

## О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

*И. А. Арбузова, К. Султанов*

В последние годы значительное внимание уделяется изучению несопряженных диолефиновых мономеров с целью получения линейных полимеров. Одним из перспективных направлений в этих исследованиях является изучение полимеризации, протекающей по так называемому циклическому механизму, установленному работами Батлера [1], Джонса [2], Марвела [3], на примерах полимеризации диолефиновых мономеров, ненасыщенных в положении 1,5 и 1,6 — акрилового ангидрида, алло-цимена, диметиленпимелионитрила и др.

Представляло интерес дальнейшее изучение полимеризации диолефиновых мономеров. В качестве объектов исследования нами были выбраны дивинилацетали. Линейные циклические полимеры дивинилацеталей должны отличаться от обычных полиацеталей, получаемых ацетилированием поливинилового спирта, более однородным составом. Дивинилацетали типа  $R(OCH=CH_2)_2$  были получены в 1945 и 1946 гг. Коффманом [4] и Ханфордом [5] отнятием хлористого водорода от бис-(2-галоидэтил)ацеталей. Эти авторы указывают также на то, что при облучении ультрафиолетовым светом, а также при полимеризации в присутствии эфирата фтористого бора дивинилбутириаль образует поперечно-спицовые полимеры. Нами было проведено изучение полимеризации дивинилацеталей и некоторых свойств полученных линейных полимеров.

Синтез дивинилацеталей был осуществлен по схеме Коффмана отщеплением хлористого водорода от бис-(2-галоидэтил)ацеталей, которые в свою очередь были получены взаимодействием альдегидов с  $\beta$ -хлорэтиловым спиртом. Когда наша работа была уже закончена, появилось краткое сообщение Мацояна и Аветяна [6] о синтезе дивинилацеталей по той же схеме, указанной Коффманом<sup>1</sup>, а также о получении линейного полимера дивинилформадиена при полимеризации мономера в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Однако, в указанном выше кратком сообщении не приводятся условия синтеза мономеров и полимеров, а свойства описанного полимера дивинилформадиена отличаются от полученных нами. Вследствие этого ниже приводятся полученные нами результаты.

Синтез дивинилацеталей осуществлялся в две стадии: 1) получение бис-(2-галоидэтил)ацеталей взаимодействием альдегидов с  $\beta$ -хлорэтиловым спиртом в присутствии хлористого кальция и 2) отщепление хлористого водорода при нагревании бис-(2-галоидэтил)ацеталей с сухим порошкообразным едкимカリем с одновременной отгонкой образующегося дивинилацетала. Дивинилацетали представляли собой бесцветные прозрачные подвижные жидкости с характерным запахом; их свойства приведены в табл. 1.

<sup>1</sup> Следует отметить, что авторы не приводят ссылки на имеющиеся работы, относящиеся к дивинилацеталям.

Таблица 1

## Свойства дивинилацеталей

$R$ в $R(OCH_2=CH_2)_2$	Т. кип., °C	$d_{4}^{20}$	$n_d^{20}$	$M^R D$	
				найдено	вычислено
CH <sub>2</sub>	90	0,9072	1,4160	27,7	27,64
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	103	0,8900	1,4200	32,2	32,26
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	142	0,8742	1,4260	41,15	41,49

Изучение полимеризации проводили в массе при нагревании в присутствии перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты при комнатной температуре и облучении ультрафиолетовым светом. Были также проведены опыты полимеризации в растворителях в присутствии ионных катализаторов; однако в последнем случае были получены нерастворимые трехмерные полимеры. При проведении полимеризации в растворителях в присутствии радикальных инициаторов были получены растворимые полимеры, однако с малым выходом. Результаты опытов полимеризации дивинилформаля в присутствии перекиси бензоила приведены в табл. 2.

Таблица 2

## Полимеризация дивинилформаля

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	Температура реакции, °C	Продолжительность, часы	Получено полимера, %	Содержание двойных связей, %	[η]
0,5	60	24	6,2	—	—
0,5	60	72	19,4	6,34	0,132 <sup>1</sup>
1,0	60	48	37	—	—
0,5	80	22	19,5	—	—
0,5	80	24	33	6,0	0,300 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Характеристическую вязкость определяли для растворов в муравьиной кислоте.

Полученные полимеры представляли собой белые порошкообразные вещества, растворимые в муравьиной кислоте и хлороформе, набухающие в уксусной кислоте и четыреххлористом углероде и нерастворимые в других органических растворителях — ацетоне, диоксане, диметилформамиде. Анализ полимера бромид-броматным способом показал содержание двойных связей ~ в 6%-ах звеньев.

На рис. 1 приведена зависимость глубины полимеризации от времени при полимеризации дивинилформаля в массе. При рассмотрении рис. 1 видно, что реакция полимеризации протекала вначале стационарно. В этот период она соответствовала первому порядку, что видно из рис. 2: зависимость логарифма концентрации от времени выражалась прямой линией. Константа скорости реакции имела величину:  $k_1 = 0,761 \cdot 10^{-6}$ . Следует указать, что полученная зависимость глубины превращения от времени (рис. 1) характерна для полимеризации, протекающей с образованием линейного (неспирального) полимера, так как в данном случае не наблюдалось ускорения реакции, обычно сопутствующего процессу спшивания, вследствие увеличивающейся вязкости при гелеобразовании и снижения скорости обрыва растущих цепей полимера.

Приведенные выше данные (растворимость в органических растворителях и малая ненасыщенность полимера, стационарный характер кинетической кривой полимеризации) указывают на то, что реакция полимеризации дивинилформаля протекала, в основном, по циклическому механизму. Изучение полимеризации дивинилэтила и бутираля осуще-

ствлялось при облучении ультрафиолетовым светом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты или перекиси бензоила. Результаты опытов приведены в табл. 3. Там же приведены результаты полимеризации дивинилэтилала в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты без облучения ультрафиолетовым светом.

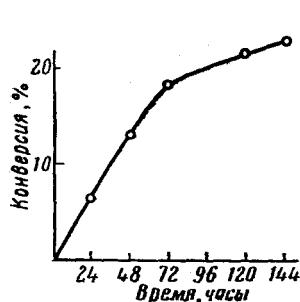


Рис. 1

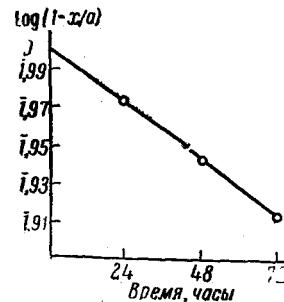


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации дивинилформала от времени. Температура 60°, концентрация перекиси бензоила 0,5%

Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации от времени. Температура 60°, концентрация перекиси бензоила 0,5 %

Из табл. 3 видно, что при проведении полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты облучение ультрафиолетовым светом увеличивало скорость полимеризации (см. опыты 3 и 7). Однако в опыте 3, вследствие большой глубины полимеризации, был получен нерастворимый трехмерный полимер.

При проведении полимеризации в присутствии 0,1% динитрила азоизомасляной кислоты получен линейный полимер (опыты 5 и 6). Он пред-

Таблица 3

#### Полимеризация дивинилэтилала и дивинилбутираля под влиянием ультрафиолетового света

Опыт	Концентрация, вес. %		Температура полимеризации, °С	Продолжительность, часы	Конверсия, %	[ $\eta$ ] (в диоксане)	Содержание двойных связей, %	Примечание
	перекись бензоила	динитрила азоизомасляной кислоты						
4	—	—	Комнатная	120	24,3	—	—	Растворимый полимер
2	1	—	То же	120	34	0,24	9	То же
3	—	1	» »	24	80	—	—	Получен нерастворимый полимер
4	—	0,2	» »	22	—	—	—	То же
5	—	0,1	» »	22	11	0,532	—	Растворимый полимер
6	—	0,1	» »	40	15	0,510	6,2	То же
7	—	1 <sup>1</sup>	80	24	7	—	—	» »
8 <sup>2</sup>	—	0,5	Комнатная	72	25	0,42	8,2	» »

<sup>1</sup> Полимеризацию осуществляли без облучения ультрафиолетовым светом.

<sup>2</sup> Полимеризация дивинилбутираля.

ставлял собой белый порошкообразный продукт, растворимый в диоксане, бензоле, четыреххлористом углероде, муравьиной и уксусной кислотах, способный образовывать бесцветные прозрачные пленки.

Растворимость полученных полимеров, наряду с малой иенасыщенностью, позволяет считать, что полученные полимеры дивинилэтилая образованы, в основном, по механизму циклической полимеризации. Изучение свойств полимеров продолжается.

Полученные полимеры были гидролизованы при нагревании в присутствии 20%-ного раствора серной кислоты. После гидролиза поливинилэтилая был выделен поливиниловый спирт с характеристической вязкостью в водном растворе  $[\eta]$ , равной 0,132.

### Экспериментальная часть

**бис-(2-Хлорэтил)формаль.** К смеси 50 мл 33%-ного формалина и 50 г хлористого кальция было постепенно добавлено 140 г этиленхлоргидрина, содержащего 2% соляной кислоты (в расчете на безводную). При смешении реагентов наблюдалось значительное разогревание. Через 24 часа выделившийся ацеталь отделяли, промывали водой, сушили поташом и перегоняли в вакууме, применяя колонку Вигре высотой  $\sim 20$  см. Было получено 52,5 г вещества с т. кип. 113°/20 мм; выход 53,6% от теоретического.

**Дивинилформаль.** К 50 г порошкообразного сухого едкого кали было добавлено 15 г бис-(2-хлорэтил)формала. Смесь нагревали в колбе с дефлегматором при 160—300°. Образующийся дивинилформаль отгонялся, его сушили поташом и перегоняли, применяя колонку Вигре. Получено 5 г вещества с т. кип. 90°, выход 58% от теоретического.

Найдено %: С 60,20. Н 8,18.  
 $C_6H_8O_2$ . Вычислено %: С 60,05. Н 8,06.

**бис-(2-Хлорэтил)этилаль.** К охлажденной смеси 80 г этиленхлоргидрина и 15 г хлористого кальция было постепенно добавлено 23 г свежеперегнанного охлажденного ацетальдегида. Смесь взвешивали, тщательно охлаждали и оставляли стоять в течение 4 суток при комнатной температуре. По окончании реакции хлористый кальций отфильтровывали, фильтрат промывали водой, сушили поташом и перегоняли. Было получено 50 г бис-(2-хлорэтил)этилаля с т. кип. 118°/27 мм; выход 54% от теоретического.  $d_4^{20}$  1,1854;  $n_D^{20}$  1,453;  $MR_D$  42,43; вычислено для  $C_6H_{12}O_2Cl_2$   $MR_D$  42,93.

**Дивинилэтапаль.** 15 г бис-(2-хлорэтил)этилаля смешивали с 50 г порошкообразного едкого кали и смесь нагревали при 160—300°. Отгоняющийся дивинилэтапаль сушили поташом и перегоняли. Было получено 5,8 г вещества с т. кип. 103°; выход 63% от теоретического.

Найдено %: С 63,30. Н 9,25.  
 $C_8H_{10}O_2$ . Вычислено %: С 63,15; Н 8,77.

**бис-(2-Хлорэтил)бутираль** получали по методике, описанной для синтеза бис-(2-хлорэтил)этилаля. Из 80 г этиленхлоргидрина, 15 г хлористого кальция и 36 г масляного альдегида получено 50 г вещества с т. кип. 118°/10 мм, выход 46% от теоретического.  $d_4^{20}$  1,1174;  $n_D^{20}$  1,422;  $MR_D$  52,00; вычислено для  $C_8H_{16}O_2Cl_2$ ;  $MR_D$  52,17.

Найдено %: С 44,65. Н 7,44.  
 $C_8H_{16}O_2Cl_2$ . Вычислено %: С 44,88, Н 7,76.

**Дивинилбутираль** получали так же, как дивинилэтапаль. Из 36 г бис-(2-хлорэтил)бутираля и 57 г порошкообразного едкого кали получено 9,6 г вещества с т. кип. 142°; выход 40% от теоретического.

Найдено %: С 66,93, Н 10,20.  
C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 67,60; Н 9,98.

**Полимеризация.** Полимеризацию проводили в стеклянных запаянных ампулах с двумя отводами объемом 3—5 мл. Перед запаиванием из реакционного пространства удаляли воздух путем пропускания тока очищенного азота. Полимеризацию под влиянием ультрафиолетового света проводили в ампулах из стекла «Пирекс»; в качестве источника света служила лампа ПРК-2. Для изучения полимеризации использовали область  $\lambda \approx 3000$  Å. Степень превращения определяли осаждением полимера из реакционной смеси метиловым спиртом, с последующим растворением поливинилформала в муравьиной кислоте и осаждением в воду; в случае поливинилэтилаля в качестве растворителя применяли диоксан, а осадителем служил метиловый спирт.

Вязкость растворов полимеров определяли в вискозиметре Оствальда; содержание двойных связей определяли бромид-броматным способом.

В табл. 4 приведены результаты полимеризации дивинилформала при 60° и при концентрации перекиси бензоила, равной 0,5%.

Таблица 4  
Полимеризация дивинилформала

Продолжительность, часы	Конверсия, %	Скорость полимеризации, %/мин.	$k \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	$\lg \left(1 - \frac{x}{a}\right)$
24	6,2	0,00430	0,761	1,9722
48	12,5	0,00437	0,773	1,9420
72	18,4	0,00410	0,785	1,9117
120	22,0	0,00305	—	1,8921
144	22,8	—	—	—

### Выводы

1. Изучена полимеризация дивинилацеталей в массе под влиянием радикальных инициаторов. Установлены условия, приводящие к получению линейных полимеров, имеющих, в основном, циклическое строение.

2. Получены методом циклической полимеризации неописанные ранее полимеры дивинилэтилаля и дивинилбутираля.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17 III 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. K rawshaw, G. B. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5464, 1958.
2. I. F. Jones, J. Polymer Sci., 33, 513, 1958.
3. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 81, 984, 1959.
4. D. D. Coffman, Пат. США, 2374078, 1945.
5. W. E. Hanford, Пат. США, 2396785, 1946.
6. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Ж. общ. химии, 30, 697, 1960.

### POLYMERIZATION OF DIVINYLACETALS

I. A. Arbuzova, K. Sultanov

### Summary

The polymerization of divinylacetals has been investigated. The divinyl compounds were obtained by removal of hydrogen chloride from bis-(2-chloroethyl)acetals prepared by interaction of ethylene chlorohydrin with aldehydes in the presence of calcium chloride.

The conditions were established for bulk polymerization in the presence of radical initiators, leading to the synthesis of linear polymers, in general of a cyclic structure. New linear polymers, of divinylethylal and divinylbutyral have been obtained. These are amorphous powders, soluble in organic solvents.

Polymerization in solution induced by ionic catalysts led to the formation of insoluble tri-dimensional polymers.