

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРОПЕНИЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. 2-ИЗОПРОПЕНИЛФУРАН

A. M. Полякова, B. B. Коршак, H. A. Липатников

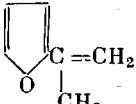
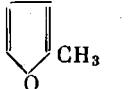
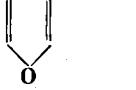
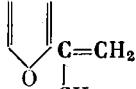
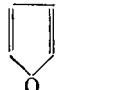
В предыдущем сообщении [1] нами описана свободнорадикальная и ионная полимеризация 2-изопропенилтиофена. Было установлено, что 2-изопропенилтиофеин полимеризуется под давлением термически и в присутствии инициаторов радикального типа с образованием сравнительно низкомолекулярных полимеров, с выходом от 10 до 35%. Применение катализаторов ионного типа дало нам возможность получить высокомолекулярные полимеры с хорошим выходом. Так, в присутствии $TiCl_4$ в растворителях (толуоле и хлористом метилене) образуются при $-72\text{--}80^\circ$ высокомолекулярные продукты с ограниченной растворимостью, обладающие структурой, близкой к кристаллической. Полимеризация в присутствии $TiCl_4$ в хлористом метилене протекает с выходом $\sim 100\%$.

Настоящее исследование посвящено полимеризации 2-изопропенилфурана.

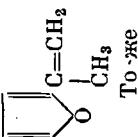
Согласно литературным данным [2,3] 2-изопропенилфуран не образует гомополимера без воздействия давления в присутствии инициатора радикального типа и лишь при нагревании с $SnCl_4$ [3] полимеризуется с образованием мягкой смолы желтого или красного цвета. Однако 2-изопропенилфуран способен вступать в сополимеризацию с рядом мономеров [2].

Нами исследовалась полимеризация 2-изопропенилфурана в условиях, аналогичных описанным ранее [1] в случае полимеризации 2-изопропенилтиофена: с применением давления без инициаторов и при атмосферном давлении в присутствии ионных катализаторов. Результаты опытов представлены в таблице. Подобно 2-изопропенилтиофеину 2-изопропенилфуран способен к термической полимеризации под давлением: при 120° и 6000 atm образуется полимер в виде вязкой массы, который после переосаждения принимает вид порошка. Молекулярный вес полимера равен 2230 (коэффициент полимеризации 21), выход полимера составляет 16,3%. Повышение температуры опыта до 160° приводит к уменьшению молекулярного веса образующегося полимера почти вдвое. Значительно успешнее протекает полимеризация 2-изопропенилфурана в присутствии катионного катализатора $TiCl_4$ (2,56 мол. %) в хлористом метилене при -72° . Выход полимера в этом случае составляет 46,6%, реакция завершается практически в течение нескольких минут. Применение вдвое большего количества катализатора в тех же условиях существенно изменяет характер образующегося полимера: в то время как при концентрации $TiCl_4$, равной 2,56 мол. %, получен растворимый в бензole продукт с приведенной вязкостью 0,09 (0,4%-ного раствора в бензоле, при 20°), повышение концентрации катализатора до 5,12 мол. % привело к образованию смеси растворимого и нерастворимого полимеров, с преобладанием последнего (80%). Менее активным катализатором оказался эфират фтористого бора. В случае применения комплексного катализатора $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ образуется 11%

Полимеризация фурановых соединений

Мономер	Условия полимеризации				Выход полимера (пере- осажденно- го), вес. %	Внешний вид поли- мера	Приведен- ная вяз- кость ¹	Мол. (ко- эффициент поли- меризации)	Температура плавле- ния полимера, °С		Элементарный состав полимера, %			
	давле- ние, ат	темпер- атура, °С	про- должи- тель- ность, часы	инициатор (мол. %)					в капил- ляре	по термо- механической кри- вой	найдено	вычислено	С	Н
	6000	120	5	—	16,3	Светло- коричне- вый по- рошок	0,14	2230 (21)	142	131	77,08 76,95	7,21 7,24	77,74	7,45
То же	6000	160	5	—	17,7	То же		1140 (10,5)	130	141	77,85	6,85	77,74	7,45
	6000	120	5	—	0									
	6000	180	5	—	1,3	Белый порошок	Нерас- творимый		220 раз- лагается	Не пла- вится				
То же	6000	100	5	Перекись бен- зола (0,5)	2,3	То же	То же		160	—				
	1	-72	1,5	TiCl ₄ (2,56) в 25 мл CH ₂ Cl ₂ на 2,295г мономера	46,6	То же	0,09		140	136	76,94 77,12	7,44 7,51	77,44	7,45
То же	1	-72	1,5	TiCl ₄ (5,42) в 25 мл CH ₂ Cl ₂ на 2,295г мономера	54,2 19,5	То же	Нерас- творимый		Разлага- ется око- ло 400°	176	76,97 77,09	7,40 7,44	77,44	7,45
	1	-72	1,5	То же	0	—	0,13		157	77,45 77,61	7,53 7,46	77,44	7,45	

Продолжение

Мономер	Условия полимеризации			Элементарный состав полимера, %		
	давление, атм	температура, °С	продолжительность, часы	инициатор (мол. %)	внешний вид полимера	приведенная вязкость
	1	-72	1,5	$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2,5) ¹ , CH_2Cl_2 на 2,295 г мономе- ра	19,3	то же 0,07
	1	-70	5	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (8) TiCl_4 (2,5), 25% -ный рас- твор мономера в <i>n</i> -гентане	11,0	то же нерас- творимый
То же						Не пла- вится

¹ В бензоле при 20°, $c = 0,4\%$.

нерасторимого полимера. Необходимо отметить, что незамещенный фуран не полимеризуется под действием TiCl_4 в указанных выше условиях и образует незначительное количество полимера при проведении полимеризации под давлением.

Сопоставление результатов полимеризации 2-изопропенилфурана и 2-изопропенилтиофена [1] показывает, что последний из них полимеризуется с большей легкостью, особенно в присутствии ионных катализаторов. Аналогичное явление отмечено Котоном [4] для соответствующих винильных соединений фурана и тиофена в случае их радикальной полимеризации.

Как было установлено и для 2-изопропенилтиофена, 2-изопропенилфуран полимеризуется за счет раскрытия двойной связи изопропенильной группы, что видно из приведенных на рис. 1 ИК-спектров поглощения мономерного 2-изопропенилфурана (рис. 1, а) и полимеров 2-изопропенилфурана (рис. 1, б и в). Полоса поглощения валентных колебаний С—С-связи в области 1685 cm^{-1} , интенсивная в спектре мономера, почти исчезает в спектрах полимеров. Те же спектры указывают на сохранение фурановых циклов в полимерах, о чем свидетельствуют полосы поглощения в области 1010 и 1160 cm^{-1} .

Однако образование нерасторимого полимера при ионной полимеризации 2-изопропенилфурана позволяет предполагать, что кроме двойной связи изопропенильной группы в образовании полимера принимают участие и двойные связи фуранового цикла. Одним из нас [5] было показано, что фуран и сильван полимеризуются за счет двойных связей в присутствии ионных катализаторов при 20° и выше.

Полимеризация с сохранением циклической структуры и участием двойной связи фура-

К статье А. М. Поляковой, В. В. Коршака, И. А. Липатникова

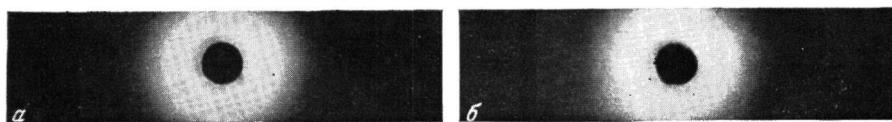
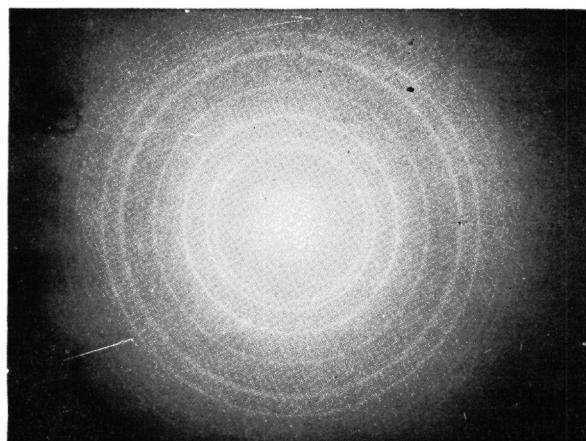


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров 2-изопропенилфурана, полученных в присутствии $TiCl_4$:

a — фракция нерастворимого полимера; *b* — фракция растворимого полимера

К статье К. С. Минскер, А. Г. Кронман и др.



Электронограмма кристаллического поливинилхлорида. (Полимеризация винилхлорида в среде масляного альдегида, содержащего собственные перекисные соединения)

К статье Г. С. Колесникова, Г. Т. Гургенидзе

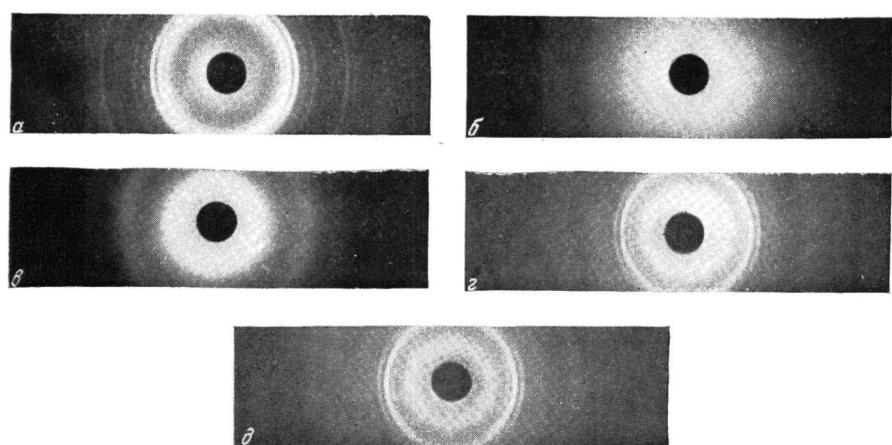


Рис. 2. Рентгенограммы:

а — полиэтиленазелайнат; *б* — изотактический ПММА до отжига; *в* — изотактический ПММА после отжига; *г* — привитый сополимер до отжига; *д* — привитый сополимер после отжига

нового кольца была показана Барром и Розе [6] на примере катионной полимеризации 2,3-дигидрофурана. Котон [4] также предполагает, что двойные связи фуранового кольца участвуют в образовании полимера 2-винилфурана.

Рис. 1. ИК-спектры поглощения:

а — мономерный 2-изопропенилфуран; *б* — растворимый полимер 2-изопропенилфурана, полученный в присутствии 2,56 мол. % $TiCl_4$; *в* — то же, нерастворимый, полученный в присутствии 5,12 мол. % $TiCl_4$.

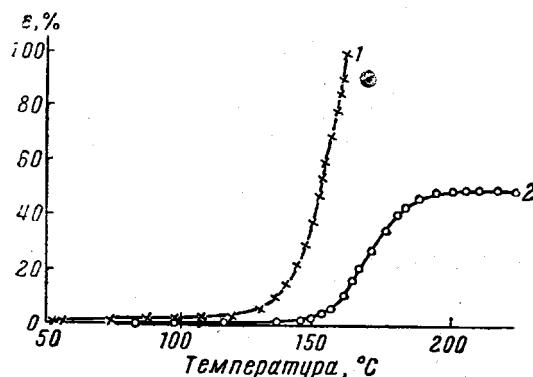
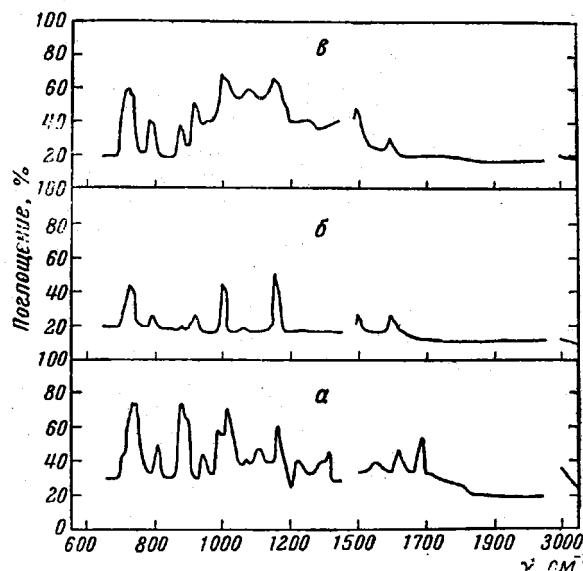
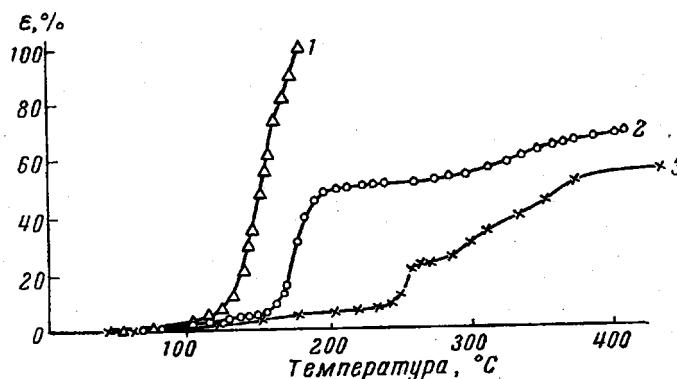


Рис. 3. Термомеханические кривые полимеров 2-изопропенилфурана, полученных в различных условиях:

1 — с 2,56 мол. % $TiCl_4$, растворимый;
2 — с 5,12 мол. % $TiCl_4$, фракция растворимого полимера

Рис. 4. Термомеханические кривые полимеров:

1 — 2-изопропенилфурана, полученного под давлением; 2 — 2-изопропенилфурана, полученного с 5,12 мол. % $TiCl_4$, нерастворимого; 3 — фурана, полученного под давлением



Полученные нами полимеры были подвергнуты рентгенографическому анализу. Как видно из рентгенограммы, представленной на рис. 2, *а* (см. вклейку, стр. 386) полимер 2-изопропенилфурана, полученный в при-

существии $TiCl_4$ (нерасторимый), имеет структуру с небольшой степенью упорядоченности; растворимая фракция этого полимера является почти аморфной (рис. 2, б).

Исследованы также термомеханические свойства полученных полимеров. Термомеханические кривые представлены на рис. 3 и 4. Как видно из рисунков, характер кривых для полимеров, полученных термически под давлением (рис. 4, кривая 1) и без применения давления в присутствии 2,56 мол. % $TiCl_4$, растворимых в бензоле (рис. 3, кривая 1), почти одинаков. Существенно отличаются кривые для полимеров, полученных в присутствии 5,12 мол. % $TiCl_4$ (рис. 3 и 4, кривые 2), причем нерастворимая фракция полимера (рис. 4, кривая 2) не обнаруживает течения (полимер обугливается при температуре $\sim 400^\circ$). Подобным же образом ведет себя полимер фурана (рис. 4, кривая 3), полученный под давлением.

Экспериментальная часть

Мономерный 2-изопропенилфуран получен по известной методике [7] из этилового эфира 2-фуранкарбоновой кислоты и йодистого метилмагния с последующей дегидратацией образовавшегося карбинала, [2-(2'-окси-2'-пропил) фурана] действием уксусного ангидрида в присутствии уксуснокислого натрия; т. кип. $56-57^\circ/75$ мм; $n_D^{20} 1,4970$. Константы полученного мономера совпадают с приведенными в литературе [7].

Полимеризацию проводили по методике, описанной ранее [1]. Для опытов под давлением применяли свинцовые ампулы. Остальные опыты проводили в четырехгорлой колбе в токе сухого азота, очищенного от кислорода. Растворимые полимеры очищали переосаждением из бензола метиловым спиртом, нерастворимые — промыванием с последующей сушкой до постоянного веса при 56° в вакууме. Молекулярный вес определяли криоскопическим методом в бензоле. Вязкость измеряли в вискозиметре, описанном Рафиковым [8], при 20° в бензоле. Термомеханические кривые снимали, как и ранее [1], при нагрузке 100 г на пулансон диаметром 4 мм.

Авторы приносят благодарность А. И. Китайгородскому и его сотрудникам и Н. А. Чумаевскому за рентгенографическое и спектроскопическое исследования полимеров.

Выводы

Исследовалась свободнорадикальная и ионная полимеризация 2-изопропенилфурана, получены полимеры и определены их свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Полякова, В. В. Коршак, Н. А. Липатников, Высокомолек. соед., 3, 1144, 1961.
2. G. B. Bachman и др., Industr. and Engng. Chem., 43, 997, 1951.
3. А. М. Шур, В. В. Андреев, Ученые записки Кишиневского государственного университета, 7, 85, 1953.
4. И. В. Андреева, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 110, 75, 1956; М. М. Котон, J. Polymer Sci., 30, 331, 1958.
5. В. В. Коршак, А. С. Султанов, А. А. Абдувалиев, Узбекский хим. ж., 1959, № 4, 39.
6. D. Vagg, J. Rose, J. Chem. Soc., 1954, 3766.
7. G. B. Bachman, L. V. Heisey, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1985, 1949; T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, 15, 1118, 1932.
8. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

POLYMERIZATION OF ISOPROPENYL HETEROCYCLIC COMPOUNDS

II. 2-ISOPROPENYLFURAN

A. M. Polyakova, V. V. Korshak, N. A. Lipatnikov

Summary

The free radical and ionic polymerization of 2-isopropenylfuran was investigated. The properties of the resultant polymers were determined.