

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИVI. СИНТЕЗ И ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ И ДИВИНИЛФУРФУРАЛЯ

С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян

В предыдущих работах нами было показано, что при полимеризации алифатических дивинилацеталей в присутствии инициаторов радикального типа происходит внутримолекулярная циклизация и одновременно межмолекулярное нарастание цепи с образованием полидивинилацеталей [1]. Представляло интерес изучить такую циклическую полимеризацию ароматических дивинилацеталей. О свойствах первого представителя этого ряда соединений — дивинилбензола и его способности к циклической полимеризации — нами было сообщено ранее [2].

В настоящей работе описаны синтез и полимеризация дивинил-(2-метил)бензола, дивинил-(4-метил)бензола и дивинилфурфурала, а также приведены подробные данные о получении полидивинилбензола.

Синтез мономеров осуществляли аналогично синтезу алифатических дивинилацеталей путем отщепления двух молекул хлористого водорода от β , β' -дихлордиэтилацеталей. Процесс дегидрохлорирования проводили в вакууме (70—100 мм) при 180—240° при помощи гранулированного едкого кали. Соответствующие дихлорацетали получали взаимодействием ароматических альдегидов и фурфурола с этиленхлоргидрином или с тетра- β -хлорэтоксисилоном в присутствии кислых катализаторов.

Константы полученных дивинилацеталей приведены в табл. 1, где для сравнения представлены также свойства дивинилбензола. Ацетали представляют собой бесцветные жидкости с характерным запахом, перегоняющиеся в вакууме без разложения и без заметной полимеризации.

Исследование способности указанных мономеров к циклической полимеризации проводили в массе в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты.

На рис. 1, а и б и в табл. 2 приведены данные о зависимости глубины превращения от продолжительности и температуры полимеризации, а также от концентрации и характера инициатора. Как видно из приведенных данных, кинетические кривые полимеризации ароматических дивинилацеталей схожи, но они заметно отличаются от кинетической кривой полимеризации дивинилфурфурала. Глубина полимеризации дивинил-(2-метил)бензола меньше, чем дивинил-(4-метил)бензола и дивинилбензола.

Глубина превращения ароматических дивинилацеталей (~ 35—45%) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты значительно больше, чем дивинилфурфурала (~ 6%). Выходы как ароматических полидивинилацеталей, так и полидивинилфурфурала при 80° в присутствии перекиси бензоила невелики (~ 5—13%), однако при 150° скорость полимеризации дивинилфурфурала, в отличие от других дивинилацеталей, резко возрастает, и после достижения конверсии, равной 65%, происходит сшивание с образованием трехмерного нерастворимого полимера. Это своеобразное

Таблица 1

Физико-химические свойства дивинилацеталей

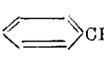
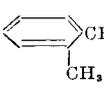
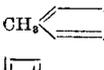
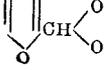
| Мономер | Т. кип., °C/мм | n_D^{20} | d_4^{20} | MR _D | |
|---|---------------------|------------|------------|-----------------|-----------|
| | | | | найдено | вычислено |
|  | 60—62/2 96—97/10 | 1,5138 | 1,0180 | 52,04 | 51,75 |
|  | 109—110/12 | 1,5155 | 1,0091 | 56,47 | 56,36 |
|  | 114—115/12 | 1,5115 | 1,0007 | 56,99 | 56,36 |
|  | 75—77/11 | 1,4786 | 1,0632 | 44,29 | 47,61 |

Таблица 2

Полимеризация дивинилбензаль и дивинилфурфураль

| Мономер | Концентрация инициатора, мол. % | | Темпера- тура поли- мериза- ции, °C | Продолжи- тельность по- лимеризации, часы | Глубина полимери- зации, % |
|-----------------------|------------------------------------|---|--|--|----------------------------------|
| | перекись бензоила | динитрил азоизомасля- ной кислоты | | | |
| Дивинилбен- заль | 1 | — | 150 | 20 | 18,6 |
| То же | 2 | — | 150 | 22 | 25,6 |
| Дивинилфур- фураль | — | 2 | 80 | 25 | 5,8 |
| То же | 2 | — | 80 | 20 | 5,3 |
| То же | 2 | — | 120 | 20 | 8,5 |

Таблица 3

Свойство и результаты анализа полидивинилацеталей

| Полимер | Т. пл., °C | [η] | Содержа- ние дивини- лацете- тальных звеньев, % | Содержание, % | | | |
|----------------------------------|---------------|------|---|---------------|-----------|---------|-----------|
| | | | | С | | Н | |
| | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| Полидивинилбен- заль | 80—100 | 0,08 | 100,05 | 74,73 | 74,97 | 7,49 | 6,86 |
| Полидивинил-(2- метил)бензаль | 85—95 | 0,09 | 99,8 | 75,02 | 75,76 | 7,56 | 7,42 |
| Полидивинил-(4- метил)бензаль | 95—115 | 0,10 | 99,5 | 74,90 | 75,76 | 7,45 | 7,42 |
| Полидивинилфур- фураль | 125—145 | 0,04 | 100,8 | 64,79 | 65,05 | 5,53 | 6,06 |

поведение дивинилфурфурала объясняется, по-видимому, наличием фуранового кольца в мономере.

Полученные ароматические полидивинилацетали и полидивинилфурфураль представляют собой порошкообразные вещества, легко растворимые в органических растворителях (бензол, хлороформ и т. д.). Величины

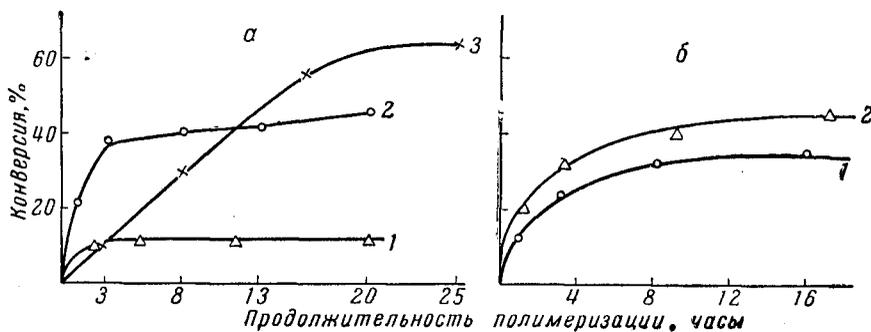


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации от времени:

a: 1 — дивинилбензаль, концентрация перекиси бензоила 1 мол.%, 80°; 2 — то же, концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 2 мол.%, 80°, 3 — дивинилфурфураль, концентрация перекиси бензоила 2 мол.%, 150°; *б*: 1 — дивинил-(2-метил)бензаль; 2 — дивинил-(4-метил)бензаль. Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 2 мол.%, 80°

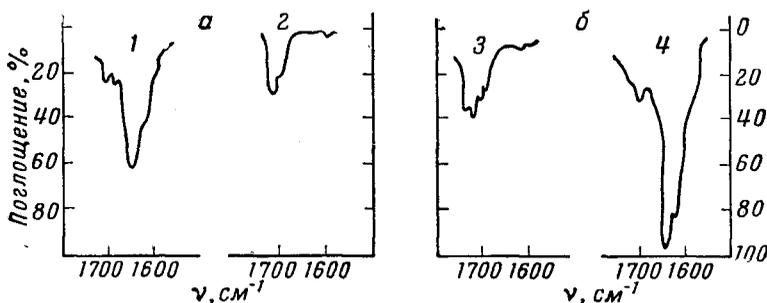


Рис. 2. ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний винильной группы: *a* — дивинилбензала (1) и полидивинилбензала (2); *б* — полидивинилфурфурала (3) и дивинилфурфурала (4)

их характеристической вязкости, температуры плавления и результаты элементарного анализа приведены в табл. 3.

В полученных полимерах практически не содержится остаточной ненасыщенности, что подтверждается данными спектрального анализа¹ в области двойной связи (винильной группы), например полидивинилбензала (рис. 2, *a*) и полидивинилфурфурала (рис. 2, *б*). Для сравнения на этом рисунке приведены ИК-спектры соответствующих мономеров, где имеются интенсивные полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям винильной группы (1630—1640 см^{-1}).

На рис. 3 представлены термомеханические свойства полидивинилбензала. Из этого рисунка видно, что температура стеклования полимера равна $\sim 80^\circ$.

При нагревании полученных полидивинилацеталей с водно-спиртовым раствором солянокислого гидроксилamina образуется поливиниловый спирт с количественным выходом. Титрование соляной кислоты, образующейся при таком гидролизе, показало, что содержание дивинилацетальных звеньев в полимере составляет $\sim 100\%$.

¹ ИК-спектры сняты А. В. Мушегином, которому авторы приносят глубокую благодарность.

Все приведенные данные указывают на то, что ароматические дивинилацеталы и дивинилфурфураль в присутствии радикальных инициаторов полимеризуются аналогично алифатическим дивинилацеталам по циклическому механизму с образованием 1,3-диоксановых звеньев в главной цепи и, следовательно, полученные полимеры имеют следующее строение:

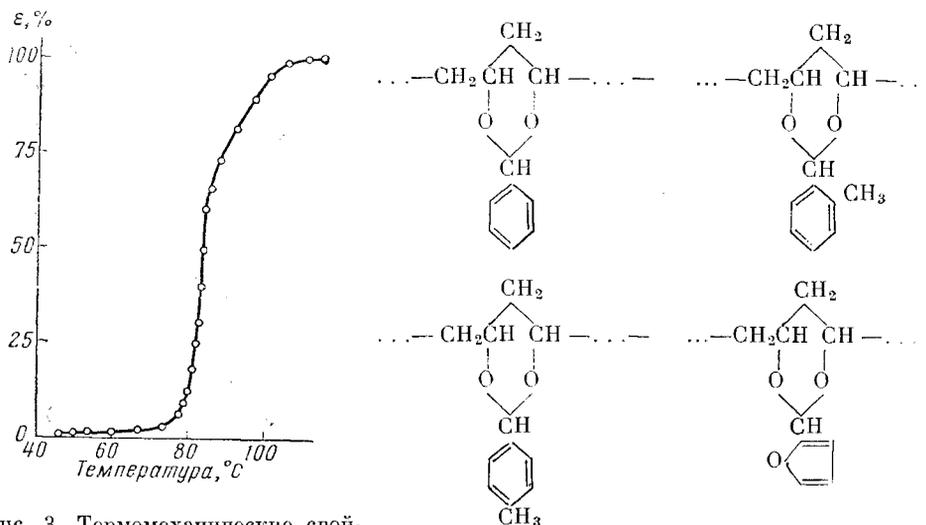


Рис. 3. Термомеханические свойства полидивинилбензала

Экспериментальная часть

Получение β , β' -дихлордиэтилацеталей. Метод А. В круглодонную колбу, снабженную холодильником и водоотделителем Дина и Старка, помещали 1 моль соответствующего ароматического альдегида, 161 г безводного этиленхлоргидрина, 2,5 г *n*-толуолсульфокислоты и 250 мл сухого бензола. Реакционную смесь нагревали на масляной бане при 100—110° до прекращения выделения воды. После отгонки бензола остаток обрабатывали 30%-ным раствором едкого натра (~50 мл), промывали водой, экстрагировали эфиром и после высушивания сульфатом магния перегоняли в вакууме.

Метод Б. Смесь 1 моля ароматического альдегида или фурфурола, 346 г тетра- β -хлорэтоксилана, 161 г этиленхлоргидрина, 2 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 50 мл бензола нагревали при 100° в течение 8 час. Продукт реакции обрабатывали 250 мл 30%-ного раствора едкого натра, экстрагировали эфиром и перегоняли в вакууме.

Некоторые физико-химические константы, выходы и результаты элементарного анализа полученных β , β' -дихлордиэтилацеталей приведены в табл. 3.

Дивинилбензаль. Реакцию дегидрохлорирования проводили в трехгорлом медном реакторе, снабженном медной мешалкой, капельной воронкой, дефлегматором и прямым холодильником. К 55 г гранулированного едкого кали при 200—230° и перемешивании по каплям в течение 7 час. прибавляли 60 г β , β' -дихлордиэтилбензала таким образом, чтобы при остаточном давлении 80—100 мм в парах поддерживалась температура, равная 85—95°. Отогнавшиеся продукты экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Получено 17,0 г (выход 40,0% от теоретического) дивинилбензала с т. кип. 96—97°/10 мм.

Найдено, %: С 75,28; 75,29; Н 6,96; 7,14.

$C_{11}H_{12}O_2$. Вычислено, %: С 74,97; Н 6,86.

Дивинил-(2-метил)бензаль. Синтез проводили аналогично предыдущему. К 87,3 г едкого кали при 200—240° и остаточном давлении 70—90 мм в течение 7 час. прибавляли 90 г β , β' -дихлордиэтил-(2-метил)бензала. Получено 36,6 г (выход 56,3% от теоретического) дивинил-(2-метил)бензала с т. кип. 109—110°/12 мм.

Найдено, %: С 76,04; 76,21; Н 7,53; 7,31.

$C_{12}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 75,76; Н 7,42.

Дивинил-(4-метил)бензаль. Синтез проводили, как описано выше. К 29,6 г едкого кали при 210—240° и остаточном давлении 75—80 мм в течение 5 час. добавляли 30,5 г β , β' -дихлордиэтил-(4-метил)бензала. Получено 13,3 г (выход 52,6% от теоретического) дивинил-(4-метил)бензала с т. кип. 114—115°/12 мм.

Найдено, %: С 76,01; 75,85; Н 7,74; 7,94
 $C_{12}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 75,76; Н 7,42

Дивинилфурфураль. К 43,4 г едкого кали при 180—200° в течение 6 час. добавляли 45,3 г β, β' -дихлордиэтилфурфурала таким образом, чтобы при остаточном давлении 80—75 мм в парах поддерживалась температура, равная 75—90°. Получено 18 г (выход 57,8% от теоретического) дивинилфурфурала, т. кип. 42—43°/1 мм, 75—77°/11 мм.

Найдено, %: С 64,75; 64,50; Н 5,83; 5,76.
 $C_9H_{10}O_2$. Вычислено, %: С 65,05; Н 6,06.

П о л и м е р и з а ц и я. Мономер и инициатор помещали в ампулы, дегазировали при охлаждении и запаивали в атмосфере чистого азота. По окончании полимеризации полимеры выделяли и очищали переосаждением из бензольного раствора спиртом или петролевым эфиром. Полученные полимеры сушили в вакууме до постоянного веса.

Таблица 4

Свойства и результаты анализа β, β' -дихлордиэтилацеталей

| Дихлордиэтил- ацеталь | Выход, % | | Т. кип., °С/мм | n_D^{20} | d_4^{20} | MR _D | | Содержание, Сl, % | |
|--|------------|------------|-------------------|------------|------------|-----------------|----------------|----------------------|----------------|
| | метод А | метод Б | | | | най- дено | вычис- лено | най- дено | вычис- лено |
| β, β' -Дихлорди- этилбензаль | 33,4 | 82,0 | 120—122/1 | 1,5133 | 1,2240 | 61,83 | 61,42 | 28,53 28,02 | 28,49 |
| β, β' -Дихлорди- этил-(2-метил)- бензаль | — | 79,6 | 130—132/1,5 | 1,5190 | 1,1883 | 67,25 | 67,04 | 27,20 27,13 | 26,96 |
| β, β' -Дихлорди- этил(4-метил)- бензаль | 41,0 | 80,5 | 127—129/1 | 1,5163 | 1,1857 | 67,09 | 67,04 | 27,29 27,16 | 26,96 |
| β, β' -Дихлорди- этилфурфураль | — | 45,0 | 115—117/1 | 1,4915 | 1,2720 | 54,51 | 55,29 | 29,01 28,66 | 29,26 |

Содержание дивинилацетальных звеньев в полимерах определяли методом гидролитического оксимирования.

Измерение характеристической вязкости полимеров проводили в вискозиметре Рафикова [3] при 20° для растворов в бензоле, а в случае полидивинилфурфурала — в хлороформе.

Температуры размягчения и полного плавления (в запаянном капилляре), величины характеристической вязкости и результаты анализа полученных полимеров приведены в табл. 3.

Гидролиз полученных полимеров в поливиниловый спирт осуществлен так же, как и в случае алифатических поливинилацеталей [1].

Выводы

1. Синтезировано несколько ароматических дивинилацеталей и дивинилфурфураль дегидрохлорированием соответствующих β, β' -дихлордиэтилацеталей.

2. Показано, что полимеризация ароматических дивинилацеталей и дивинилфурфурала в присутствии радикальных инициаторов протекает по циклическому механизму с образованием ацетальных производных поливинилового спирта (поливинилацеталей). Изучены свойства полученных полимеров.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
11 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолек. соед., 3, 562, 1961; С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Л. М. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элиазян, Высокомолек. соед., 3, 1010, 1961.

2. С. Г. М а ц о я н, Международный симпозиум по макромолекулярной химии СССР, Москва, июнь 1960 г., секция 1, стр. 101; С. Г. М а ц о я н, М. Г. А в е т я н, Ж. общ. химии, 30, 697, 1960.
С. Р. Р а ф и к о в, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

**STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION.
VI. SYNTHESIS AND CYCLIC POLYMERIZATION OF AROMATIC
DIVINYLLACETALS AND DIVINYLFURFURAL**

S. G. Matsoyan, L. M. Akopyan

S u m m a r y

Several aromatic divinylacetals and divinylfurfural have been synthesized by dehydrochlorination of the corresponding β,β' -dichlorodiethylacetals. The ability of the above monomers to undergo cyclic polymerization has been investigated. Polymerization of aromatic divinylacetals and divinylfurfural in the presence of radical initiators has been shown to proceed according to the cyclic mechanism with the formation of the acetal derivatives of polyvinyl alcohols. The properties of the polymers have been investigated.