

## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### VII. СИНТЕЗ И ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛКЕТАЛЕЙ

*С. Г. Мацоян, А. А. Саакян*

В предыдущих сообщениях было показано, что полимеризация алифатических [1, 2] и ароматических дивинилацеталей, а также дивинилфурфураля [3] под влиянием радикальных инициаторов приводит к образованию линейно-циклических полимеров поливинилацеталей.

Представлялось интересным изучить способность дивинилкеталей к такой циклической полимеризации. В настоящей работе описано исследование синтеза и полимеризации дивинилкеталей ацетона, метилэтилкетона и циклогексанона. Эти дивинилкетали были получены подобно дивинилацеталиям отщеплением хлористого водорода от  $\beta$ ,  $\beta'$ -дихлордиэтилкеталей. В качестве дегидрохлорирующего агента применяли смесь порошкообразных едкого кали и окиси кальция. Дихлордиэтилкетали в свою очередь получали реакцией соответствующих кетонов с тетра- $\beta$ -хлорэтоксисиланом в присутствии фосфорной кислоты. Следует указать, что процесс дегидрохлорирования  $\beta$ ,  $\beta'$ -дихлордиэтилкеталей протекает с побочными реакциями, в частности с расщеплением продуктов реакции, вследствие чего выходы дивинилкеталей ниже (12–26%), чем дивинилацеталей.

Изучение полимеризации полученных дивинилкеталей проводили в блоке при нагревании в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. Для выяснения влияния продолжительности полимеризации дивинилкеталей на выход полимеров была проведена серия опытов при 60 и 80° в присутствии 1 мол. % инициаторов. Результаты некоторых опытов приведены в таблице и на рис. 1. Из рис. 1 видно, что резкий перегиб кинетической кривой дивинилкетала ацетона наблюдается после 5–7 час., затем выход полимера практически остается постоянным, как и в случае дивинилацеталей. Глубина полимеризации дивинилкеталей в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, так же как и в случае алифатических и ароматических дивинилацеталей, как правило, значительно выше, чем в присутствии перекиси бензоила.

Полученные нами полидивинилкетали представляют собой белые порошки, легко растворимые в бензоле, хлороформе, диоксане и других растворителях.

Для полидивинилкетала ацетона на рис. 2 приведена термомеханическая кривая, полученная при нагрузке 0,8 кГ/см<sup>2</sup>; температура стекловления этого полимера, найденная экстраполированием прямолинейной части термомеханической кривой на ось абсцисс, равна 60°.

Строение полученных полимеров было доказано гидролизом, который с количественным выходом приводит к образованию поливинилового спирта. Как и следовало ожидать, в полидивинилкеталах не содержится остаточных двойных связей, что подтверждается отсутствием в ИК-спектрах полимеров, приведенных на рис. 3, полосы поглощения (1630—

## Полимеризация дивинилкеталей при 80°

Мономер	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимеров в присутствии 1 мол % инициаторов, %		Характеристическая вязкость
		перекись бензоила	динитрил азоизомасляной кислоты	
Дивинилкеталь ацетона	10	18,3	—	0,20
То же	10	—	80,0	—
Дивинилкеталь метилэтилкетона	6	11,2	—	—
Дивинилкеталь циклогексанона	1,5	—	37,9	0,13
То же	3,5	—	48,4	—
» »	7	—	58,0	—

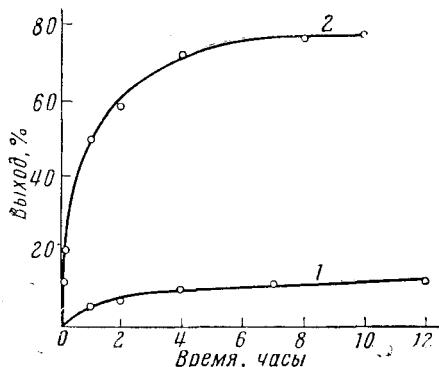


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации от продолжительности реакции:

1 — дивинилкеталь ацетона, концентрация перекиси бензоила 1 мол.%, температура 60°; 2 — то же, концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 1 мол.%, температура 80°

Рис. 2. Термомеханические свойства полидивинилкетала ацетона

Рис. 3. ИК-спектры поглощения (сняты в пасте с вазелиновым маслом):

а — полидивинилкеталь ацетона; б — полидивинилкеталь циклогексанона

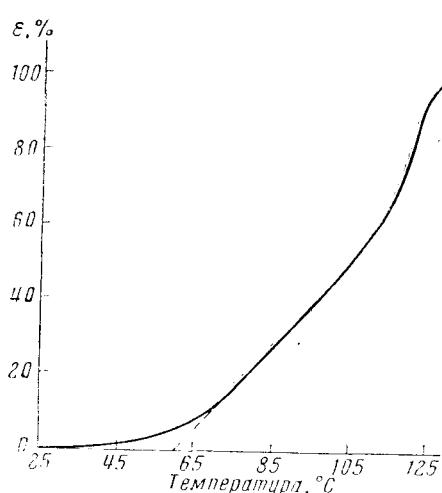


Рис. 2

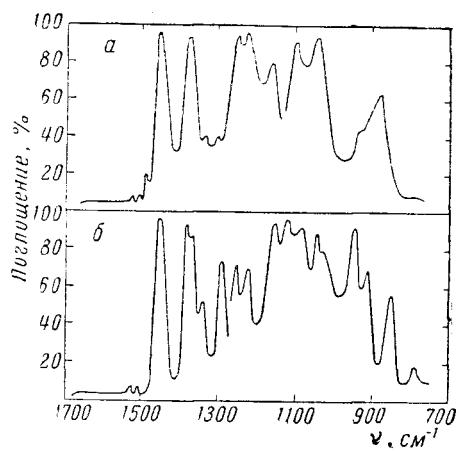
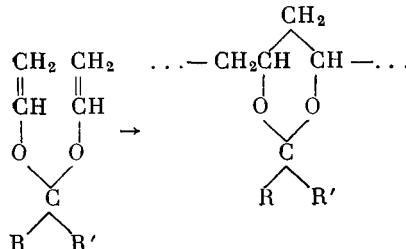


Рис. 3

1640 см<sup>-1</sup>), характерной для валентных колебаний винильной группы мономеров [1].

Таким образом, полимеризация дивинилкеталей с помощью радикальных инициаторов, подобно полимеризации дивинилацеталей, протекает по циклическому механизму, т. е. рост цепи происходит в результате чередующихся меж- и внутримолекулярных реакций.



### Экспериментальная часть

$\beta,\beta'$ -Дихлордиэтилкеталь ацетона. Смесь 58 г ацетона, 346 г тетра- $\beta$ -хлорэтоксисилана, 40,2 г безводного этиленхлоргидрина и 2 мл 85%-ной фосфорной кислоты была оставлена на ночь, а затем ее нагревали при 80—90° в течение 8 час. После охлаждения продукт обработан 30%-ным раствором едкого натра (~250 мл), экстрагирован эфиром, промыт водой, высущен безводным поташем и перегнан в вакууме. Получено 135,2 г (выход 67,5%) кетала с т. кип. 99—101°/10,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4539,  $d_4^{20}$  1,1513.

Найдено, %: Cl 35,52; 35,43.  $MR_D$  47,24.  
 $C_8H_{14}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: Cl 35,32.  $MR_D$  47,54.

$\beta,\beta'$ -Дихлордиэтилкеталь метилэтилкетона. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 28,8 г метилэтилкетона, 80 г тетра- $\beta$ -хлорэтоксисилана, 12 г этиленхлоргидрина и 1 мл 85%-ной фосфорной кислоты получено 27,6 г (выход 32,1%) кетала с т. кип. 113—115°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4559,  $d_4^{20}$  1,1218.

Найдено, %: Cl 32,85; 33,31.  $MR_D$  52,07.  
 $C_8H_{16}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: Cl 33,02.  $MR_D$  52,16.

$\beta,\beta'$ -Дихлордиэтилкеталь циклогексанона. а) Опыт проведен, как описано выше. Из 73,6 г циклогексанона, 279,3 г тетра- $\beta$ -хлорэтоксисилана, 125 г этиленхлоргидрина и 1,5 мл 85%-ной фосфорной кислоты получено 126,6 г (выход 70%) кетала с т. кип. 114—115°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4838,  $d_4^{20}$  1,1659.

Найдено, %: Cl 29,29; 29,24.  $MR_D$  59,13.  
 $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: Cl 29,46.  $MR_D$  59,20.

б) Смесь 19,6 г циклогексанона, 36 г безводного этиленхлоргидрина, 80 мл сухого бензола и 0,2 г двузамещенного фосфорнокислого аммония кипятили в колбе, снабженной водоотделителем Дина и Старка, до прекращения выделения воды (1,6 мл). Реакционная смесь была обработана поташем, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и разогнана в вакууме. Получено 11,2 г (выход 23,2%) описанного выше кетала, т. кип. 122—126°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4830.

Дивинилкеталь ацетона. В медный реактор, снабженный медной мешалкой и дефлегматором с прямым холодильником, помещено 31,3 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилкетала ацетона, 21,6 г порошкообразного едкого кали и 8,7 г окиси кальция в виде порошка. Смесь нагревали при 180—220° при перемешивании таким образом, чтобы в парах поддерживалась температура, равная 70—90°. Отгон был экстрагирован эфиром, высущен сульфатом магния и разогнан в вакууме. После повторной перегонки дистиллята выделено 4,1 г (выход 26,3%) дивинилкетала ацетона с т. кип. 53—55°/95 мм, 101—104°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4200,  $d_4^{20}$  0,8758.

Найдено, %: C 65,40; 65,63; H 9,25; 9,55.  $MR_D$  36,99.  
 $C_7H_{12}O_2$ . Вычислено, %: C 65,62; H 9,38.  $MR_D$  36,87.

Кроме того, в этом опыте получено около 2 г этиленхлоргидрина (т. кип. 125—

$130^\circ/680 \text{ м.м.}$ ,  $n_D^{20} 1,4420$ ) и 2,7 г (выход 11%) продукта неполного дегидрохлорирования — винил- $\beta$ -хлорэтилкеталя ацетона с т. кип.  $58-60^\circ/10 \text{ м.м.}$ ,  $146-148^\circ/680 \text{ м.м.}$ ,  $n_D^{20} 1,4398$ ,  $d_4^{20} 1,0315$ .

Найдено, %: Cl 21,60; 21,90.  $MR_D$  42,01.  
 $C_7H_{13}O_2Cl$ . Вычислено, %: Cl 21,55.  $MR_D$  42,21.

Дивинилкеталь метилэтокетона. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 14,5 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилкетала метилэтокетона, 11,3 г едкого кали и 7,5 г окиси кальция получено 1,45 г (выход 12%) кетала с т. кип.  $67-69^\circ/81 \text{ м.м.}$ ,  $n_D^{20} 1,4254$ ,  $d_4^{20} 0,8584$ .

Найдено, %: C 67,48; 67,09; H 40,20; 10,51.  $MR_D$  42,33.  
 $C_8H_{14}O_2$ . Вычислено, %: C 67,57; H 9,92.  $MR_D$  41,50.

Дивинилкеталь циклогексанона. К смеси 25,2 г едкого кали и 16,8 г окиси кальция при  $20^\circ$  в течение 5 час. по каплям добавлено 36,2 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилкетала циклогексанона таким образом, чтобы при остаточном давлении  $20-40 \text{ м.м.}$  в парах поддерживалась температура  $60-90^\circ$ . Получено 5,5 г (выход 22%) вещества с т. кип.  $40-42^\circ/2 \text{ м.м.}$ ,  $70-72^\circ/9 \text{ м.м.}$ ,  $n_D^{20} 1,4622$ ,  $d_4^{20} 0,9479$ .

Найдено, %: C 71,52; 71,20; H 9,85; 9,62.  $MR_D$  48,78.  
 $C_{10}H_{16}O_2$ . Вычислено, %: C 71,34; H 9,51.  $MR_D$  48,53.

При этом выделено также 1,9 г (выход 6,2%) продукта неполного дегидрохлорирования — винил- $\beta$ -хлорэтилкеталя циклогексанона с т. кип.  $102-104^\circ/12 \text{ м.м.}$ ,  $n_D^{20} 1,4795$ ,  $d_4^{20} 1,0709$ .

Найдено, %: Cl 17,24.  $MR_D$  53,02.  
 $C_{10}H_{17}O_2Cl$ . Вычислено, %: Cl 17,34.  $MR_D$  53,86.

**Полимеризация.** Полимеризацию полученных дивинилкеталей проводили, как описано раньше [1]. После окончания полимеризации полимеры отделяли и очищали пересаждением из бензольного раствора в метапол или в петролейный эфир. Элементарный состав полидивинилкеталей идентичен исходным мономерам. Характеристическую вязкость определяли при  $20^\circ$  для растворов в бензоле.

Гидролиз полученных полимеров в поливинилловый спирт проводили с помощью водно-спиртового раствора солянокислого гидроксиамина [1] и одновременно при этом определяли содержание дивинилкетальных звеньев, которое составляло  $\sim 100\%$ .

### Выходы

1. Синтезированы дивинилкетали ацетона, метилэтокетона, циклогексанона и изучена их способность к циклической полимеризации.

2. Показано, что полимеризация указанных дивинилкеталей в присутствии радикальных инициаторов протекает аналогично полимеризации алифатических и ароматических дивинилацеталей по межмолекулярно-внутримолекулярному механизму с образованием линейно-циклических полимеров — полидивинилкеталей.

Институт органической химии  
АИФ АрмССР

Поступила в редакцию  
5 XI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Матсоян, М. Г. Аветян, Ж. общ. химии, 30, 697, 1960; С. Г. Матсоян, М. Г. Аветян, М. Г. Воскнян, Высокомолек. соед., 3, 562, 1961.
- С. Г. Матсоян, М. Г. Аветян, Л. М. Акопян, М. Г. Воскнян, И. М. Морлян, М. А. Элизаян, Высокомолек. соед., 3, 1010, 1961.
- С. Г. Матсоян, Л. М. Акопян, Высокомолек. соед., 3, 1311, 1961.

### STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION. VII. SYNTHESIS AND CYCLIC POLYMERIZATION OF DIVINYLKETALS

S. G. Matsoyan, A. A. Saakyan

Summary

Divinylketals of acetone, methyl ethyl ketone and cyclohexanone have been synthesized. It has been shown that similarly to the previously described divinylacetals, polymerization of divinylketals in the presence of radical initiators proceeds by the cyclic mechanism with the formation of acetal derivatives of polyvinyl alcohol. The properties of the polymers have been studied.