

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИX. ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ
ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ К ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С. Г. Мацюян, М. А. Элизян, Э. Ц. Геворкян

Ранее нами было показано, что при радикальной полимеризации дивинилацеталей и дивинилкеталей происходит внутримолекулярная циклизация с одновременным межмолекулярным нарастанием цепи с образованием ацетальных производных поливинилового спирта [1—5].

Настоящая работа является продолжением прежних исследований с целью выяснения способности дивинилацеталей к циклической полимеризации в зависимости от величины и природы альдегидного остатка ацеталей. Нами были синтезированы следующие дивинилацетали и изучена их полимеризация; дивинилкапронала (ДВК), дивинилэнантала (ДВЭ), дивинил-3-метоксипропаналя (ДВМП), дивинил-3-этоксипропаналя (ДВЭП), дивинил-3-*n*-пропоксипропаналя, (ДВПП), дивинил-3-(β-хлорэтокси)пропаналя (ДВХЭП) и винилового эфира дивинил-3-оксипропаналя (ДВВЭП). Синтез этих мономеров осуществлялся по ранее описанной методике [3] путем дегидрохлорирования соответствующих β,β'-дихлордиэтилацеталей, которые в свою очередь получали реакциями ацеталирования указанных альдегидов или переацеталирования их ацеталей этиленхлоргидрином. При дегидрохлорировании β,β'-дихлордиэтил-3-(β-хлорэтокси)пропаналя наряду с ДВХЭП образуется также ДВВЭП — продукт полного дегидрохлорирования.

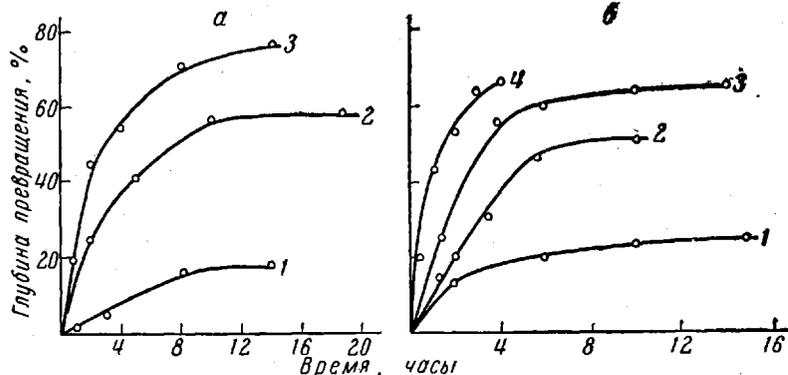
Таблица 1

Дивинилацетали

R в RCH(OCH=CH) ₂	Сокращенное название	Т. кип., °C/мм.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		С. %		Н. %		Выход. %
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃ (CH ₃) ₂	ДВК	70—72/10	1,4300	0,8701	50,47	50,79	70,48 70,23	70,35	10,35 10,60	10,45	38,3
CH ₃ (CH ₃) ₂	ДВЭ	68—70/3,5	1,4348	0,8632	55,66	55,35	72,57 72,59	72,20	11,05 10,95	10,94	50,1
CH ₃ O (CH ₃) ₂	ДВМП	56—59/10	1,4309	0,9463	43,26	43,14	61,20 61,30	60,75	8,89 8,93	8,22	18,8
C ₂ H ₅ O (CH ₃) ₂	ДВЭП	67—69/11	1,4270	0,9332	47,38	47,75	62,64 62,74	62,71	9,22 9,16	9,29	20,4
<i>n</i> -C ₃ H ₇ O (CH ₃) ₂	ДВПП	77—80/10	1,4301	0,9119	52,81	52,38	64,36 64,30	64,43	10,10 10,11	10,34	22,1
ClCH ₂ CH ₂ O (CH ₃) ₂	ДВХЭП	64—66/2,5	1,4579	1,0775	52,34	52,62	51,89 52,02	52,29	7,12 7,22	7,31	17,5
CH ₂ =CHO (CH ₃) ₂	ДВВЭП	68—69/10	1,4470	0,9673	47,02	47,29	63,24 63,37	63,53	8,82 8,99	8,29	14,4

В табл. 1 сведены физико-химические константы синтезированных дивинилацеталей. Изучение полимеризации проводили в массе в присутствии динитрила азоемасляной кислоты (ДАК) и перекиси бензоила

(ПВ). На рисунке *a* представлена зависимость глубины полимеризации от времени для ДВК и ДВЭ. Из этого рисунка видно, что удлинение углеродной цепи альдегидного остатка мономера и замена инициатора ПВ на ДАК приводит к повышению конечного выхода полимера. В гомологическом ряду дивинил-3-алкоксипропаналей, как видно из рисунка *б*, по мере увеличения длины цепи алкоксильного радикала скорость



Зависимость глубины полимеризации от времени; *a* — температура 80°:
 1 — ДВЭ, концентрация ПВ 1 мол.%; 2 — ДВК, концентрация ДАК 2 мол.%; 3 —
 ДВЭ, концентрация ДАК 1 мол.%;
б — концентрация ДАК 1 мол.%, температура 80°:
 1 — ДВПП; 2 — ДВХЭП; 3 — ДВЭП; 4 — ДВМП

полимеризации замедляется. Введение атома хлора в β -положении этоксильной группы ДВЭП также понижает скорость полимеризации. Для ДВМП в присутствии ДАК наблюдалось резкое ускорение реакции полимеризации; после достижения конверсии в течение первых 2 час., равной 50—55%, происходит желатинизация с образованием нерастворимого полимера. Для сравнения выхода полимеров в зависимости от характера инициатора в табл. 2 приведены результаты некоторых опытов

Таблица 2
 Полимеризация дивинилацеталей при 80°

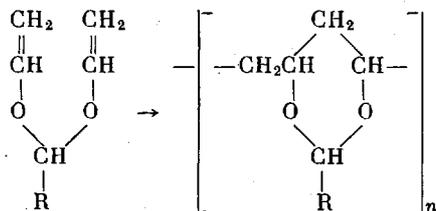
Мономер	Инициатор, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Глубина превращения, %	Характеристическая вязкость
	ПВ	ДАК			
ДВК	—	1	2	20,2	0,12
	1	—	4	3,5	
ДВЭ	—	1	2	44,8	0,17
	1	—	3	4,5	
ДВМП	—	1	2	53,1	0,11
	1	—	20	12,1	
ДВВОП	—	0,5	5	16,0	—
	0,5	—	12	5,8	
	1	—	15	14,6	

при 80°. Как правило, скорость полимеризации в присутствии ДАК значительно выше, чем в присутствии ПВ, как это наблюдалось нами и ранее [2—5]. Полимеризация дивинилацеталей в растворе также приводит к понижению выхода полимера. Так, при полимеризации ДВМП в растворе в толуоле (1 : 5) в присутствии 2 мол. % ДАК (от мономера) в течение 20 час. при 80° конверсия составляет всего 18%.

Интересные результаты были получены при исследовании полимеризации ДВВОН в присутствии ПБ. Несмотря на то, что ДВВОН представляет собой трехфункциональный мономер, полученный полимер является неструктурированным веществом. Определение ненасыщенности показало, что этот растворимый полимер содержит одну двойную связь при расчете на мономер (три винильные группы). В ИК-спектре, в области валентных колебаний двойной связи, ДВВОН имеются две интенсивные полосы поглощения 1637 и 1659 см^{-1} . Первая из них принадлежит ацетальной винильной группе [3], вторая, по-видимому, относится к эфирной винильной группе мономера. В спектре полимера почти не обнаружена полоса поглощения ацетальной винильной группы (1637 см^{-1}), однако имеется интенсивная полоса 1659 см^{-1} (эфирная винильная группа). Как известно, простые виниловые эфиры практически не способны к радикальной полимеризации. Действительно, данные ИК-спектроскопии указывают, что циклополимеризация ДВВОН происходит в результате взаимодействия двух ацетальных винильных групп, без участия эфирной винильной группы мономера. Как и следовало ожидать, при нагревании выше 100° происходит отверждение полимера ДВВОН по имеющимся двойным связям с образованием нерастворимого полимера.

Все полученные полидивинилацеталы представляют собой мягкие бесцветные каучукообразные вещества, растворимые в бензоле и хлорсодержащих растворителях. Величины характеристической вязкости колеблются от 0,11 до 0,17 (табл. 2). При гидролизе полидивинилацеталей нагреванием с водно-спиртовым раствором солянокислого гидроксилamina образуется поливиниловый спирт.

Таким образом, радикальная полимеризация синтезированных нами мономеров, в том числе и ДВВОН, аналогично полимеризации других алифатических [1—3], ароматических [4] дивинилацеталей, а также дивинилкеталей [5], протекает по циклическому механизму с образованием 1,3-диоксановых звеньев в главной цепи полимера, т. е. поливинилацеталей.



Экспериментальная часть

Дихлордиэтилкапронал и дихлордиэтилэнантал. В круглодонную колбу, снабженную водоотделителем Дина и Старка, помещали 0,5 моля этиленхлоргидрина, 1 мл 36%-ной соляной кислоты, 0,2 моля *n*-капронового или энантового альдегида и 100 мл бензола. Реакционную смесь кипятили до прекращения выделения воды. После отгонки бензола продукт реакции нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром и после высушивания разгоняли в вакууме.

Дихлордиэтил-3-метоксипропаналь и дихлордиэтил-3-этоксипропаналь. Смесь 1 моля 3-метоксипропионового альдегида [6] или 3-этоксипропионового альдегида [7] и 2,25 моля этиленхлоргидрина, содержащего 1 г сухого хлористого водорода, оставили стоять при комнатной температуре в течение 5 суток. Реакционную смесь обработали поташом, экстрагировали эфиром, сушили безводным сернокислым магнием и дважды перегоняли в вакууме.

Дихлордиэтил-3-*n*-пропоксипропаналь. В смесь 40 г 1,1,3-три-*n*-пропоксипропана и 26 г этиленхлоргидрина пропустили 1,8 г хлористого водорода и оставили стоять при комнатной температуре в течение 4 суток. Продукт реакции обработали аналогично предыдущему. Выход продукта составляет 40,1% от теоретического.

β,β' -Дихлордиэтил-3-(β -хлорэтокси)пропаналь. К охлажденной до -1° смеси 150 г свежеперегнанного акролеина и 450 г этиленхлоргидрина медлен-

но прибавляли раствор 3 а хлористого водорода в 30 а этиленхлоргидрина. Реакционную смесь обрабатывали, как описано выше. Выход продукта 28,3 % от теоретического. Необходимо отметить, что указанный дихлорацеталь в качестве побочного продукта всегда образуется при синтезе β, β' -дихлордиэтил-3-алкоксипропаналей. Данные, характеризующие физико-химические свойства всех синтезированных β, β' -дихлордиэтилацеталей, приведены в табл. 3

Таблица 3

 β, β' -Дихлордиэтилацетали

R в $RCH(OCH_2CH_2Cl)_2$	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Cl, %		Выход, %
				най- дено	вычи- слено	най- дено	вычи- слено	
CH ₃ (CH ₂) ₄	113—114/1	1,4520	1,0742	61,31	61,40	29,00 29,10	29,21	42,1
CH ₃ (CH ₂) ₅	117—118/3,5	1,4525	1,0601	65,51	66,02	27,90 27,53	27,21	55,8
CH ₃ O(CH ₂) ₂	99—100/1	1,4581	1,1848	53,26	53,80	30,79 30,90	30,73	25,2
C ₂ H ₅ O(CH ₂) ₂	105—106/1	1,4545	1,1402	58,29	58,42	29,20 28,98	28,91	30,5
n-C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₂	109—112/1	1,4512	1,1009	63,44	63,04	27,00 27,43	27,38	40,1
ClCH ₂ CH ₂ O(CH ₂) ₂	147—148/1	1,4721	1,2408	63,14	62,77	37,99 37,85	38,02	28,3

Получение дивинилацеталей. В медный реактор, снабженный медной мешалкой, капельной воронкой и дефлегматором, который соединен с прямым холодильником, помещали 0,5 моля гранулированного едкого кали и нагревали до 180—220°. В реактор по каплям вводили 0,1 моля соответствующего β, β' -дихлордиэтилацетала таким образом, чтобы температура в парах при остаточном давлении 70—100 мм была равна 60—100°. Продукт дегидрохлорирования отгонялся с водой, образующейся в процессе реакции. Отгон насыщали поташом, экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Физико-химические константы, выходы и результаты элементарного анализа полученных дивинилацеталей приведены в табл. 1.

Полимеризация дивинилацеталей. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, как описано ранее [3—5]. Полимеры освобождали от непрореагировавших мономеров перегонкой с водяным паром и сушили в вакууме (10 мм) при 54°. Элементарный состав полидивинилацеталей идентичен составу исходных мономеров. Характеристические вязкости полимеров определяли, используя растворы в бензоле (20°). Гидролиз полученных полимеров осуществляли по ранее описанной методике [3] и одновременно при этом определяли содержание дивинилацетальных звеньев; оно составляло ~100%.

Выводы

1. Синтезированы дивинилкапрональ, дивинилэнанталь, дивинил-3-метоксипропаналь, дивинил-3-этоксипропаналь, дивинил-3-*n*-пропоксипропаналь, дивинил-3-(β -хлорэтокси)пропаналь и виниловый эфир дивинил-3-оксипропанала и изучена их способность к циклической полимеризации.

2. Показано, что полимеризация указанных мономеров в присутствии радикальных инициаторов подобно полимеризации других дивинилацеталей и дивинилкеталей протекает по циклическому механизму и приводит к образованию ацетальных производных поливинилового спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Ж. общей химии, 30, 697, 1960.
2. С. Г. Мацюян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, СССР, Москва, июнь 1960, Секция I, стр. 101.
3. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, М. Г. Аветян, Высокомолек. соед., 3, 562, 1961.
4. С. Г. Мацюян, Л. М. Акопян, Высокомолек. соед., 3, 1311, 1961.
5. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Высокомолек. соед., 3, 1317, 1961.
6. K. F. Beal, C. J. V. Thor, J. Polymer Sci., 1, 543, 1946.
7. R. H. Hall, E. S. Stern, J. Chem. Soc., 1954, 3388.

STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION. X.
CAPACITY OF SOME DIVINYLCETALS FOR CYCLIC POLYMERIZATION.

S. G. Matsoyan, M. A. Eliazyan, E. Z. Gevorkyan

Summary

Divinylcapronal, divinylanthal, divinyl-3-methoxypropanal, divinyl-3-ethoxypropanal, divinyl-3-n-propoxypropanal, divinyl-3(β -chloroethoxy) propanal and the vinyl ether of divinyl-3-hydroxypropanal have been synthesized. Polymerization of these compounds has been shown to proceed according to the cyclic mechanism with the formation of acetal derivatives of polyvinyl alcohols.