

541.64 + 678.744

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

**Г. Н. Фрейдлин, С. М. Женодарова, Н. В. Фомина,
А. П. Чукур**

Винилалкиловые эфиры насыщенных алифатических дикарбоновых кислот общей формулы $\text{CH}_2 = \text{CHCO}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ ($n = 2, 3, 4$, R — алифатический или какой-либо другой радикал) были получены впервые в нашей лаборатории [8]. Соединения такого типа представляют интерес как новые мономеры, полимеризация и сополимеризация которых может привести к внутренне пластифицированным полимерам [1]. Кроме того, синтез таких мономеров на основе низших дикарбоновых кислот является одним из путей использования этих кислот, представляющих собой отходы производства капролактама и адипиновой кислоты, что в настоящее время приобретает немаловажное значение.

В литературе [2] описана полимеризация дивиниловых эфиров дикарбоновых кислот, приводящая к образованию бесцветных прозрачных стеклоподобных полимеров, нерастворимых в обычных органических растворителях.

Нами была изучена способность к полимеризации винилалкиловых эфиров янтарной, глутаровой и адипиновой кислот и алифатических спиртов нормального строения от метилового до децилового, а также влияние различных факторов на процесс полимеризации. Повышение температуры в пределах от 65 до 100° уменьшает индукционный период и увеличивает скорость полимеризации: при 65° винилметиладипат полимеризуется на 4% через 4 часа, при 80° через 6 мин.— на 6%, а при 100° через 6 мин. на 67% (см. табл. 1).

Таблица 1
Влияние температуры на скорость полимеризации винилметил- и
винилбутилсукината в атмосфере воздуха

Время полиме- ризации, часы	Выход полимера, %					
	65°		80°		100°	
	винилметил- сукиннат	винилметил- сукиннат	винилбутил- сукиннат	винилметил- сукиннат	винилбутил- сукиннат	винилметил- сукиннат
0,1	—	6,0	—	66,9	—	66,7
0,2	—	72,5	—	67,3	70,6	68,8
0,5	—	71,8	—	68,2	70,7	68,9
1	—	73,7	—	73,3	70,0	68,4
2	—	76,3	78,6	68,7	68,0	—
3	—	72,0	90,5	73,8	—	68,9
4	4,0	75,2	96,5	78,2	69,0	—
5	—	78,4	97,5	74,0	72,0	76,8

При проведении полимеризации винилметилсукцината и винилметиладипата в вакууме в присутствии перекиси бензоила период индукции и скорость полимеризации также менялись с изменением температуры

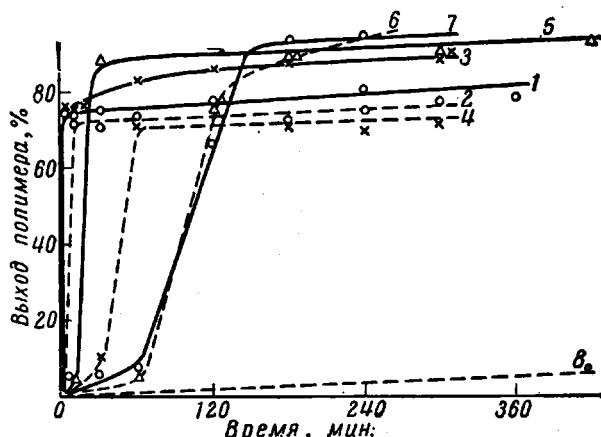
Таблица 2

Полимеризация винилметиловых эфиров янтарной и адипиновой кислот в вакууме при различных температурах

Время полимеризации, часы	Выход полимера, %							
	винилметилсукцинат			винилметиладипат				
	60°	80°	100°	65°	70°	80°	100°	
0,1	—	81,8	—	—	—	—	—	82,8
0,2	—	—	73,0	12,7	47,5	84,5	86,2	
0,5	9,1	84,9	76,7	51,7	89,4	86,7	91,2	
1	8,2	89,9	87,1	74,5	93,3	90,3	88,3	
2	32,5	72,4	77,1	—	—	90,9	—	
3	54,7	—	—	—	—	—	—	
4	—	88,4	—	—	—	92,2	—	
5	81,3	—	—	—	—	—	—	
6	—	89,1	83,4	—	—	93,8	—	
7	90,6	—	—	—	—	—	—	
8	—	—	—	—	—	—	—	
10	92,5	90,8	84,5	—	—	94,7	—	
15	—	—	—	92,0	96,9	94,9	95,0	

(см. табл. 2). В вакууме полимеризация проходит быстрее при более низких температурах.

Вполне вероятно, что большая скорость полимеризации в вакууме вызвана уменьшением количества кислорода в газовой фазе над мономером.



Влияние кислорода на полимеризационную активность винилалкилсукцинатов.

Пунктирные кривые — полимеризация в атмосфере воздуха; сплошные кривые — полимеризация в атмосфере азота; 1,2 — винилметилсукцинат; 3,4 — винилэтилсукцинат; 5,6 — винилбутилсукцинат; 7,8 — виниламилсукцинат

С целью выяснения влияния кислорода на полимеризацию винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот была проведена полимеризация винилметиладипата при 80° в ампулах, запаянных с азотом и воздухом. Выяснилось, что, как и в других случаях винильной полимеризации [3, 4], кислород замедляет процесс. Влияние кислорода на полимеризацию было проверено на ряде других эфиров. Полученные результаты (см. рисунок) подтверждают замедляющую роль кислорода в полимеризации винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот.

На полимеризационную активность винилалкиловых эфиров дикарбо-

новых кислот оказывает влияние их структура. С увеличением спиртового остатка в эфире период индукции растет и, начиная с винилгептилового эфира (в ряду винилалкиловых эфиров янтарной кислоты), полимеризация практически не идет (см. табл. 3). Аналогичные данные приводятся

Таблица 3

Изменение полимеризационной активности винилалкиловых эфиров янтарной кислоты в зависимости от структуры алкилового радикала
(Полимеризация в атмосфере азота при 80°)

Время полимеризации, часы	Выход полимера, %				
	винилметил-сукцинат	винил-этилсукцинат	винилбутилсукцинат	винил-амилсукцинат	винилгексилсукцинат
0,1	74,9	76,6	—	—	—
0,2	73,5	75,7	4,7	—	—
0,3	—	76,5	—	—	—
0,5	75,1	—	88,0	5,5	—
1	73,8	83,4	—	7,5	—
2	77,2	86,2	93,0	66,5	—
3	—	87,5	89,4	94,5	—
4	80,5	—	—	—	—
5	—	89,6	90,3	95,3	—
6	79,5	—	—	—	—
7	—	—	93,3	—	—
9	—	—	—	—	6,1

для алкилакрилатов [5]. Следует отметить, что с ростом алкильного радикала в эфире влияние температуры и кислорода на полимеризацию проявляется сильнее (см. табл. 1 и рисунок).

Таблица 4

Изменение полимеризационной активности винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот в зависимости от структуры кислоты
(Полимеризация в атмосфере азота при 80°)

Время полимеризации, часы	Выход полимера, %				
	сукцинаты		глутараты		адипаты
	винилметил-	винилбутил-	винилметил-	винилбутил-	винилметил-
0,1	74,9	—	73,0	2,2	80,1
0,2	73,5	4,7	72,1	12,5	80,6
0,5	75,1	88,0	76,5	53,6	89,3
1	73,8	—	82,0	—	90,0
1,5	—	—	—	69,3	—
2	77,2	93,0	—	—	—
3	—	89,4	86,1	96,6	91,7
4	80,5	—	—	—	—
5	—	90,3	—	97,3	—
6	79,5	—	—	—	—
7	—	93,3	—	—	—
10	—	—	91,5	—	—
15	—	—	—	98,9	96,9

О влиянии структуры кислотного остатка на полимеризационную активность винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот можно судить по результатам, приведенным в табл. 4. Эфиры адипиновой кислоты полимеризуются немного быстрее, чем эфиры более низкомолекулярных дикарбоновых кислот.

Экспериментальная часть

Исходные мономеры. Винилалкиловые эфиры янтарной, глутаровой и адициновой кислот очищали многократной фракционированной перегонкой в вакууме. Для чистого мономера определяли бромное число и молекулярную рефракцию. В работе использовали мономеры, у которых бромные числа отклонялись на 1—2 абсолютных единицы, а молекулярная рефракция не более, чем на 0,3 от теоретически вычисленных величин.

Перекись бензоила очищали переосаждением из хлороформа метанолом [6].

Полимеризация винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот. 1. В запаянных ампулах. Полимеризацию винилалкиловых эфиров янтарной, глутаровой и адициновой кислот проводили в запаянных ампулах в атмосфере воздуха и азота. Равные доли раствора 0,1 г перекиси бензоила в 20 г мономера помещали в 10 ампул емкостью 20 мл. Ампулы запаивали непосредственно после заполнения или же предварительно эвакуировали и заполняли чистым и сухим азотом [7] и запаивали ампулы после шестикратного повторения этой операции. Запаянные ампулы помещали в водяной термостат, предварительно нагретый до заданной температуры. Ампулы вынимали из термостата через определенные промежутки времени, считая от начала термостатирования. Низшие винилалкиловые эфиры янтарной кислоты (метиловый, этиловый) и все подвергавшиеся полимеризации эфиры глутаровой и адициновой кислот образуют бесцветные прозрачные полимеры, нерастворимые в большинстве органических растворителей.

Поливинилбутил- и поливиниламисукцинат представляли собой очень вязкие масла, растворяющиеся в бензоле и хлороформе. Выход полимера определяли по бромному числу реакционной смеси (по Кауфману).

2. В вакууме. Для полимеризации в вакууме применяли ампулы со шлифом, которые соединяли с обратным холодильником и через холодильник — с вакуумной системой. Термостатирование и определение выхода полимера осуществлялось так же, как и в случае полимеризации в запаянных ампулах.

Выводы

1. Изучена полимеризация винилалкиловых эфиров янтарной, глутаровой и адициновой кислот в присутствии перекиси бензоила.
2. Изменение температуры заметно влияет на период индукции и скорость полимеризации указанных мономеров.
3. Кислород замедляет полимеризацию.
4. Рост алкильного заместителя в эфире понижает его полимеризационную активность, а влияние температуры и кислорода при этом проявляется сильнее.
5. Структура остатка кислоты также оказывает влияние на полимеризационную активность винилалкиловых эфиров дикарбоновых кислот, но противоположного характера: эфиры адициновой кислоты полимеризуются несколько быстрее эфиров янтарной и глутаровой кислот.

Лисичанский филиал Государственного научно-исследовательского и проектного института азотной промышленности и продуктов органического синтеза

Поступила в редакцию
18 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. Ebersbach, K. H. Michl, *Kunststoffe*, 49, 513, 1959.
2. M. Šostakowski и др. *Ж. прикл. химии*, 30, 816, 1957.
3. C. E. Vagnes и др. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 210, 1950.
4. V. Karpowitzky, *Chimica e industria*, 81, 895, 1959.
5. A. I. Volkova, M. M. Koton и др. Высокомолек. соед., 2, 805, 1960.
6. F. Gravak, *Coll. czechoslov. chem. Commun.*, 25, 829, 1960.
7. Г. Браузер, Руководство по препаративной неорганической химии, М., 1956, 213.
8. Г. Н. Фрейдлин, С. М. Женодарова, Н. В. Фомина, А. П. Чукур, *Ж. общ. химии*, 32, 795, 1962.

POLYMERIZATION OF VINYLALKYL ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS

G. N. Freidlina, S. M. Zhenodarova, N. V. Fomina, A. P. Chukur

Summary

The radical polymerization of vinylalkyl succinates, glutarates and adipates has been investigated. The effect of temperature and oxygen on the polymerization process has been elucidated. It has been shown that the structure of the ester affects its capacity for polymerization.