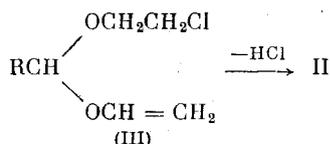


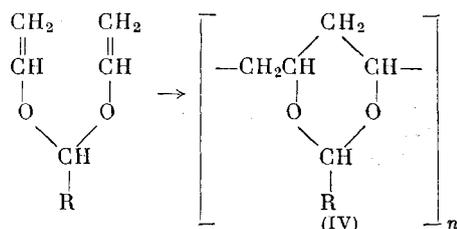


следние при нагревании со щелочью легко отщепляют хлористый водород, образуя дивинилацеталь (II).

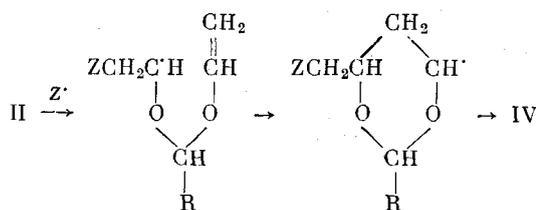


Строение полученных дивинилацеталей доказано реакциями гидрирования и гидролиза. Как и следовало ожидать, при их гидрировании в присутствии Pt-катализатора поглощается 2 моля водорода с образованием диэтилацеталей. Гидролиз 1 моля дивинилацетала при помощи разбавленной серной кислоты приводит к образованию 2 молей ацетальдегида и 1 моля исходного альдегида. Дивинилацетали представляют собой бесцветные подвижные жидкости, обладающие эфирным запахом. Они перегоняются при атмосферном давлении и в вакууме без разложения и без заметной полимеризации.

Дивинилацетали как соединения с двумя изолированными двойными связями могут полимеризоваться с образованием как линейно-циклических полимеров, так и разветвленно-спитых полимеров. Действительно, изучая полимеризацию дивинилацеталей в присутствии инициаторов радикальной или катализаторов ионной полимеризации, мы получили как циклический растворимый полимер, так и трехмерный нерастворимый полимер. Полимеризация дивинилацеталей в массе в присутствии катализаторов ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) протекает быстро с образованием трехмерного полимера, который нерастворим в обычных органических растворителях. Полимеризация дивинилацеталей в присутствии инициаторов радикальной полимеризации направлена исключительно в сторону циклической полимеризации с образованием ацетальных производных поливинилового спирта, т. е. поливинилацеталей (IV)

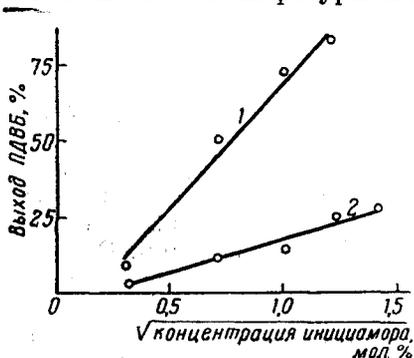


Механизм активации исходных мономеров дивинилацеталей можно представить следующим образом: присоединение инициатора по одной винильной группе с образованием неопределенного радикала, который стабилизируется путем внутримолекулярной циклизации, превращаясь в циклический радикал; таким образом, рост цепи происходит в результате чередующихся меж- и внутримолекулярных реакций:



Исследованы оптимальные условия циклической полимеризации дивинилацеталей в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азотомасляной кислоты (ДАК). На примере ДВБ изучено влияние концентрации инициаторов на выход полимера. При этом найдено, что скорость

реакции циклической полимеризации, аналогично винильной радикальной полимеризации, пропорциональна корню квадратному из концентрации инициаторов (рис. 1). Изучена также зависимость выхода полидивинилбутирала (ПДВБ) от температуры полимеризации. Найдено, что в присутствии 1 мол. % ДАК при 80° выход полимера достигает 82%, после чего с повышением температуры падает, тогда как в присутствии ПБ выход ПДВБ с повышением температуры медленно возрастает (рис. 2).



ПДВБ с повышением температуры медленно возрастает (рис. 2).

Для выяснения влияния продолжительности полимеризации ДВФ, ДВЭ

Рис. 1. Зависимость выхода ПДВБ от концентрации инициаторов при 80°. Продолжительность полимеризации 40 час.:

1 — динитрил азоназоемасляной кислоты; 2 — перекись бензоила

и ДВБ на выход полимера проведена серия опытов, в которых температура была равна 80°, а концентрация инициаторов 1 мол. % от мономеров (рис. 3). Как видно из этого рисунка, выход полидивинилацеталей возрастает с увеличением продолжительности полимеризации, причем повышение выхода имеет место в течение первых 5 час., после чего выход остается практически постоянным.

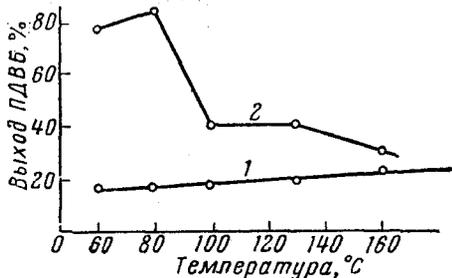


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода ПДВБ от температуры полимеризации. Концентрация инициаторов 1 мол. %, продолжительность полимеризации 40 час.:

1 — перекись бензоила; 2 — динитрил азоназоемасляной кислоты

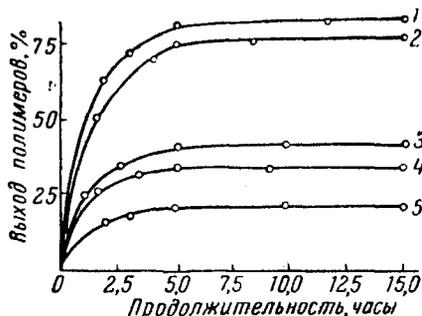


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода полидивинилацеталей от продолжительности полимеризации:

1 — ДВБ, в присутствии ДАК; 2 — ДВЭ, то же; 3 — ДВФ, в присутствии ПБ; 4 — ДВЭ, то же; 5 — ДВБ, то же

Полученные нами полидивинилформаль (ПДВФ) и полидивинилэтаналь (ПДФЭ) представляют собой белые порошки, а полидивинилбутираль (ПДВБ) является каучукоподобной массой. Они легко растворимы в большинстве органических растворителей (ароматические углеводороды, хлорсодержащие растворители и т. д.), но плохо или совсем нерастворимы в низших спиртах. Степень ацеталирования в полидивинилацеталах в отличие от промышленных поливинилацеталей достигает 100% (см. таблицу).

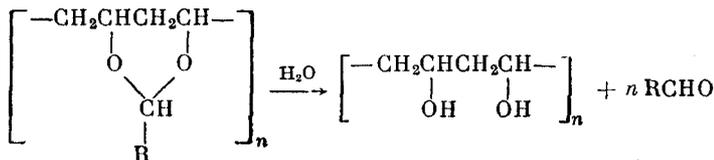
Нами изучались также химические свойства полидивинилацеталей с целью определения их структуры. Полидивинилацеталей практически не способны к реакциям гидрирования и к присоединению брома, что указывает на отсутствие двойных связей в полимере.

Строение продуктов циклической полимеризации дивинилацеталей

## Анализ полидивинилацеталей

Полимер	Содержание дивинилацетальных звеньев в полимере, %	С. %		Н. %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено
Полидивинилформаль	99,3	60,17	60,05	8,08	8,06
	99,4	60,20		7,98	
Полидивинилэтаналь	99,4	63,10	63,13	8,34	8,83
	99,1	63,42		8,59	
Полидивинилбутираль	99,6	67,70	67,57	9,76	9,92
	99,8	67,82		9,75	
Промышленный серийный поливинилбутираль	76,5	—	—	—	—
	76,2				

окончательно было доказано гидролизом при помощи водно-спиртового раствора солянокислого гидроксилamina. Как и следовало ожидать, эта реакция с количественным выходом приводит к образованию поливинилового спирта.



Полученный поливиниловый спирт при ацетилировании уксусным ангидридом превращается в поливинилацетат, а при ацеталировании али-

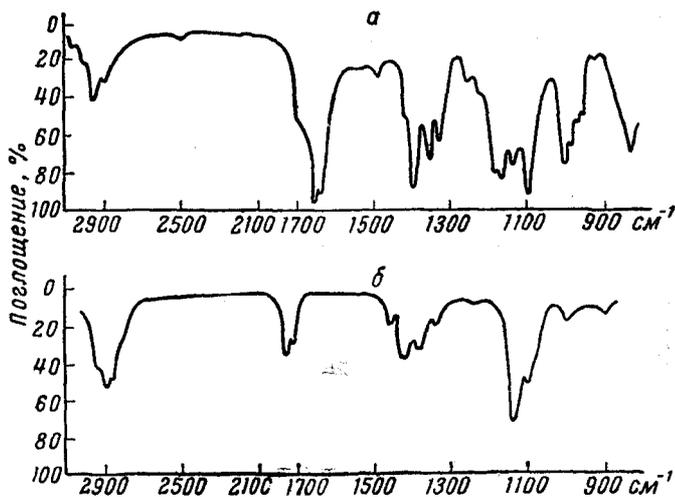


Рис. 4. ИК-спектр поглощения  
а — ДВЭ; б — ПДВЭ

фатическими альдегидами образуются технические поливинилацетали, содержащие свободные ОН-группы. Наличие шестичленных 1,3-диоксановых звеньев в полидивинилацеталах подтверждается β-гликолевой структурой полученного поливинилового спирта, что в свою очередь показано окислением его по известной методике [6] в щавелевую кислоту. Структура полученных полидивинилацеталей было подтверждено также данными

спектрального анализа. В ИК-спектрах<sup>1</sup> поглощения мономера ДВЭ имеется интенсивная полоса, характерная для валентного колебания двойной связи (винильной группы) с частотой 1630—1640  $\text{см}^{-1}$ , тогда как у полимера ПДВЭ эта частота двойной связи отсутствует (рис. 4). Как видно из рис. 5, в спектрах поглощения в области двойной связи ПДВФ и ПДВБ ненасыщенности также практически не обнаружено. Температура стеклования ПДВФ, ПДВЭ и ПДВБ, найденная экстраполированием прямо-

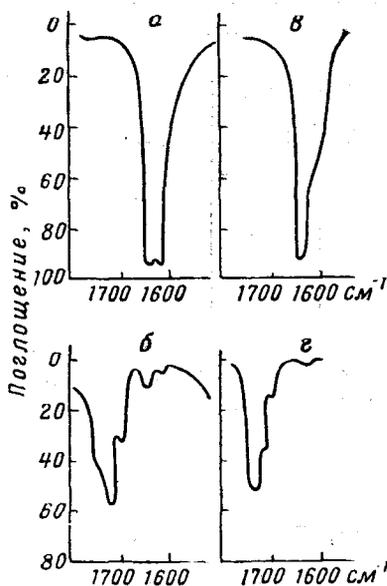


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектр поглощения в области валентного колебания двойной связи:

а — ДВФ; б — ПДВФ; в — ДВБ; г — ПДВБ

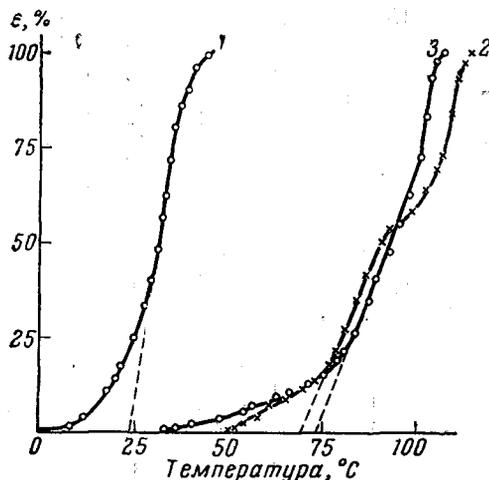


Рис. 6

Рис. 6. Термомеханические свойства полидивинилацеталей:

1 — ПДВБ 2 — ПДВЭ; 3 — ПДВФ

линейной части термомеханической кривой (при нагрузке 0,8  $\text{кг}/\text{см}^2$ ) на ось абсцисс, равна 74°, 69° и 24° соответственно (рис. 6). Так же как и в случае промышленных поливинилацеталей, температура стеклования с увеличением альдегидного радикала понижается.

Молекулярный вес полидивинилэтанала был найден равным  $\sim 10\,000$  (эбулиоскопически в бензоле), что совпадает с данными вискозиметрического определения степени полимеризации поливинилового спирта, полученного гидролизом полидивинилацеталей. Характеристическая вязкость полученных трех полидивинилацеталей в бензоле колеблется от 0,10 до 0,15 (20°). Интересно отметить, что полидивинилацеталей, полученные при одновременном иницировании ДАК и ультрафиолетовым светом (лампа СВДШ-250), имеют более высокую характеристическую вязкость.

### Экспериментальная часть

**β, β'-Дихлордиэтилформаль.** В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, к которому присоединен водоотделитель Дина и Старка, помещают 161 г безводного этиленхлоргидрина, содержащего 3 г хлористого водорода, 35 г параформа и 250 мл бензола. Реакционную смесь нагревают на металлической бане при 100—110° до прекращения выделения воды. Всего собрано 17,9 мл воды вместо 18 мл, требуемых по расчету. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме. Получают 164 г (выход 94,8% от теоретического) дихлорформала (I, R=H) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 94—96°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4550. По литературным данным т. кип. 218—219°,  $d_4^{20}$  1,2406 [7].

<sup>1</sup> ИК-спектры сняты А. В. Мушегяном, которому авторы приносят свою глубокую благодарность.

**Дивинилформаль.** В трехгорлый медный реактор, снабженный медной мешалкой, капельной воронкой и дефлегматором, который соединен с прямым холодильником, помещают 85 г гранулированного едкого кали. Реактор нагревают на металлической бане при 180—220°, после чего при энергичном перемешивании по каплям в течение 6 час. вводят 53,3 г  $\beta$ ,  $\beta'$ -дихлордиэтилформала таким образом, чтобы температура в парах была равна 70—85°. Продукт реакции отгонялся с водой, образующейся в результате взаимодействия HCl с KOH при дегидрохлорировании дихлордиэтилформала. Под конец реакции через реакционную смесь продувают сухой воздух для полного выделения продуктов дегидрохлорирования. Отгон насыщают поташом, экстрагируют эфиром и эфирную вытяжку сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют при атмосферном давлении. Получают 12,6 г (выход 41% от теоретического) дивинилформала (II, R=H) в виде бесцветной подвижной жидкости, обладающей эфирным запахом, с т. кип. 87—89°/680 мм  $n_D^{20}$  1,4215,  $d_4^{20}$  0,9077.

Найдено %: C 60,40; 60,27; H 8,40; 8,21;  $MR_D$  27,96  
 $C_5H_8O_2$ . Вычислено %: C 60,05; H 8,06;  $MR_D$  27,64

Кроме того, в этом опыте получено 4,0 г (выход 9,6% от теоретического)  $\beta$ -хлорэтилвинилформала (III, R=H) с т. кип. 149—151°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4385,  $d_4^{20}$  1,0903.

Найдено %: Cl 25,87;  $MR_D$  32,90  
 $C_5H_8O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 25,99;  $MR_D$  32,97

$\beta$ ,  $\beta'$ -Дихлордиэтилэтаналь. а) Из паральдегида. Опыт проводят аналогично синтезу дихлорформала (I, R=H). Из 900 г этиленхлоргидрина, содержащего 10 г хлористого водорода, 216 г паральдегида и 700 мл бензола получают 570 г (выход 62% от теоретического) дихлорэтаналя (I, R = CH<sub>3</sub>) с т. кип. 100—102°/10,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4535. По литературным данным т. кип. 116,5—117°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4529 [8].

б) Из ацетальдегида. К 161 г этиленхлоргидрина, содержащего 5 г хлористого водорода, добавляют 75 г охлажденного уксусного альдегида. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 3 дня, после чего обрабатывают безводным поташом и разгоняют в вакууме. Получают 60 г (выход 35% от теоретического) дихлорэтаналя (I, R = CH<sub>3</sub>) с т. кип. 100—101°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4530.

в) Из ацетилен. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и трубкой для пропускания ацетилена, помещают 40,2 г сухого этиленхлоргидрина, 2 г сернистой ртути и 1 г трихлоруксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают на водяной бане при 60—90° и в течение 5 час. пропускают сухой ацетилен. Продукт реакции обрабатывают поташом, экстрагируют эфиром и разгоняют в вакууме. Получают 11,7 г (выход 25% от теоретического) дихлорэтаналя (I, R = CH<sub>3</sub>) с т. кип. 99—102°/10 мм  $n_D^{20}$  1,4530.

**Дивинилэтаналь.** Опыт проводят аналогично синтезу дивинилформала. К 400 г едкого кали при 200° и интенсивном перемешивании по каплям в течение 12 час. добавляют 284 г дихлорэтаналя (I, R = CH<sub>3</sub>) таким образом, чтобы температура в парах была равна 75—90°. При разгонке продукта получают 87 г (выход 52% от теоретического) дивинилэтаналя с т. кип. 100—102°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4180,  $d_4^{20}$  0,8960.

Найдено %: C 63,06; 63,41; H 9,06; 8,81;  $MR_D$  32,09  
 $C_6H_{10}O_{23}$ . Вычислено %: C 63,15; H 8,83;  $MR_D$  32,26

Кроме того, в этом опыте получено 38 г (выход 17,2% от теоретического) винил- $\beta$ -хлорэтилэтаналя (III, R = CH<sub>3</sub>) с т. кип. 55—56°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4365,  $d_4^{20}$  1,0470.

Найдено %: C 47,53; H 7,60; Cl 22,98;  $MR_D$  37,65  
 $C_6H_{11}O_2Cl$ . Вычислено %: C 47,18; H 7,36; Cl 23,54;  $MR_D$  37,59

$\beta$ ,  $\beta'$ -Дихлордиэтилбутираль. Получают по той же методике, как и дихлорформаль (I, R = H). Из 161 г безводного этиленхлоргидрина, содержащего 3 г хлористого водорода, 90 г масляного альдегида и 250 мл бензола получают 180 г (выход 85% от теоретического) дихлорбутираля (I, R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) с т. кип. 84—85°/3 мм, 120—122°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4525,  $d_4^{20}$  1,1183.

Найдено %: C 44,90; H 8,00; Cl 53,26;  $MR_D$  51,94  
 $C_8H_{16}O_2Cl_2$ . Вычислено %: C 44,65; H 7,89; Cl 53,00;  $MR_D$  52,16

**Дивинилбутираль.** Опыт проведен аналогично синтезу дивинилформала. К 84 г едкого кали при 200—220° по каплям в течение 5 час прибавляют 107,6 г дихлорбути-

раля (I, R =  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) таким образом, чтобы температура в парах была равна 85—95°. Получают 46,2 г (выход 65% от теоретического) дивинилбутирала с т. кип. 44—45°/13 мм, 138—139°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4250,  $d_4^{20}$  0,870.

Найдено %: С 67,79; 67,81; Н 10,15; 10,30;  $MR_D$  41,75  
 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 67,57; Н 9,92;  $MR_D$  41,50

В этом опыте получено также 14,8 г (выход 16,5% от теоретического) винил-β-хлорэтилбутирала (III, R =  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) с т. кип. 80—82°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4110,  $d_4^{20}$  1,0020.

Найдено %: С 53,40; Н 8,70; Cl 20,35;  $MR_D$  47,04  
 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 53,76; Н 8,45; Cl 19,84;  $MR_D$  46,83

Полученный винил-β-хлорэтилбутираль при нагревании с едким кали сравнительно легко отщепляет HCl, образуя дивинилбутираль.

**Гидрирование дивинилбутирала.** Раствор 1,4 г вещества в 10 мл спирта гидрировали в присутствии Pt-катализатора. Поглотилось теоретическое количество водорода, требуемое на две двойные связи. Катализатор отфильтровывали и фильтрат разгоняли при атмосферном давлении. Получено 1,2 г диэтилбутирала с т. кип. 141—143°,  $n_D^{20}$  1,3965. По литературным данным, т. кип. 143—145°,  $n_D^{20}$  1,3958 [9].

**Гидролиз дивинилбутирала.** В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, дефлегматором высотой 40 см, прямым холодильником, к которому присоединен приемник, тщательно охлаждаемый смесью льда и соли, помещали 15 мл 2%-ной серной кислоты и 4,3 г дивинилбутирала. Реакционную смесь энергично перемешивали при 50—75° в течение часа. Собрано 2,4 г (выход 90% от теоретического) ацетальдегида с т. кип. 20—22°, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при 145—147° и не дал депрессии с известным образцом. К водному раствору продуктов гидролиза было добавлено 6 г 2,4-динитрофенилгидразина, растворенного в смеси 15 мл спирта и 10 мл 50%-ной серной кислоты. Выпавший осадок перекристаллизовывали из спирта. Получено 5,2 г 2,4-динитрофенилгидразона масляного альдегида с т. пл. 125—126°, проба смещения которого с заведомым образцом не дала депрессии.

**Полимеризация дивинилацеталей.** Во всех случаях полимеризацию проводили в блоке, в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения в ампулу свежеперегнанного мономера и инициатора ампулу охлаждали, продували чистым азотом и откачивали в вакууме. Запаянную ампулу нагревали в термостате с точной регуляторной температуры ( $\pm 0,5^\circ$ ) и при хорошем перемешивании жидкости. После окончания полимеризации ампулу быстро охлаждали и вскрывали. Полимер от непрореагировавшего мономера освобождали перегонкой с водяным паром и пересаживанием из бензольного раствора спиртом. Полученный полимер сушили в вакууме (10—12 мм) и при 54° до постоянного веса.

Содержание ацетальных групп в полидивинилацеталах определяли методом гидролитического окислорования. Для контроля параллельно проводили анализ промышленного серийного поливинилбутирала. Результаты этих анализов и данные элементарного анализа приведены в таблице.

**Гидролиз полидивинилатанала.** Смесь 4 г ПДВЭ, 80 мл спирта и раствора 2,44 г солянокислого гидроксиламина в 4 мл воды кипятили на водяной бане. Через час из гомогенного раствора выпал поливиниловый спирт в виде мелких хлопьев. Реакционную смесь центрифугировали, осадок растворяли в воде и пересаживали метанолом. Продукт отделяли и сушили в вакууме (11 мм) при 45° до постоянного веса. Получено 1,45 г (выход 96,5% от теоретического) поливинилового спирта в виде белого порошка, легко растворимого в воде и горячем глицерине. Содержание ацетальных групп в полимере составляло 1,5%. Молекулярный вес, вычисленный вискозиметрическим методом ( $\eta = 0,166$ ), равен 4530.

**Гидролиз полидивинилбутирала.** К раствору 2 г ПДВБ в 60 г диоксана был добавлен раствор 1 г солянокислого гидроксиламина в 20 г 90%-ного спирта. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 2 час. Продукт выделяли аналогично предыдущему. Получено 0,8 г поливинилового спирта.

Найдено %: С 54,10; Н 9,62  
 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ . Вычислено %: С 54,54; Н 9,09

**Ацеталирование поливинилового спирта.** а) В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещали 0,65 г масляного альдегида и 8 г 5%-ного раствора синтезированного поливинилового спирта, содержащего одну каплю соляной кислоты. Реакционную смесь медленно (в течение 6 час.) нагревали до 55°. Выделившийся полимер промывали теплой водой и высушивали в вакууме (10 мм) при 54° до постоянного веса. Температура размягчения полученного поливинилбутирала 109—130° (в капилляре). Количество дивинилбутиральных звеньев в полимере определяли окисным методом и оно составляло 62,7%. б) Ацеталирование поли-

винилового спирта паральдегидом проведено аналогично предыдущему. Полученный поливинилэтаналь имеет температуру размягчения 105—140° (в капилляре) и содержит 33,4% этанальных групп, что соответствует 63,04% дивинилэтанальных звеньев.

**Ацелирование поливинилового спирта.** Смесь 1 г поливинилового спирта, полученного гидролизом полидивинилацетата, 8 г уксусного ангидрида и 1 г безводного ацетата натрия медленно (в течение 1 часа) нагревали до кипения. Полученный гомогенный раствор выливали в теплую воду, отделяли продукт реакции, растворяли в спирте и вновь осаждали водой. Полученный поливинилацетат (1,25 г) сушили в вакууме (12 мм) при 54° до постоянного веса. Количество ацетатных групп, найденное щелочным омылением, составляет 66,4%, что соответствует 96,7% винилацетатных звеньев.

**Окисление поливинилового спирта.** Раствор 0,7 г синтезированного поливинилового спирта в 120 мл 20%-ной азотной кислоты упаривали досуха на кипящей водяной бане и остаток тщательно экстрагировали эфиром. После отгонки эфира продукт перекристаллизовывали из воды и определяли температуру плавления, которая равна 101—103°. Смешанная проба с щавелевой кислотой депрессии не дала.

### Выводы

1. Синтезированы дивинилформаль, дивинилэтаналь и дивинилбутираль путем ацеталирования соответствующих альдегидов этиленхлоргидрином и последующим дегидрохлорированием  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилацетатов.

2. Показано, что две винильные группы дивинилацетатов в присутствии инициаторов радикальной полимеризации реагируют по типу «голова к хвосту» с образованием циклических 1,3-диоксановых звеньев, межмолекулярным нарастанием которых получают ацетальные производные поливинилового спирта (поливинилацетали).

3. Изучены оптимальные условия циклической полимеризации дивинилацетатов и свойства полученных полидивинилацетатов.

Институт органической химии  
АН Армянской ССР

Поступила в редакцию  
12 VII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. V. Butler, R. J. Angelo, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3128, 1957.
2. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5774, 1957; C. S. Marvel, J. K. Stille, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1740, 1958.
3. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Авт. свид. СССР, 126264, 1959; С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Ж. общ. химии, 30, 697, 1960.
4. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян. Высокомолек. соед., 2, 314, 1960; С. Г. Мацоян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция I, стр. 101.
5. D. D. Coffman, Пат. США 2374078 (1945); Chem. Abstr., 39, 3976, 1945.
6. C. S. Marvel, C. E. Deoon, J. Amer. Chem. Soc., 60, 1045, 1938.
7. L. Henry, Bull. Soc. chim., [3], 13, 592, 1895.
8. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, А. К. Горбань, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 212.
9. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, В. А. Мионов, Ж. общ. химии, 29, 106, 1959.

### STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION. III. SYNTHESIS AND CYCLIC POLYMERIZATION OF ALIPHATIC DIVINYLA CETALS. NEW METHOD OF PREPARATION OF POLYVINYLACETALS

S. G. Matsoyan, M. G. Avetyan, M. G. Voskanyan

#### Summary

Several aliphatic divinylacetals have been synthesized by interaction of aldehydes with ethylene chlorohydrin and dehydrochlorination of the resultant  $\beta, \beta'$ -dichlorodiethylacetals. It has been shown that in the presence of radical initiators divinylacetals polymerize only according to the cyclic mechanism with the formation of acetal derivatives of polyvinyl alcohol, i. e., polyvinylacetals. Optical conditions for the cyclic polymerization process and the properties of the polydivinylacetals have been investigated.