

541.64+678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

XII. ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ТРИВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, М. А. Элиазян

Развивая опубликованные нами ранее работы [1—4] по исследованию циклической полимеризации изолированных диеновых соединений, мы задались целью изучить полимеризацию разветвленных триеновых систем. На основании представлений о механизме полимеризации 1,6-диеновых систем можно было бы ожидать, что тривинильные соединения, тройные связи которых разветвлены и удалены друг от друга в 1,6-положении, должны образовать полимеры с мостиковыми бициклическими звеньями. Недавно появилось краткое сообщение Трифана и Хоглена [5] о возможности получения таких полимеров*.

В настоящей работе описывается исследование полимеризации ряда разветвленных триеновых соединений: тривинилортоформиата, тривинилфосфата, бромгидрата триаллиламина, триаллилацетонитрила, триаллил-ацетамида, триаллилкарбинола и ацетата триаллилкарбинола. Синтез этих триеновых мономеров, за исключением тривинилортоформиата, осуществляли описанными в литературе способами или на основании патентных данных. Синтез тривинилортоформиата производили отщеплением хлористого водорода от три-(β -хлорэтил)ортоформиата, который в свою очередь был получен переэтерификацией ортомуравыиного эфира этиленхлоргидрином. При этом, в зависимости от условий дегидрохлорирования, образуются также продукты неполного дегидрохлорирования — дивинил- β -хлорэтилортоформиат и ди-(β -хлорэтил)винилортоформиат.

Полимеризацию полученных соединений проводили в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты как в массе, так и в растворе. Из указанных мономеров тривиниловые эфиры ортомуравыиной и ортофосфорной кислот имеют наибольшую склонность к полимеризации; полимеризация их в массе протекает быстро даже в отсутствие инициатора и приводит к образованию трехмерных нерастворимых полимеров. Оказалось, что полимеризация этих эфиров в растворах (~ 20—35%-ных) в присутствии радикальных инициаторов протекает гладко с образованием только линейных растворимых полимеров.

В табл. 1 приведены результаты полимеризации тривинилортоформиата, тривинилфосфата, а также кристаллического мономера — бромгидрата триаллиламина в растворах при 80° и данные о некоторых свойствах полученных полимеров. В изученных условиях полимеризации образуются порошкообразные плавкие полимеры, из которых политривинилфосфат и полимер бромгидрата триаллиламина растворимы в воде и ди-

* Когда появилось указанное краткое сообщение, часть данной работы была уже закончена.

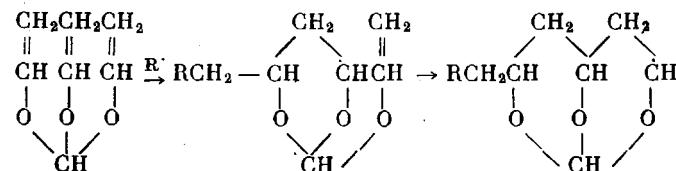
метилформамиде, а политривинилортоформиат растворим в бензоле, хлороформе и других растворителях. Результаты химического анализа и данные ИК-спектроскопии этих линейных растворимых полимеров показали наличие около 3–5% остаточной ненасыщенности при расчете на три двойные связи мономера (100%). Полученные результаты указывают на то, что процесс полимеризации протекает по трем винильным группам мономеров без образования поперечных связей и, следовательно, приводит к образованию полимеров с циклами в цепи.

Т а б л и ц а

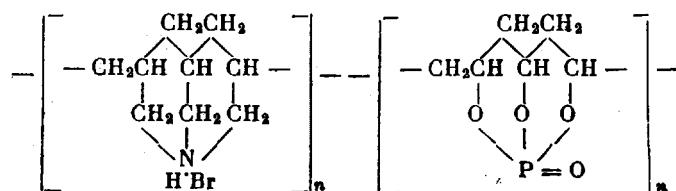
Мономер	Количество мономера, г	Растворитель (мл)*	Объемное соотношение мономер : растворитель	Инициатор** (мол. %)	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	Температура размягчения, °С	[η] ****	Остаточная ненасыщенность, % (средняя)
<chem>CH</OCH=CH2</chem> <chem>\OCH=CH2</chem>	0,478	T(2)	1 : 4	ПБ(2)	4	46,6	250—260***	—	3,6
	0,478	T(2)	1 : 4	ПБ(1)	20	31,0			
	0,478	T(2)	1 : 4	ПБ(1)	28	42,6			
	0,478	T(2)	1 : 2	ПБ(1)	4	37,0			
	0,478	T(2)	1 : 4	ПБ(0,5)	20	17,0			
	0,955	T(2)	1 : 2	ПБ(1)	9	27,0			
<chem>OP</OCH=CH2</chem> <chem>\OCH=CH2</chem>	0,562	Д(1)	1 : 2	ПБ(2,5)	30	35,6	155—190	0,16	5,5
	0,562	Д(1)	1 : 2	ПБ(1)	25	23,1			
	0,562	Д(2)	1 : 4	ПБ(2)	24	19,5			
<chem>HBr.N</CH2CH=CH2</chem> <chem>\CH2CH=CH2</chem>	0,50	B(1)	—	ДАК(2)	15	19,8	190—220	0,10	4,7
	0,50	B(1)	—	ДАК(2)	40	23,6			
	0,50	C(2)	—	ДАК(2)	42	30,6			
	0,50	Д(1)	—	ДАК(2)	45	33,0			
	1,0	Д(2)	—	ДАК(2)	35	27,0			
	1,0	Д(2)	—	ДАК(2)	40	30,5			

* Т—толуол; Д—диметилформамид, В—вода, С—спирт. ** ПБ—перекись бензоила, ДАК—динитрил азоизомасляной кислоты. *** Плавится полностью. **** Определена для водных растворов.

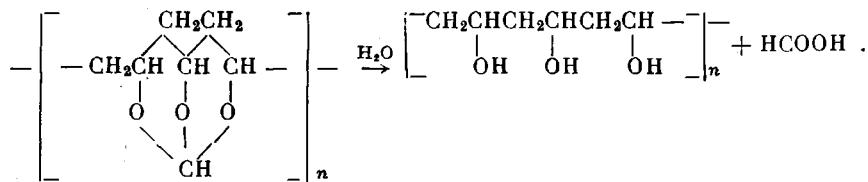
Основываясь на аналогии с механизмом полимеризации 1,6-диеновых систем, можно предполагать, что полимеризация триеновых соединений с разветвленной структурой, например тривинилортоформиата, протекает по следующей схеме:



Рост цепи главным образом происходит вследствие межмолекулярного нарастания бициклических звеньев, образующихся в результате двойной циклизации триенового мономера при действии свободного радикала. Строение элементарных звеньев полимеров бромгидрата триаллиламина и тривинилфосфата может быть изображено следующим образом:



Интересно заметить, что цепь полимера бромгидрата триаллиламина состоит из 1-изогранатаниновых (1-азабицикло[3, 3, 1]нонановых) колец, связанных метиленовыми мостиками. Полимеры тривинилортоформиата и тривинилфосфата фактически представляют собой сложноэфирные производные поливинилового спирта и ортомуравьиной или фосфорной кислоты. Действительно, при нагревании, например, политривинилортоформиата в воде легко происходит гидролиз с образованием поливинилового спирта, причем растворение исходного полимера в воде ускоряется по мере увеличения концентрации муравьиной кислоты, образующейся в процессе гидролиза, или при внесении нескольких капель серной кислоты.



Более высокая температура плавления политривинилортоформиата ($250-260^\circ$) по сравнению с моноциклическими поливинилацеталями, полученными циклической полимеризацией дивинилацеталей [1], объясняется, по-видимому, жесткостью полимерной цепи, содержащей бициклические звенья.

Полимеризация мономеров, содержащих три винильные группы, изучалась нами также на примерах соединений типа производных триаллилметана: триаллилкарбинола, его ацетата, нитрила и амида триаллилуксусной кислоты. Найдено, что эти мономеры имеют пониженную склонность к радикальной полимеризации по сравнению с изученными выше триеновыми соединениями, и при полимеризации их в массе не наблюдается образования трехмерных полимеров.

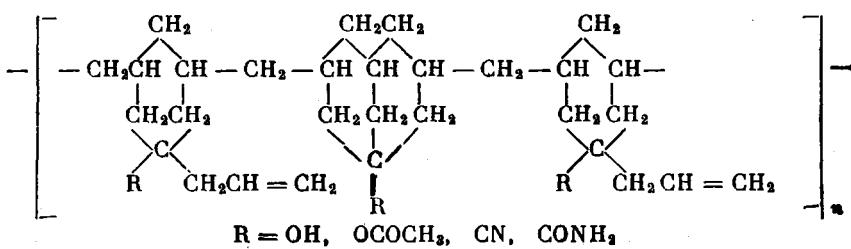
Таблица 2

Полимеризация триаллилкарбинола, ацетата триаллилкарбинола, триаллилацетонитрила и триаллилацетамида в массе в присутствии 2 мол. % инициатора

Мономер	Темпера- тура по- лимериза- ции, $^\circ\text{C}$	Продол- житель- ность по- лимериза- ции, часы	Выход по- лимера, %	Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	Остаточная некрасищен- ность, % (средняя)
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \backslash$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{C} - \text{OH}$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 /$	80 80 80 105 130	14,5 14,5 53 50 58	12,4 * 17,2 ** 19,8 ** 17,0 * 10,5 *	88—92	23,7
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \backslash$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{C} - \text{OCOC}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 /$	80 80	40 40	8,5 * 10,1 **	—	21,7
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \backslash$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{C} - \text{CN}$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 /$	80 80 80 80	13 22 16 22	7,0 ** 8,7 ** 6,1 * 6,1 *	78—84	22,37
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \backslash$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 - \text{C} - \text{CONH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 /$	100 100 100 100	14 40 14 40	6,2 ** 9,2 ** 5,9 * 9,2 *	132—136	23,5

* Динитрил азотомасляной кислоты. ** Перекись бензоила.

В табл. 2 приведены данные о зависимости глубины превращения от продолжительности и температуры блочной полимеризации, а также от характера инициатора. Как видно из табл. 2, максимальная степень превращения в принятых нами условиях достигает 20%, причем скорость полимеризации в присутствии перекиси бензоила больше, чем в присутствии азоинициатора. Изучение полученных порошкообразных полимеров, растворимых в хлороформе, бензоле, спирте и других растворителях, показало, что в этом случае полимеризация не сопровождается полной циклизацией мономера. Остаточная ненасыщенность очищенных образцов полимеров всегда составляла около 22% от ненасыщенности исходных мономеров. Такое содержание двойных связей соответствует образованию полимерного звена из трех единиц мономера, причем две молекулы мономера претерпевают моноциклизацию, а одна молекула — двойную циклизацию. Таким образом, при радикальной полимеризации триаллилкарбинола и его ацетата, а также нитрила и амида триаллилуксусной кислоты получены полимеры с циклами в цепи, которым мы придааем следующее строение:



Такой механизм полимеризации объясняется, по-видимому, пространственными затруднениями, препятствующими образованию полимерной цепи непосредственно из бицикло[3, 3, 1]нонановых звеньев.

Экспериментальная часть

Три- $(\beta$ -хлорэтил)ортотрофомиат. Смесь 37,9 г ортомуравиного эфира и 82,4 г безводного этиленхлоридрина нагревали при 120—130° в колбе с дефлегматором таким образом, чтобы температура в парах поддерживалась равной 75—79°; собрано 30,5 г этилового спирта. В результате разгонки продукта переэтерификации получено 50,7 г (выход 78,7% от теоретического) три- β -хлорэтилортотрофомиата с т. кип. 120—121°/1 мм, n_D^{20} 1,4678, d_4^{20} 1,2982.

Найдено, %: Cl 42,10; 42,52; MR_D 53,82.
 $C_7H_{13}O_3Cl_2$. Вычислено, %: Cl 42,34; MR_D 54,05.

Тривинилортотрофомиат. В 100—150 мл трехгорлый медный реактор, снабженный медной мешалкой, капельной воронкой и дефлегматором, который присоединен к прямому холодильнику, поместили 55,3 г гранулированного едкого калия. Реактор нагревали при 230—240° и при перемешивании по каплям в течение 5 час. вводили в него 30,7 г три- $(\beta$ -хлорэтил)ортотрофомиата, так чтобы температура в парах была равна 85—95°. Отгон насыщенного поташом, экстрагировали эфирем, сушили сульфатом магния и разгоняли в вакууме. Получено 5,9 г (выход 34,3% от теоретического) тривинилортотрофомиата в виде бесцветной жидкости с приятным эфирным запахом, т. кип. 46—47°/16 мм, n_D^{20} 1,4281, d_4^{20} 0,9547.

Найдено, %: C 59,19; 59,35; H 7,31; 7,51; MR_D 38,32.
 $C_7H_{10}O_3$. Вычислено, %: C 59,16; H 7,04; MR_D 38,05.

При проведении дегидрохлорирования в вакууме и при быстрой подаче три- $(\beta$ -хлорэтил)ортотрофомиата в реакторе, наряду с тривинилортотрофомиатом, образуются также продукты неполного дегидрохлорирования. Так, в одном опыте к 50 г гранулированного едкого кали при 150—180° и остаточном давлении 100—110 мм в течение 0,5 часа добавляли 24,8 г три- $(\beta$ -хлорэтил)ортотрофомиата. В результате разгонки продукта дегидрохлорирования, кроме тривинилортотрофомиата (выход 14% от теоретического),

получены: дивинил-(β -хлорэтил)ортоформиат (выход 24,4% от теоретического) с т. кип. 83—84°/12,5 мм, n_D^{20} 1,4462, d_4^{20} 1,0998.

Найдено, %: С 47,61; Н 6,30; Cl 19,95; MR_D 43,44.
 $C_7H_{11}O_3Cl$. Вычислено, %: С 47,03; Н 6,15; Cl 19,80; MR_D 43,38.

Дивинил-(β , β' -дихлордиэтил)ортоформиат выход 5,8% от теоретического) с т. кип. 99—102°/3 мм; n_D^{20} 1,4629

Найдено, %: Cl 32,83. $C_7H_{12}O_3Cl_2$. Вычислено, %: Cl 33,02.

Оба хлорсодержащих эфира способны к радикальной полимеризации.

Триаллилкарбинол получали взаимодействием аллилмагнийбромида с хлоругольным эфиром [6]; т. кип. 67—68°/9 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 0,8791.

Ацетат триаллилкарбинола получали взаимодействием триаллилкарбинола с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия; выход 67,1% от теоретического, т. кип. 83—85°/12 мм, n_D^{20} 1,458, d_4^{20} 0,9102.

Найдено, %: С 74,20; 74,56; Н 9,50 9,80; MR_D 58,27.
 $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено, %: С 74,20; Н 9,33; MR_D 57,75.

Бромгидрат триаллиламина получали взаимодействием диаллиламина с бромистым аллилом в эфирном растворе. Выход соли 72,3% от теоретического т. пл. 152—154°.

Найдено, %: N 6,85; 6,90. $C_9H_{16}NBr$. Вычислено, %: N 6,42.

Тривинилfosfat синтезировали по видоизмененной методике Кабачника и Гефтера [7] действием хлорокиси фосфора (в бензole) на смесь ацетальдегида и триэтиламина при —10°. При молярном соотношении компонентов 1:4:4, соответственно, выход эфира достигает до 20% от теоретического; т. кип. 74—75°/12 мм, n_D^{20} 1,4308.

Триаллилацетонитрил синтезировали по указаниям патента [8]. В трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и трубкой для пропускания аммиака, готовили амид натрия растворением 11,5 г натрия в 250 мл жидкого аммиака в присутствии 0,1 г нитрата железа и затем небольшими порциями прибавляли 58,5 г диаллилацетонитрила [9] при —40°. К смеси при той же температуре по каплям в течение 4 час. добавляли 65 г бромистого аллила и оставляли на ночь. Реакционную массу обработали водой, экстрагировали эфиром, экстракт нейтрализовали разбавленной соляной кислотой и сушили сульфатом магния. Получено 40 г (выход 51,3% от теоретического триаллилацетонитрила с т. кип. 92—94°/9 мм, n_D^{20} 1,4661, d_4^{20} 0,8685.

Найдено, %: N 8,97; MR_D 51,44.
 $C_{11}H_{15}N$. Вычислено, %: N 8,69; MR_D 51,42.

Триаллилацемид. Смесь 6,2 г триаллилацетонитрила и 30 г 80%-ного спирта, содержащего 3,5 г едкого кали, кипятили 30 час. После отгонки спирта продукт нейтрализовали соляной кислотой (1:1), экстрагировали эфиром и отгоняли непрореагировавший триаллилацетонитрил в вакууме. Полученный остаток перекристаллизовали из петролейного эфира. Получено 1,2 г (выход 17,4% от теоретического) амида триаллилуксусной кислоты [8]; т. пл. 61—63°.

Найдено, %: N 7,78. $C_{11}H_{17}NO$. Вычислено, %: N 7,82.

Полимеризация. Полимеризацию триеновых мономеров в массе или в растворе проводили обычным образом в стеклянных ампулах, как описано ранее [2—4]. По окончании полимеризации полимеры выделяли и очищали переосаждением из растворов в хлороформе или в бензole петролейным эфиром. В случае политривинилфосфата и полимера бромгидрата триаллиламина осаждение производили из концентрированных водных или диметилформамидных растворов полимеров ацетоном.

Остаточную ненасыщенность в очищенных образцах полученных полимеров определяли бромид-броматным методом с применением уксусной или серной кислот, методом Кауфмана, а также методом ИК-спектроскопии.

Измерение характеристической вязкости полимеров проводили в вискозиметре Оствальда при 20°, а температуру размягчения определяли в запаянном капилляре.

Гидролиз политривинилортоформиата. Смесь 0,5 г полимера и 5 мл воды, содержащей каплю концентрированной серной кислоты, перемешивали при 90—100° до полного растворения исходного полимера. Реакционный раствор по

степенно прилили к ацетону, содержащему несколько капель триэтиламина (для нейтрализации кислоты). Продукт отделяли центрифугированием и сушили в вакууме до постоянного веса. Полученный поливиниловый спирт (выход 90% от теоретического), в отличие от исходного полимера, хорошо растворим в воде и при окислении разбавленной азотной кислотой образует щавелевую кислоту [10].

Выводы

1. Разработан синтез тривинилортормиата из ортомуравиного эфира переэтерификацией этиленхлоридрином с последующим дегидрохлорированием образовавшегося три-(β -хлорэтил)ортормиата.

2. Изучена радикальная полимеризация ряда разветвленных триеновых соединений: тривинилортормиата, тривинилфосфата, бромгидрата триаллиламина, триаллилацетонитрила, триаллилацетамида, триаллилкарбинола и его ацетата в растворе и в массе в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты.

3. Установлено, что в случае полимеризации в растворе для первых трех из указанных соединений имеет место двойная внутримолекулярная циклизация мономера с образованием полимеров с мостиковыми бициклическими звеньями.

4. Найдено, что при полимеризации остальных указанных мономеров типа производных триаллилметана наблюдается как моноциклический, так и бициклический рост цепи в соотношении 2 : 1.

Институт органической
химии АН АрмССР

Поступила в редакцию
31 X 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. М а ц о я н, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция I, стр. 101.
2. С. Г. М а ц о я н, Г. М. П о г о с я н, Р. К. С к р и п н и к о в а, Высокомолек. соед., 4, 1142, 1962.
3. С. Г. М а ц о я н, А. А. С а а к я н, Высокомолек. соед., 3, 1755, 1961.
4. С. Г. М а ц о я н, Н. М. М о р л я н, А льберт А. С а а к я н, Изв. АН АрмССР, Отд. хим. н., 1962, 405.
5. D. T r i f a n, J. H o g l e n, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2021, 1961.
6. А. И. К р у т м а н, Ж. общ. химии, 22, 1342, 1952.
7. Е. Л. Г е ф т е р, М. И. К а б а ч н и к, Докл. АН СССР, 114, 541, 1957.
8. K. Z i g l e r, франц. пат. 728 241, 1931; Chem. Abstrs., 26, 5573, 1932.
9. R. P a u l, H. C o t t i n, Bull. Soc. chim. [5], 4, 933, 1937.
10. С. Г. М а ц о я н, М. Г. А в е т я н, М. Г. В о с к а н я н, Высокомолек. соед., 3, 569, 1961.

STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION.

XII. RADICAL POLYMERIZATION OF BRANCHED TRIVINYL COMPOUNDS

S. G. Matsoyan, G. M. Pogosyan, M. A. Eliazyan

Summary

The radical polymerization of a number of branched trivinyl compounds: trivinyl-orthoformate, trivinylphosphate, triallylamine hydrobromide, triallylacetonitrile, triallylacetamide, triallylcarbinol and triallylcarbinol acetate in solution and bulk in the presence of benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile has been investigated. Double intramolecular cyclization has been found to take place on polymerization of the first three compounds in solution. Three double bonds of the monomers take part in the reaction forming polymers with bridged bicyclic repeating units. In the case of the other compounds of the triallylmethane type polymerization is not accompanied by complete cyclization of the monomer and the polymer unit is formed by cyclization of two monomer molecules and double cyclization of one monomer molecule. Such polymerization mechanism is apparently due to spatial hindrance to the direct formation of the polymer chain from bicyclo-(3.3.1)-nonane units.