

СИНТЕЗ И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СЛОЖНОГО
ВИНИЛОВОГО ЭФИРА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ*Д. Харди, В. Шпигел¹, К. Нимраи*

Германн и Генел [1] полагали, что им удалось синтезировать сложный виниловый эфир салициловой кислоты путем переэтерификации винилацетата салициловой кислотой. Продукт, полученный с выходом 53%, имел т. пл. 33°, что является весьма высокой величиной. Известно, что температура плавления сложных виниловых эфиров всегда ниже точки плавления метилового эфира той же кислоты; метиловый эфир салициловой кислоты плавится при —8°. Более основательно исследуя эту аномалию, Моури и его сотрудники [2] химическими и физическими методами убедительно доказали, что соединение, которое Германн и Генел считали сложным виниловым эфиром салициловой кислоты, является 2-метил-4-кето-1,3-бензодиоксаном, образующимся путем внутримолекулярной циклизации фенольного гидроксила и винильной группы. Таким образом был найден общий метод получения замещенных производных 4-кето-1,3-бензодиоксана. Гопфф и Люсси [3], изучая синтез виниловых эфиров ароматических кислот, также подтвердили наблюдения Моури и его сотрудников, и им также не удалось синтезировать сложный виниловый эфир салициловой кислоты ни путем переэтерификации, ни путем синтеза.

Все эти исследователи проводили реакцию переэтерификации кипячением реакционной смеси в течение 36 час. По нашему мнению, этим и можно объяснить, что в результате 36-часового кипячения в сернокислой-рутноацетатной среде образуется циклический продукт вместо винилсалицилата. Сократив время реакции до 3,5 час. и одновременно снизив температуру до 73—82°, мы смогли выделить сложный виниловый эфир салициловой кислоты из реакционной смеси. Химические свойства и физические константы полученного таким образом винилсалицилата отличаются от соответствующих данных 2-метил-4-кето-1,3-бензодиоксана.

Приводим сравнительные данные свойств винилсалицилата и 2-метил-4-кето-1,3-бензодиоксана:

	Винилсалицилат	2-Метил-4-кето-1,3-бензодиоксан
Температура кипения, °С/мм . . .	125/3	97/1
» плавления, °С . . .	Не замерзает в смеси ацетона с сухим льдом	33
Обесцвечивание бромной водой . . .	+	—
Полимеризация	+	—

Структура винилсалицилата также была доказана спектроскопическим путем. На рис. 1 показан спектр данного вещества. Наличие поглощения у 3230 см⁻¹ указывает на свободную OH-группу, образующую водородную связь. Линии 3000, 1775 и 1649 см⁻¹ доказывают присутствие виниль-

¹ Часть дипломной работы, запущенной в апреле 1956 г. на кафедре Технологии пластмасс и каучуков Будапештского политехнического института.

ной группы. Линии 1700 и 1680 см^{-1} указывают на существование внутри- и межмолекулярного водородного моста между группами CO и OH. (Надо отметить, что линия 1373 см^{-1} характерна для CH_3 -группы и, по всей вероятности, обусловлена несовершенством метода разделения продуктов. Исследуемая фракция содержала небольшое количество циклического продукта в виде загрязнения.)

Винилсалицилат является интересным мономером с многих точек зрения. С одной стороны, поливинилсалицилат может оказаться интерес-

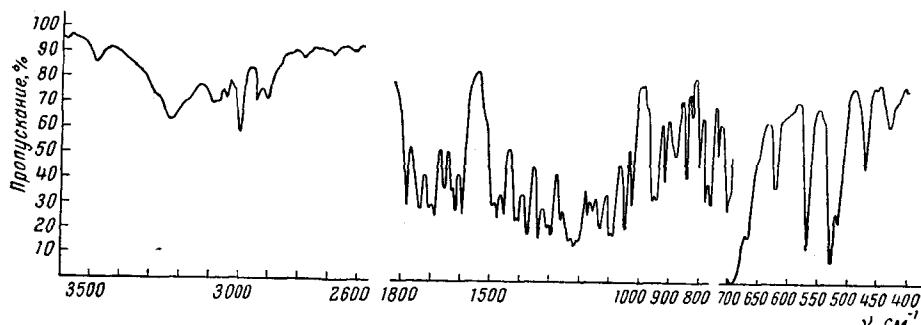


Рис. 1. Спектр винилсалицилата

ным продуктом из-за наличия OH-группы, способной к дальнейшим полимераналогичным превращениям. С другой стороны, присутствие в мономере группы, обладающей подвижным водородом, может отразиться на механизме полимеризации усилением реакции переноса цепи с молекулой мономера.

Экспериментальная часть

Сложный виниловый эфир салициловой кислоты. 250 г салициловой кислоты (1,81 моля), 5,42 г уксуснокислой ртути и 0,1 г уксуснокислой меди растворяли в смеси 470 г свежеперегнанного винилацетата и 0,83 г конц. серной кислоты. Смесь кипятили с обратным холодильником на водяной бане в течение 3,5 час.; за это время температура смеси поднялась с 73 до 82°. После охлаждения смеси добавили 1,52 г уксуснокислого натрия. Смесь фракционировали в вакууме на следующие фракции: 1-я фракция, т. кип. 35—94°/2 мм; 2-я фракция, т. кип. 94—120°/2 мм; 3-я фракция, т. кип. 121—135°/2 мм.

Вторую фракцию охлаждали смесью ацетона с сухим льдом. В случае выпадения кристаллического продукта последний отфильтровывали, а жидкую часть повторно перегоняли. Винилсалицилат перегонялся при 125°/3 мм; выход 31 г или 10,4% от теоретического. Найдено, %: C 65,85; H 4,98. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$. Вычислено, %: C 65,90; H 4,88.

Молекулярный вес, определенный криоскопическим путем в бензole равен 176, вычисленный — 164. n_D^{20} 1,5380, d_2^{20} 1,1939; найдено $M_R D$ 42,96; вычислено $M_R D$ 42,87.

Полимеризация винилсалицилата. Перед полимеризацией мономер дважды перегоняли в вакууме, причем вторично перегонку проводили уже из полимеризующегося мономера. В качестве инициатора применяли динитрил азоизомасляной кислоты, трижды перекристаллизованный из смеси хлороформа и эфира.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически в ампулах-дилатометрах емкостью 10 мл. Смеси для экспериментов трижды замораживали, вакуумировали и затем продували чистым азотом. После 10%-ного превращения в полимер ампулы быстро охлаждали и вскрывали. Содержимое ампул разбавляли ацетоном и выливали в воду. Осажденный чистый полимер сушили в вакууме.

Таблица 1
Полимеризация винилсалицилата

№ опыта	Температура, °С	Концентрация винилсалицилата, моль л⁻¹	Концентрация дипиридомасляной кислоты, моль л⁻¹	$v_p \cdot 10^4$, моль л⁻¹·сек⁻¹	[η]	Мол. вес поливинилового спирта	Мол. вес поливинилсалицилата	P	$\frac{1}{P}$
202	70	6,97	0,00780	1,136	0,128	4 859	18 105	110	0,00909
282	70	6,97	0,01325	2,721	0,109	3 930	14 645	89	0,0112
218	70	6,97	0,02585	3,248	0,0948	3 266	12 168	74	0,0135
273	70	6,97	0,1150	9,203	0,0770	2 483	9 251	56	0,0178
3/1	55	7,27	0,2175	4,420					
3/2	65	7,00	0,2100	18,500					
3/3	75	6,94	0,2080	57,600					

С целью определения молекулярного веса полимер омыляли [4] раствором NaOH в метаноле до поливинилового спирта, молекулярный вес которого определяли в водном растворе при 25° вискозиметрическим путем с использованием уравнения [5]. Результаты экспериментов приведены в табл. 1 и на рис. 2—6.

Обсуждение результатов

На рис. 2 показана кинетика полимеризации винилсалицилата при 70° и разных концентрациях инициатора (соответствующие данные приведены в табл. 1). В пределах ошибки эксперимента скорость полимери-

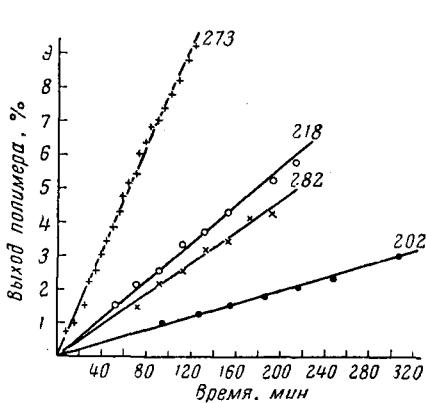


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика полимеризации винилсалицилата при 70° при разных концентрациях инициатора

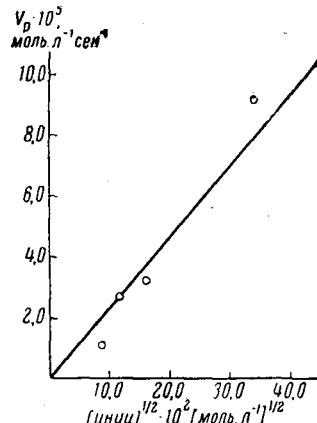


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации винилсалицилата от концентрации инициатора

зации линейно зависит от квадратного корня концентрации инициатора, как это видно из рис. 3.

Зависимость обратной величины степени полимеризации полимеров, полученных в этой серии опытов, от брутто-скорости полимеризации изображена на рис. 4. Отрезок, отсекаемый прямой на ординате, дает величину константы переноса цепи молекулой мономера. Эта величина, как и ожидалось, оказалась весьма высокой и равной $C_M = 8,0 \cdot 10^{-3}$, т. е.

почти в 10 раз больше величины, полученной при полимеризации винилбензоата, не содержащего OH-группы, и почти в 50 раз больше соответствующей величины для винилацетата (см. табл. 2). По всей вероят-

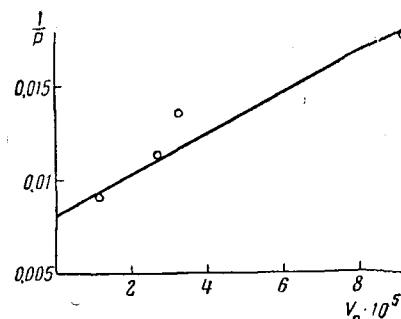
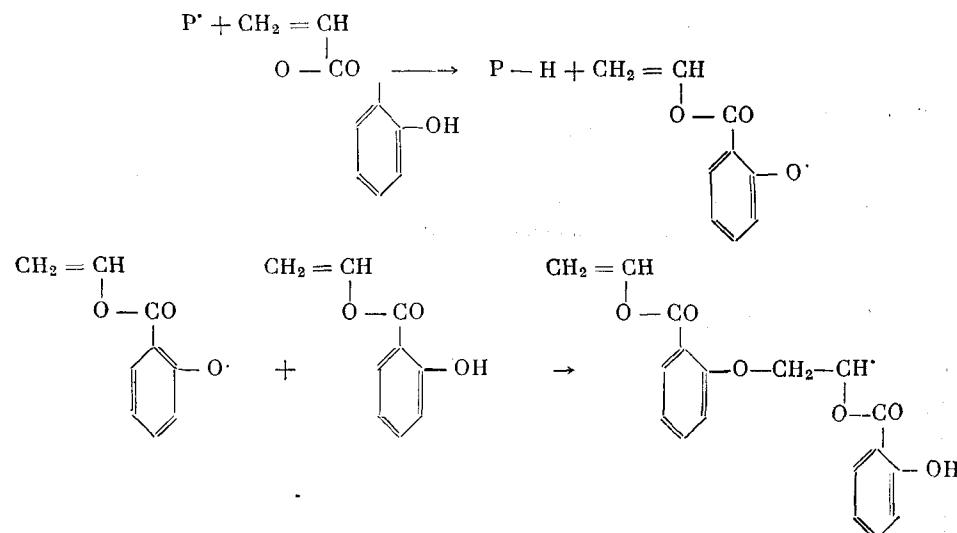


Рис. 4. Зависимость обратной величины степени полимеризации полимеров, полученных при разных концентрациях инициатора, от брутто-скорости полимеризации при 70°

ности подвижный водород OH-группы, образующий водородную связь с группой CO, отрывается в реакции переноса цепи молекулой мономера:



В пользу этого говорит также тот факт, что, например, при полимеризации винилацетата салициловая кислота как переносчик цепи почти на два порядка активнее, чем прочие карбоновые кислоты [9].

Таблица 2
Сравнение констант переноса цепи молекулой мономера у разных мономеров

Мономер	Температура, °C	$C_M \cdot 10^3$	Литературная ссылка
Винилсалацилат	70	8,0	
Винилбензоат	79,6	0,7	[6]
Винилацетат	60	0,15	[7]
Винилшеларгонат	60	1,5	[7]
Винилстеарат	60	2,3	[7]
Стирол	60	0,06	[8]

На рис. 5 показана кинетика полимеризации винилсалацилата при одинаковых концентрациях инициатора при 55, 65 и 75°. На рис. 6 показана зависимость брутто-скорости полимеризации от обратной величины

абсолютной температуры реакции. Рассчитанная из наклона прямой брутто-энергия активации полимеризации равна 27,7 ккал/моль, что является весьма высокой величиной. Известно, что энергия активации полимеризации стирола, инициированной перекисью бензоила, равна 21,3 ккал/моль [10], а в случае полимеризации винилацетата, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты, эта величина составляет 19,6 ккал/моль [11].

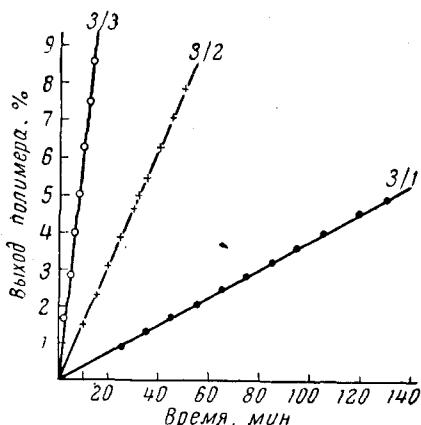


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика полимеризации винилсалицилата при постоянной концентрации инициатора

Цифры у кривых отвечают номерам опытов в табл. 1

Рис. 6. Зависимость брутто-скорости полимеризации винилсалицилата от $1/T$

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Д. Варшани и Ш. Голли за помощь, оказанную в получении и оценке спектра винилсалицилата.

Выводы

- Синтезирован сложный виниловый эфир салициловой кислоты путем переэтерификации винилацетата салициловой кислотой.
- Изучена кинетика полимеризации винилсалицилата, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты и определена величина константы переноса цепи молекулой мономера ($C_m = 8,0 \cdot 10^{-3}$ при 70°), а также брутто-энергия активации полимеризационного процесса $E = 27,7$ ккал/моль).

Исследовательский институт
органической и пластмассовой
промышленности
Будапешт

Поступила в редакцию
14 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

- W. O. Негманн, W. Найнель, Пат. США 2245131, 1941; Chem. Abstr., 35, 5908, 1941.
- D. T. Mowry, W. H. Yanko, E. L. Ringwald, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2358, 1947.
- H. Hopff, H. Lüssi, Makromolek. Chem., 18/19, 227, 1956.
- W. H. McDowell, W. V. Kenyon, J. Amer. Chem. Soc., 62, 415, 1940.
- P. J. Flory, J. Polymer Sci., 3, 880, 1948.
- S. Banerjee, M. S. Muthana, J. Polymer Sci., 37, 469, 1959.

-
7. C. F. Thompson, W. S. Port, L. P. Witnauer, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2552, 1959.
 8. F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1691, 1951.
 9. A. A. Vansheidt, Gy. Hardy, Acta Chimica A. Sc. H., 20, 381, 1959.
 10. A. Tobolsky, B. Baysal, J. Polymer Sci., 11, 471, 1953.
 11. W. Bengough, H. Melville, Proc. Roy. Soc., 230, 429, 1955.
-

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION KINETICS OF VINYL SALYCILATE

D. Hardy, V. Spiegel, K. Nytrai

S u m m a r y

Vinyl salicylate has been synthetized by transesterification of vinyl acetate with salicylic acid. The kinetics of the azo-bis-isobutyronitrile initiated polymerization of vinyl salicylate have been investigated and the chain transfer constant of the monomer molecule ($C_M = 8.0 \cdot 10^{-3}$ at 70°) and over-all activation energy of the polymerization reaction ($E = 27.7$ kcal/mole) have been calculated.
