիանքացախաթթվային էսթեր, դի-2-մեթալիլցիանքացախական թթու, դի-2-մեթալիլացետոնիտրիլ, դի-2-քլորալիլ էթեր, դի-2-քլորալիլսուլֆիդ, դի-2-քլորալիլսուլֆոն, դիալիլ էթեր, դիալիլսուլֆիդ, դիալիլսուլֆոն, ալիլակրիլատ, ալիլմեթակրիլատ, N-ալիլակրիլամիդ և N-ալիլմեթակրիլամիդ:

Պոլիմերացումը կատարվել է զանգվածում և լուծույթում բենզոլիլ պերօքսիդի կամ ազոբյուտանոլային դիսուլֆիդի ներկայությամբ 80°-ում:

Ճուլց է տրված, որ բացառությամբ դիալիլ էթերի, դիալիլսուլֆիդի և դիալիլսուլֆոնի, նշված բոլոր 1,6-դիենային միացությունները պոլիմերանում են, գոյացնելով ցիկլա-գծային պոլիմերներ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Усп. химии 29, 1474 (1960).
2. М. М. Котон, Усп. химии 31, 153 (1962).
3. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Высокомол. соед. 4, 1142 (1962).
4. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, А. В. Мушегян, Высокомол. соед. 5, 183 (1963); С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Л. Л. Никогосян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 541 (1962).
5. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалиян, А. В. Мушегян, Высокомол. соед. 5, 854 (1963).

6. Л. Гундин, С. С. Медведев, Е. Флешлер, ЖОХ 19, 1694 (1949); E. Blout, B. Ostberg, J. Polymer. Sci. 1, 230 (1946); C. Cohen, B. Ostberg, D. Sparrow, E. Blout, J. Polymer. Sci. 3, 264 (1948); G. Bristow, Trans. Farad. Soc. 54, 1064 (1958).
7. R. Schulz, M. Marx, H. Hartman, Makromol. Chem. 44—46, 281 (1961).
8. M. Donati, M. Fanina, Makromol. Chem. 60, 233 (1963).
9. W. Doran, H. Shole, J. Am. Chem. Soc. 59, 1625 (1937).
10. Патент США 2 285 329 [С. А. 35, 6548 (1942)].
11. E. Gebauer-Fuelnegg, E. Moffet, J. Am. Chem. Soc. 56, 2609 (1934).
12. Lewin, J. Pr. Chem. 127, 87 (1930).
13. Мономеры 2. ИЛ, Москва, 1953.