

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

**III. НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ПРОСТЫХ ВИНИЛАРИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

A. B. Калабина, Н. А. Тюкавкина, В. А. Круглова

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что скорость реакции ионной полимеризации винилариловых эфиров существенно зависит от строения мономера. Она возрастает с увеличением числа и объема алкильных заместителей в бензольном ядре виниловых эфиров фенолов.

В настоящей работе нами изучалось поведение винилфенилового, винил-*m*, -ванил-*o*, -ванил-*p*-крезиловых, винил-*p*-трет-бутилфенилового и винилтимолового эфиров в реакциях радикальной полимеризации. Из литературы известно, что виниловые эфиры жирного ряда [2, 3] и отдельные представители винилариловых эфиров [4, 5] в реакциях радикальной полимеризации в присутствии таких инициаторов, как перекись бензоила или динитрил азоизомасляной кислоты, проявляют низкую активность. Так, если винилизопропиленовый эфир в присутствии FeCl_3 дает полимер с молекулярным весом выше 4500 и с выходом 61% [6], то под действием динитрила азоизомасляной кислоты получается полимер с выходом 9—12% и со значительно меньшим молекулярным весом. Такая же картина наблюдается в случае винил- β -нафтилового эфира — высокий выход полимера в ионной полимеризации (79%) и незначительный в радикальной (5—6%) [4]. Существенным обстоятельством является природа свободного радикала, инициирующего реакцию полимеризации или сополимеризации простых виниловых эфиров. Ранее [7] принципиально отрицалась возможность участия их в реакциях полимеризации по свободнорадикальному механизму на основании того, что виниловые эфиры не способны активироваться под влиянием перекисных и гидроперекисных соединений. Однако в последнее время показано [8], что виниловые эфиры способны активно участвовать в реакциях радикальной сополимеризации, инициируемых такими сложными радикалами, как $\text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOH})$ и $\text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$.

В настоящем исследовании нами изучалась реакция радикальной полимеризации на ряде представителей винилариловых эфиров с применением в качестве инициаторов разнообразных возбуждающих факторов. В ходе работы исследуемыми пунктами являлись: температура процесса, продолжительность реакции, количество инициатора и природа его. Наряду с перекисью бензоила и динитрилом азоизомасляной кислоты были опровергнуты трибутилбор и система перекись бензоила—диметиланилин, а также некоторые виды облучений.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методика эксперимента. В реакцию брали свежеперегнанные в токе азота винилариловые эфиры, синтезированные нами по методу Фаворского — Шостаковского, с константами, соответствующими литературным данным [9, 10]. Полимеризацию

Таблица 1

Полимеризация винилариловых эфиров в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты

Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты, вес. %	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, вес. %															
		Винилфениловый эфир			Винил- <i>m</i> -крезиловый эфир			Винил- <i>n</i> -крезиловый эфир			Винил- <i>o</i> -крезиловый эфир			Винилтимоловый эфир		Винил- <i>n</i> -трет-бутилфениловый эфир	
		60°	90°	120°	60°	90°	120°	60°	90°	120°	60°	90°	120°	90°	120°	60°	90°
0,25	25		2,10					1,02									
0,25	50		2,02					1,03									
0,25	100		2,20					1,53									
0,25	150		2,70					1,02									
0,25	200		2,02					1,28									
0,5	25		3,21					3,07									
0,5	50		3,50					2,56									
0,5	100		3,40					2,56									
0,5	150		3,71					3,00									
0,5	200		3,71					2,56									
0,75	25		5,40					4,84									
0,75	50		5,74					4,84									
0,75	100		5,40					4,10									
0,75	150		5,80					4,10									
0,75	200		5,45					4,80									
1,0	25		6,42					7,23									
1,0	50	5,94	6,62	5,50	3,25	7,70	5,00	3,85	7,25	5,00	3,00	6,12	7,32	3,76	6,08	7,86	
1,0	100		6,28					8,02				6,10	7,46	4,38	5,75	7,96	
1,0	150	6,70	6,75	5,50	5,50	8,02	5,00	6,50	7,25	5,00	4,45	6,10	7,40	3,86	5,84	7,94	
1,0	200		6,28					7,20				7,10	7,30	—	—	—	
4,0	25		21,60					19,43				19,40	19,10	19,00	10,64	13,50	19,60
4,0	50	14,88	21,30	18,00	13,70	19,00	15,00	14,00	19,43	16,25	14,00	19,50	15,27	19,05	10,67	13,64	19,42
4,0	100		21,63					19,48				20,51	21,02	19,54	11,00	13,50	19,67
4,0	150	22,30	22,63	18,00	20,00	20,51	15,50	21,55	20,00	18,00	19,50	21,02	15,20	19,67	—	—	19,70
4,0	200		21,63					21,53				21,00	21,02	19,78	10,50	12,89	19,89

проводили в конденсированной фазе в стеклянных запаянных ампулах в среде сухого азота. Ампулы выдерживали в воздушном термостате при нужной температуре с отклонением на $\pm 1^\circ$. После вскрытия ампул содержимое подвергали обработке паром; непрореагировавший мономер из водного дистиллята легко извлекали серным эфиrom, а хрупкий желтоватый полимер высушивали в вакууме. Отдельные образцы полимеров фракционировали и подвергали анализу. Динитрил азоизомасляной кислоты и перекись бензоила применяли свежеперекристаллизованными с т. пл. 102 и 103,5° соответственно. Синтезированный нами трибутилбор (реакцией между бромистым бутилмагнием и эфиратом трехфтористого бора) имел вид прозрачной жидкости, воспламеняющейся на воздухе, с т. кип. 104°/3 мм.

Опыты с динитрилом азоизомасляной кислоты. Было изучено влияние концентрации динитрила азоизомасляной кислоты на величину конверсии мономера. Как видно из табл. 1, увеличение концентрации инициатора от 0,25 до 4,0 вес. % для всех изученных мономеров при любых прочих условиях ведет к возрастанию выхода полимера с 2 до 20—22 вес. %.

Из этой же таблицы видно, что при повышении температуры реакции с 60 до 90° выход полимера несколько возрастает при прочих равных условиях. Однако дальнейшее повышение температуры, например до 120°, перестает положительно влиять на глубину полимеризации и, наоборот, понижает выход полимера. Возможно, что это явление объясняется возросшей скоростью первичной рекомбинации диметилцианметильных радикалов. С повышением температуры до 120° уменьшается вязкость среды и возрастает подвижность радикалов, а следовательно, прямо пропорционально увеличивается вероятность их рекомбинации. Деполимеризация в данном случае обнаружено не было.

Представляло интерес изучить реакцию полимеризации упомянутых эфиров при их температурах кипения. С этой целью был проведен ряд опытов в вакууме (для снижения температуры кипения эфиров). При этом, как видно из табл. 2, выход полимера, по сравнению с опытами при 60 и 90°, резко не возрастает и максимальная конверсия мономера отстает равной 21—22 %.

Таблица 2

Полимеризация винилариловых эфиров в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в вакууме

Эфир	Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты, вес. %	Остаточное давление в ампуле, мм	Продолжительность реакции, часы	Температура реакции, °C	Выход полимера, вес. %
Винилфениловый	4	4	100	60	22,2
Винил- <i>m</i> -крезиловый	1	4	25	60	8,5
Винил- <i>n</i> -крезиловый	4	2	100	60	22,3

Продолжительность реакции варьировалась нами от 25 до 200 час. Было найдено, что при одинаковых прочих условиях для всех мономеров выход полимера приблизительно одинаков за любой выбранный промежуток времени — 25, 50, 100, 150 или 200 час. На примере винил-*m*-крезилового эфира нами была проведена реакция полимеризации за более короткие промежутки времени (1, 5 и 10 час.). При 90° и в присутствии 4% динитрила азоизомасляной кислоты за 1 час реакции было получено 13,5% полимера, за 5 час. 15,5%, за 10 час. — 22,5%. Как видно, реакция протекает ~ 10 час. и за это время достигается максимально известная нам конверсия мономера. По-видимому, и для других винилариловых эфиров выход полимера также ощутимо зависит от продолжительности реакции только в течение первых 10—20 час., а затем эта зависимость ослабевает. Полимер винил-*m*-крезилового эфира, образующийся за 10 час., не отличается ни по температуре плавления, ни по молекулярному весу

от образцов, полученных при длительном нагревании мономера (100—200 час.).

Наконец, из данных табл. 1 видно, что все изученные нами виниловые эфиры в реакции полимеризации под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты в сравнимых условиях проявляют приблизительно одинаковую реакционную способность, несмотря на различия в строении.

Опыты с перекисью бензоила, системой перекись бензоила—диметиланилин и трибутилбором. Кроме динитрила азоизомасляной кислоты, распадающегося на радикалы со свободным электроном у атома углерода, нами применялись перекись бензоила, распадающаяся на два бензоатных радикала, и окислительно-восстановительная система перекись бензоила—диметиланилин, способная инициировать полимеризацию вследствие образования аминиевого ион-радикала [11].

Однако, как видно из табл. 3, эти инициаторы оказались слабее, чем динитрил азоизомасляной кислоты. В литературе также есть указание на меньшую эффективность перекиси бензоила по сравнению с динитрилом азоизомасляной кислоты при полимеризации винилалкиловых эфиров [2].

Таблица 3

Полимеризация винилариловых эфиров в присутствии перекиси бензоила и системы перекись бензоила—диметиланилин (ПБ—ДМА)

(Температура реакции 60°, продолжительность реакции 50 час.)

Эфир	Инициатор	Концентрация ПБ, вес. %	Молярное соотношение ПБ—ДМА	Выход полимера, вес. %
Винилфениловый То же	ПБ	2	1 : 1	1,8 2,0
	ПБ—ДМА	0,5		
Винил- <i>m</i> -крезиловый То же	ПБ	2	1 : 1	1,5 3,0
	ПБ—ДМА	2		

Впервые на винилариловых эфирах нами был опробован в качестве катализатора трибутилбор. Опыты проводили с винил-*m*-крезиловым эфиром в запаянных ампулах в среде азота или воздуха. Из результатов, сведенных в табл. 4, видно, что между концентрацией взятого в реакцию

Таблица 4

Полимеризация винил-*m*-крезилового эфира в присутствии трибутилбора

(Продолжительность реакции 25 час.)

Концентрация трибутилбора, вес. %	Выход полимера, вес. %			
	в азоте		в воздухе	
	60°	90°	60°	90°
0,15	—	1,3	—	2,8
0,45	1,0	2,5	3,0	4,3
2,0	—	5,7	—	9,0
4,0	6,0	10,9	14,0	19,0
6,0	9,1	—	26,4	—

трибутилбора и выходом полимера существует прямо пропорциональная зависимость. Кроме того, выход полимера при проведении реакции в атмосфере воздуха несколько выше, чем при тех же условиях в среде азота.

В литературе приводятся данные о том, что трибутилбор действительно является более эффективным в присутствии кислорода воздуха [12].

Как видно, при полимеризации винил-*m*-крезилового эфира в конденсированной фазе в присутствии трибутилбора наибольшая глубина полимеризации не превышает 20—25 %, так же как и в случае применения динитрила азоизомасляной кислоты.

Опыты с применением различных видов облучений. С целью вызвать реакцию радикальной полимеризации винилариловых эфиров были использованы такие активаторы реакции, как облучение светом с длиной волны $\lambda = 3660 \text{ \AA}$, облучение нейтронами (интенсивность $9,08 \cdot 10^6 \text{ н/сек}$), облучение потоком β -частиц (энергия $2,8 \text{ Мэв}$), действие γ -лучей (интенсивность $0,3 \text{ мг-экв Ra}$).

Облучение¹ продолжалось от 0,5 часа до трех суток при -20 — -25° . Действию этих излучений подвергали все перечисленные выше винилариловые эфиры как без инициаторов, так и с добавлением различных количеств перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты. В результате многочисленных опытов оказалось, что виниловые эфиры фенола, *o*-, *m*-, *n*-крезолов, *n*-*трет*-бутилфенола и тимола ни в присутствии инициаторов, ни без них под действием названных выше видов облучений не претерпевают изменений (сохраняют свой показатель преломления) и не вступают в реакцию полимеризации в выбранных нами условиях. Из работы Пиннера и Уоррала [13] известно, что винилалкиловые эфиры под действием γ -лучей или быстрых электронов при низких температурах не полимеризуются; при комнатной температуре они дают каучукоподобный полимер.

В дальнейшем нами будут испробованы другие температурные условия и для винилариловых эфиров.

Как видно из результатов работы, наиболее эффективными из опробованных инициаторов оказались динитрил азоизомасляной кислоты и трибутилбор. В целом же, проведенное исследование показывает, что простые винилариловые эфиры различного строения проявляют в реакциях радикальной полимеризации малую активность, полимер получается низкомолекулярным и с небольшим выходом. Вероятно, либо первоначально образующийся сложный радикал $R - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}(\text{OAr})$ обладает недостаточной энергией для развития длинной цепи, либо для нашего случая велика константа обрыва цепи.

Из литературы известно, что винилциклогексиловый эфир в реакциях радикальной полимеризации ведет себя значительно активнее винилфенилового эфира [3]. Введение различных алкильных заместителей и даже таких электроотрицательных атомов, как хлор, бром, фтор [14] в ядро фенола почти не оказывается на реакционной способности виниловых эфиров соответствующих фенолов в реакциях радикальной полимеризации. Следовательно, самым серьезным фактором, определяющим в нашем случае реакционную способность мономера, является наличие в нем ароматического кольца и сопряжение его π -электронов с двойной связью винильной группы и свободной парой электронов эфирного кислорода.

Получаемые в условиях радикальной полимеризации полимеры — желто-янтарного цвета, хрупкие, с низкими температурами плавления, равными 49 — 55° (определенены в капилляре). Полимеры растворимы в большинстве органических растворителей, кроме спиртов. Их молекулярные веса определяли криоскопически и они оказались равными для нефракционированного поливинилфенилового эфира 800 — 850 . Молекулярные веса других поливиниловых эфиров соответствуют гента-, окта- и ионамерам. Рентгенографическое исследование этих образцов подтвердило их аморфное строение.

¹ Авторы выражают признательность Е. В. Тимохину за участие в проведении опытов по облучению.

Выводы

1. Изучена реакция радикальной полимеризации виниловых эфиров фенола, *o*-, *m*-, *p*-крезолов, *p*-*тремт*-бутилфенола и тимола в присутствии различных возбуждающих факторов.

2. Показана малая активность различных винилариловых эфиров в этом типе полимеризации.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
24 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Калабина, Н. А. Тюкачкина, Г. П. Манцивса, Р. В. Красовский, Высокомолек. соед., 3, 1150, 1961.
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 368.
3. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1085.
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 990.
5. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 919.
6. М. Ф. Шостаковский, Б. И. Михантьев, Н. Н. Овчинникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 1056.
7. С. Е. Schildknecht, Industr. and Engng Chem., 41, 2891, 1949.
8. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 924.
9. М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова, Синтезы органических соединений, Изд. АН СССР, 1952, сб. 2, стр. 48.
10. М. Ф. Шостаковский, А. В. Калабина, Г. А. Перрова, Рефераты научно-исследовательских работ, АН СССР, Восточно-Сибирский филиал, Иркутск, 1958, стр. 48.
11. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 52—53.
12. Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 1266, 1959.
13. S. H. Pinner, R. Wogral, J. Appl. Polymer Sci., 2, 122, 1959.
14. А. В. Калабина, А. Х. Филиппова, Г. В. Дмитриева, Л. Я. Царик, Высокомолек. соед., 3, 1020, 1961.

STUDIES IN THE POLYMERIZATION OF VINYLARYL ETHERS AND OF THEIR DERIVATIVES. III. LOW MOLECULAR RADICAL POLYMERIZATION OF VINYLARYL ETHERS

A. V. Kalabina, N. A. Tyukavkina, V. A. Kruglova

Summary

The radical polymerization of the vinyl ethers of phenol, *o*-, *m*-, and *p*-cresols, thymol and *p*-*tert*-butylphenol has been investigated. Benzoyl peroxide, azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide-dimethylaniline, tributylboron and certain types of radiation were tested as initiators. It has been shown that under the action of azobisisobutyronitrile or tributylboron vinyl aryl ethers are capable of polymerization with maximum yield equal to 21—22%. Benzoyl peroxide and the oxidation—reduction system: benzoyl peroxide-dimethylaniline proved to be less efficient. The action of γ -rays, β -particles and fast electrons at -25° does not lead to polymerization of vinyl aryl ethers. The yield of polymer increases from 1—2 to 21—22% with increase in azobisisobutyronitrile from 0.25 to 4.0 % by weight. It has been shown that independent of structural differences, vinyl ethers in the aromatic series manifest the same reactivity.