

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

IX. ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕНТАДИЕНОВ-1,6
В ПРИСУТСТВИИ РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова

В последние годы работами Марвела [1] было установлено, что полимеризация гептадиена-1,6 при помощи катализатора типа Циглера и α,α -диметиленпимелиновой кислоты и ее производных (2,6-замещенные гептадиены-1,6) в присутствии радикальных инициаторов приводит к образованию растворимых полимеров, элементарное звено которых включает шестичленный цикл. До настоящего времени не была изучена возможность такой циклической полимеризации 4-замещенных гептадиенов-1,6.

В настоящей работе описано исследование радикальной полимеризации некоторых 4-замещенных гептадиенов-1,6: диаллилмалонового эфира, диаллилацетоуксусного эфира, диаллилуксусной кислоты и α,α -диаллилакетона. Способность указанных мономеров к циклической полимеризации изучали при проведении реакции в массе при нагревании в присутствии перекиси бензоила и динитрила азотомасляной кислоты.

В таблице приведены данные о зависимости глубины превращения от продолжительности и температуры полимеризации, а также от концентрации и характера инициатора. Как видно из таблицы, выход полимера в присутствии перекиси бензоила значительно выше, чем в присутствии

Полимеризация 4-замещенных гептадиенов-1,6

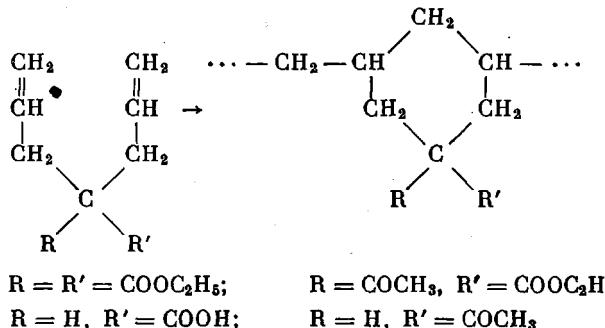
Мономер	Количество инициатора, мол. %		Температура полимеризации, °C	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	T пл., °C	Ненасыщенность полимера, %	Молекулярный вес полимера
	перекись бензоила	динитрил азотомасляной кислоты						
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	2	—	80	13	54,0			
	1	—	80	33	30,3			
	2	—	100	44	30,6	42—55	1,28	12400
	—	2	100	44	22,2			
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	2	—	160	30	15,8			
	2	—	160	40	20,0			
	—	2	80	29	33,2	53—64	3,22	14900
	—	2	80	29	15,3			
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	2	—	80	29	30,0	130—142	1,87	12100
	—	2	80	41	36,0			
	—	2	80	54	14,7			
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CHCOCH}_3 \end{array}$	2	—	80	18	17,8	—	—	—
	—	2	80	30	13,3			

динитрила азоизомасляной кислоты. Повышение температуры полимеризации диаллилмалонового эфира выше 80° приводит к снижению выхода полимера. В этой таблице приведены также данные о свойствах полученных нами полимеров, первые три из которых представляют собой плавкие белые порошки.

Они хорошо растворяются в уксусной кислоте, бензоле, четыреххлористом углероде и в горячем спирте. Молекулярный вес полимеров, найденный эбулиоскопическим методом, колеблется в пределах 12 000—15 000. Поли- α,α -диаллилацетон является стекловидной массой, которая растворима в органических растворителях. Характеристическая вязкость полимера диаллилмалонового эфира равна 0,11 (бензол, 20°). Анализ полимеров бромид-броматным методом показал содержание остаточной ненасыщенности ~ 1—3% при расчете на двойные связи мономера (100%). Данные анализа подтверждаются также отсутствием практически поглощения в ИК-спектрах полимеров в области двойной связи. Из полученных результатов следует, что процесс полимеризации протекает с участием двух винильных групп исходных мономеров без образования поперечных связей.

При исследовании ИК-спектров полученных полимеров найдены полосы поглощения 931, 1015, 1054 cm^{-1} , что по литературным данным [2] свидетельствует о наличии замещенных циклогексановых колец в полимере. В области колебаний С—Н-связей получено интенсивное поглощение 1453 cm^{-1} , которое характерно для метиленовых групп шестичленных циклоопарафинов [3].

Таким образом, изученные нами 4-замещенные гептадиены-1,6 полимеризуются в присутствии радикальных инициаторов по циклическому механизму с образованием циклогексановых колец в главной цепи полимера по схеме:



Интересно отметить, что при нагревании полидиаллилуксусной кислоты до 300° происходит декарбоксилирование с образованием растворимого в бензоле полимера — полигексагидробензила, что подтверждается также изучением ИК-спектра поглощения этого полимера.

Экспериментальная часть

Диаллилмалоновый эфир [4] и диаллилацетоуксусный эфир [5] были получены обычным способом алкилирования малонового и ацетоуксусного эфиров с помощью бромистого аллила.

Диаллилуксусная кислота [6] и α , α -диаллилацетон [7] были синтезированы декарбоксилированием соответствующих кислот, полученных в свою очередь омылением эфиров этих кислот. Константы всех полученных 4-замещенных гептадиенов-1,6 совпали с литературными данными.

П о л и м е р и з а ц и я. Во всех случаях полимеризацию проводили в блоке в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения мономера (2 мл) и инициатора ампулы герметизировали, запаивали в атмосфере чистого азота и нагревали в термостате. По окончании полимеризации полимеры освобождали от непрореагированного мономера перегонкой с водяным паром и очищали переосаждением из спиртового раствора водой. В случае полидиаллилуксусной кислоты осаждение производили петролейным эфиром из раствора в уксусной кислоте. Полученные полимеры сушили

в вакууме над фосфорным ангидридом. Величину непредельности полимеров определяли бромированием бромом в момент выделения при взаимодействии бромид-броматной смеси с уксусной кислотой, являющейся растворителем. Молекулярный вес полимеров определяли эбулийоскопически в бензоле, а в случае полидiallyлуксусной кислоты — в изопропиловом спирте.

Выводы

Исследована способность 4-замещенных гептадиенов-1,6: диаллилмалонового эфира, диаллилацетоуксусного эфира, диаллилуксусной кислоты и α, α -диаллилацетона к циклической полимеризации в присутствии радикальных инициаторов.

Изучены свойства полученных полимеров и показано, что в условиях радикальной полимеризации две винильные группы 4-замещенных гептадиенов-1,6 реагируют по типу «голова к хвосту» с образованием циклических растворимых полимеров, содержащих циклогексановые кольца в главной цепи полимера.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
24 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, J. K. Stille, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1740, 1958; C. S. Marvel, R. D. West, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5771, 1957.
2. Л. Беллами, Инерактивные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957, стр. 38.
3. Применение спектроскопии в химии, Изд. ин. лит., 1959, стр. 293.
4. M. Conrad, C. Bischoff, Liebig's Ann., 204, 171, 1880; Препаративная органическая химия, Госхимиздат, 1959, стр. 627.
5. C. H. Wolff, Liebig's Ann., 201, 47, 1880.
6. M. Conrad, C. Bischoff, Liebig's Ann., 204, 173, 1880; Словарь орг. соед., т. 1, 629.
7. J. M. Conia, Bull. Soc. chim. France, 1956, 1392.

STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION. IX. CYCLIC POLYMERIZATION OF 4-SUBSTITUTED HEPTA-1,6-DIENES IN THE PRESENCE OF RADICAL INITIATORS

S. G. Matsoyan, G. M. Pogosian, R. K. Skripnikova

Summary

The polymerization of diallylmalonic ester, diallylacetoacetic ester, diallylacetic acid and α, α -diallylacetone in the presence of radical initiators has been studied. The properties of the resultant polymers have been investigated and it has been shown that the polymerization reaction proceeds according to the cyclic mechanism, with the formation of six-membered rings in the chain.