

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

A. M. Полякова, B. V. Коршак, M. D. Сучкова

В предыдущем сообщении [1] нами описана полимеризация фенилацетилен под давлением. Настоящая работа содержит данные о полимеризации пропаргилового спирта. В литературе таких сведений не имеется. Нами проведено исследование полимеризации с применением давления от 1500 до 6000 ат. Результаты опытов представлены в табл. 1—4.

Оказалось, что, подобно фенилацетилену, пропаргиловый спирт полимеризуется под давлением в отсутствие инициаторов, однако с меньшей конверсией. Так, например, под давлением 6000 ат при 120° в течение 6 час. фенилацетилен образует полимер с выходом 67%; в тех же условиях конверсия пропаргилового спирта составляет лишь 11%. Так же как и в случае фенилацетилен, полимеризация пропаргилового спирта, протекая за счет раскрытия C≡C-связей, приводит к образованию макромолекул с сопряженными связями, о чем свидетельствуют спектры ЭПР (см. табл. 4). Исчезновение C≡C-связей мономера и появление C=C-связей в полимере достаточно убедительно показывают ИК-спектры поглощения, представленные на рис. 1 (спектры *a* и *b*).

Полоса поглощения в области 2100—2140 cm^{-1} , характерная для C≡C-связи, интенсивна в спектре мономерного пропаргилового спирта (рис. 1, *a*, 2120 cm^{-1}) и полностью отсутствует в спектре полимера

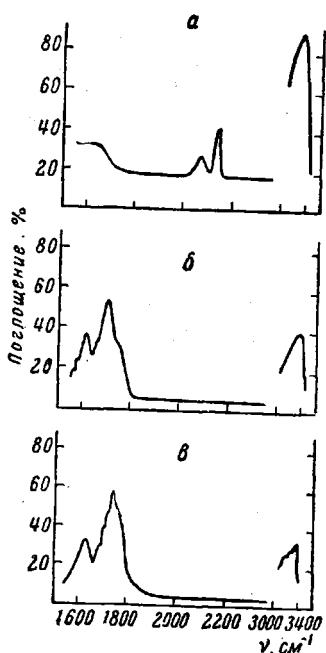


Рис. 1. ИК-спектры поглощения:
a — мономерный пропаргиловый спирт; *b* — полимер пропаргилового спирта; *c* — ацетилированный полимер пропаргилового спирта

(рис. 1,*b*), где появляются полосы поглощения в области 1600—1700 cm^{-1} . Полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям C=C-связи, лежит, как известно, в области 1600—1680 cm^{-1} .

Наличие гидроксильных групп в полимере пропаргилового спирта было доказано нами путем ацетилирования. На рис. 1,*c* представлен ИК-спектр поглощения ацетилированного полимера пропаргилового спирта. Полоса поглощения в области 1750 cm^{-1} указывает на наличие CO-групп.

ИК-спектры *a*, *b* и *c* (рис. 1) содержат полосу поглощения в области 3320—3350 cm^{-1} . Она интенсивна в спектре *a* и слабее в спектре *b* и *c*, особенно — в спектре *c*. В спектрах *b* и *c* эта полоса может быть отне-

Таблица 1

Термическая полимеризация пропаргилового спирта

Опыт, №	Условия опыта			Продукты полимеризации											
	давление, ат	температура, °С	продолжительность, часы	внешний вид полимера		выход переосажденного полимера, вес. %	молекулярный вес, средний (коэффициент полимеризации)	удельная вязкость 2,5%-ного раствора в пионкане	содержание гидроксильных групп, вес. %	элементарный состав полимера, %*					
				неочищенного	переосажденного					найдено	вычислено	с	н	о	
1	1	120	6	Не полимеризуется	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	1	150—200	9	Желтоватая жидкость	Твердый коричневый ¹	41	Нерастворим	—	—	—	—	—	—	—	
3	6000	120	6	Темно-красное масло	Желтый порошок	11,2	567 (10)	0,12	5,6	67,63 67,75	6,89 6,93	25,48 25,32	64,27	7,19 7,19	28,54
4	6000	120	10	То же	То же	16,6	545 (10)	—	4,8	—	—	—	—	—	—
5	6000	120	12	» »	» »	14,0	463 (8)	0,12	5,86	—	—	—	—	—	—
6	6000	120—130	14	Темно-красный сироп	» »	28,0	725 (13)	—	—	70,09 69,90	7,03 6,95	22,88 23,15	64,27	7,19 7,19	28,54
7	6000	140	6	То же	» »	28,9	641 (11)	—	—	70,30 70,55	7,12 7,12	22,58 22,33	64,27	7,19 7,19	28,54
8	6000	140	12	Каучукоподобный	Желтый порошок, растворимый	31,8	1500 (30)	0,36	7,3	70,54	7,02	22,44	64,27	7,19 7,19	28,54
					Темно-красный порошок, нерастворимый	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	6000	140	30	Твердый, темно-красный	То же	22,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
					» »	61,0	—	—	—	70,17 70,43	6,99 7,11	22,34 22,46	64,27	7,19 7,19	28,54
10	6000	150	6	» »	» »	13,0	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—
					» »	85,0	—	—	—	68,48 68,52	6,80 6,86	24,72 24,62	64,27	7,19 7,19	28,54

¹ Выделен отгонкой мономера. * В мономере найдено 30,5%, вычислено 30,3. ² Найденный элементарный состав мономера соответствует вычисленному.

Таблица 2

Влияние давления на процесс полимеризации пропаргилового спирта
(температура опыта 150°, продолжительность 6 час.)

Паралл., см H ₂	Внешний вид полимера неочищенного пересаженного	Выход полимера, вес. % неочищенного пересаженного	Молекулярный вес, средний (ко- эффициент мо- лимеризации) или чуд	Элементарный состав полимера, %					
				Найдено			Вычислено		
				C	H	O	C	H	O
6000	Темно-красный твёрдый	Желтый порошок	100	13	0,12 ¹	—	—	—	—
		Темно-красный порошок	85	—	68,48	6,80	24,72	7,19	28,54
	Темно-красный сироп	Желтый порошок	56,0	24,7	700 (13)	68,52	24,62	64,27	28,54
3000	Темно-красное масло	То же	32,0	18,0	387 (7)	—	—	—	—
1500	Желтоватая жид- кость	—	—	3,5	—	—	—	—	—

¹ Чуд определены при концентрации 2,5% в дioxане при 20°.

сена к частоте валентных колебаний OH-группы. В спектре *a* она налагается на полосу валентных колебаний CH≡3270 см⁻¹. Наличие в спектре *b* полосы поглощения, отвечающей OH-группе, указывает на то, что ацетилирование полимера пропаргилового спирта протекает далеко не полностью. На это указывают и результаты ацетилирования (см. табл. 1).

Необходимо отметить, что элементарный анализ показал различие в составе мономерного пропаргилового спирта и его полимера: увеличение содержания углерода и уменьшение содержания кислорода в полимере по сравнению с мономером. Изменение элементарного состава при переходе от мономера к полимеру наблюдалось также при полимеризации аллилового спирта [3]. Это обстоятельство, а также низкие значения ацетильного числа полимера позволяют предположить, что гидроксильные группы пропаргилового спирта претерпевают превращения в процессе полимеризации. Можно предположить взаимодействие гидроксильных групп с отщеплением воды. Не исключена возможность и более сложного превращения.

О межмолекулярном взаимодействии цепей полимера пропаргилового спирта свидетельствует тот факт, что в опытах при 140° с продолжительностью, равной 12 и 30 час., и при 150° в течение 6 час. в результате полимеризации образуется нерастворимый продукт, количество которого возрастает с увеличением продолжительности нагревания и с

Таблица 3

Влияние инициаторов на полимеризацию пропаргилового спирта

Давление, атм	Условия опыта			Результаты опыта			Мол. вес, средний	
	Темпера- тура, °С	Продол- житель- ность, часы	Инициатор ¹ (мол. %)	Внешний вид полимера		Выход переосажде- нного полимера, %		
				неочищенного	переосажден- ного			
6000	120—130	1	ПТБ (1)	Взрывная полимеризация				
6000	120	5	То же	Темно-красное масло	Желтый порошок	14,3	490	
6000	130	6	» »	То же	То же	6,2 ²		
1	120	6	» »	Не полимеризуется		—	—	
1	150	6	» »	То же		—	—	
1	200	6	» »	» »		—	—	
1	70—150	12	(изо-C ₄ H ₉) ₃ B (1)	» »		—	—	
1	80	6	ПБ (1)	Следы полимера		—	—	
6000	80	6	ПБ (0,3)	То же		—	—	
6000	50	—	ДЭПОК (1)	Не полимеризуется		—	—	
6000	80	—	АДН (0,3)	Темно-красная жидкость	Твердый коричневый	8,3	Нерастворимый	

¹ ПТБ — перекись третичного бутила; ПБ — перекись бензоила; ДЭПОК — диэтилпероксидикарбонат; АДН — динитрил азомезомасляной кислоты.

² Полимеризация в 50%-ном водном растворе.

Таблица 4

Результаты исследования спектров ЭПР

Вещество	Мол. вес	Число парамагнитных центров ¹ / г
Пропаргиловый спирт (мономер)	56	Парамагнитный резонанс не обнаружен ²
Полимер пропаргилового спирта	189	То же
То же	560	0,5·10 ¹⁶
» »	730	2·10 ¹⁶
» »	1500	4·10 ¹⁶
» »	Нерастворим	6·10 ¹⁶

¹ Спектры ЭПР снимали при комнатной температуре на длине волн 3,2 см. Все спектры представляют собой узкие синглеты с $g=2,00$ и с расстоянием между точками максимального наклона 12 ± 3 арстеда.

² При чувствительности установки 10⁻¹¹ моля дифенилпикрилгидразина.

повышением температуры (опыты 8, 9 и 10 табл. 1). Как видно из таблицы, при 150° образуется 85% нерастворимого полимера. Эти полимеры обнаруживают сигналы ЭПР (табл. 4).

На основании полученных результатов очевидно, что спивание полимерных цепей происходит за счет гидроксильных групп, а полимеризация мономерного пропаргилового спирта протекает по связям $\text{C} \equiv \text{C}$ с образованием молекул с системой сопряженных связей, но не за счет присоединения OH -группы к $\text{C} \equiv \text{C}$ -связям, как можно было ожидать.

Нами исследовалась способность пропаргилового спирта к полимеризации в различных условиях: в присутствии инициаторов и в отсутствие их, под давлением и без применения давления. Как видно из табл. 1, пропаргиловый спирт не полимеризуется при атмосферном давлении термически при 120° и лишь при длительном нагревании до 200° образует незначительное количество нерастворимого полимера. Под давлением 6000 ат уже при 120° наблюдается образование твердого растворимого,

полимера, выход которого несколько возрастает с увеличением продолжительности опыта. Повышение температуры опыта при том же давлении приводит к заметному увеличению конверсии. Молекулярный вес полимера изменяется незначительно при переходе от 120 до 140° при шестичасовой продолжительности опыта. Более длительное нагревание вызывает значительный рост молекулярного веса, увеличение выхода полимера и образование нерастворимого продукта, а при 150° 85% нерастворимого полимера образуется за 6 час.

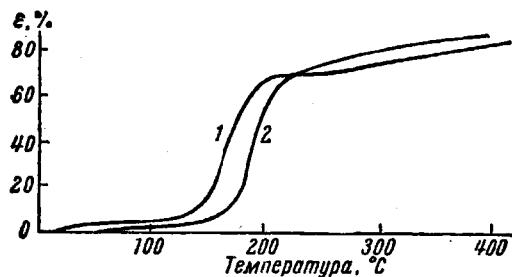


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров пропаргилового спирта, полученных при различных температурах:
1 — при 120°, молекулярный вес 730; 2 — при 140°, молекулярный вес 1500

Образование нерастворимого полимера наблюдалось только в случае применения давления порядка 6000 ат. Как показали результаты исследования влияния давления на процесс полимеризации пропаргилового спирта, представленные в табл. 2, при давлении 3000 ат образуется только растворимый полимер с молекулярным весом 700. Дальнейшее понижение давления приводит к снижению конверсии и уменьшению молекулярного веса полимера. При атмосферном давлении получено незначительное количество маслообразного продукта.

Нами изучалось также влияние инициаторов на способность пропаргилового спирта к полимеризации (табл. 3). Как видно из таблицы, применение инициатора — перекиси третичного бутила при 6000 ат и 130° вызывает взрывную полимеризацию, сопровождающую карбонизацией продукта. При 120° в тех же условиях инициатор оказывает незначительное влияние на выход и молекулярный вес полимера по сравнению с термической полимеризацией (табл. 1). Попытка полимеризации пропаргилового спирта в водном растворе при 130° привела к получению продукта с выходом 6%. Без воздействия давления в присутствии инициаторов полимеризация не происходит. Не образуется полимер и под действием давления при 50—80° в присутствии перекисных инициаторов, и лишь применение динитрила азоизомасляной кислоты в качестве инициатора привело к образованию небольшого количества полимера.

Таким образом, инициаторы практически не оказывают влияния на способность пропаргилового спирта к полимеризации; полимеризация происходит термически под давлением. Нами были сделаны попытки получения полимеров аллилового спирта в тех же условиях, в которых полимеризуется пропаргиловый спирт, однако ни в одном случае образования полимера практически не происходило.

Как указано в таблицах, полимер пропаргилового спирта получается окрашенным от желтого до коричневого. Растворимость в абсолютном спирте, ацетоне, диоксане падает с повышением температуры полимеризации.

Были определены термомеханические свойства полимеров пропаргилового спирта. Полученные кривые представлены на рис. 2. Исследование термомеханических свойств показало, что полимеру, полученному

при более высокой температуре (140°) с молекулярным весом 1500, соответствует и более высокая температура размягчения по сравнению с полимером, образовавшимся при 120° и имеющим молекулярный вес 730; в то же время нерастворимый полимер, полученный при 150° , оказался неплавким. Как указано выше, для образцов полимеров пропаргилового спирта были сняты спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Результаты исследования полученных спектров представлены в табл. 4. Как видно из таблицы, низкомолекулярные фракции полимера не показывают сигнала ЭПР. Интенсивность сигнала возрастает с увеличением молекулярного веса полимера. Нерастворимый полимер показывает сигнал, близкий к сигналу ЭПР полимера с молекулярным весом 1500.

Экспериментальная часть

Мономерный пропаргиловый спирт имел т. кип. $113,5-114^\circ$; n_D^{20} 1,4320; по литературным данным т. кип. 113,6; n_D^{20} 1,4320 [3].

Полимеризацию проводили по стандартной, ранее описанной [1] методике, в запаянных стеклянных ампулах в опытах без применения давления и в свинцовых — под давлением. Растворимые полимеры очищали переосаждением из ацетона и диоксана водой. Молекулярный вес определяли криоскопическим методом в диоксане. Вязкость измеряли также в диоксане при 20° в вискозиметре, описанном Рафиковым [4]; концентрация растворов составляла 2,5 %. Содержание гидроксильных групп определяли по методу Верлея.

Авторы приносят глубокую благодарность Н. А. Чумаевскому за снятие ИК-спектров поглощения и Б. Л. Лифшицу и Н. К. Бельскому за снятие спектров ЭПР и обсуждение полученных результатов.

Выводы

Исследована способность к полимеризации пропаргилового спирта под давлением и без применения давления. Получены полимеры и определены их свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, Высокомолек. соед., 2, 1246, 1960.
2. F. Bouet-Kavenoki, Bull. soc. chim., 1954, 624.
3. A. L. Неппене, K. W. Greenlee, J. Amer. Chem. Soc., 67, 464, 1945.
4. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

STUDIES IN THE POLYMERIZATION OF ACETYLENIC COMPOUNDS UNDER PRESSURE

II. POLYMERIZATION OF PROPARGYLIC ALCOHOL

A. M. Polyakova, V. V. Korshak, M. D. Suchkova

Summary

The polymerization of propargylic alcohol under pressures of 1000 to 6000 atm. has been investigated. It has been found that the alcohol undergoes thermal polymerization under pressure with the formation of polymers containing conjugated bonds. The properties of the polymers obtained have been determined.