

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1963

Том V

№ 7

541.64+678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

XIV. ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОЙ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян*

Ранее нами было показано, что радикальная совместная полимеризация дивинилэтанала и дивинилбутираля с винилацетатом протекает по циклическому механизму, согласно которому дивинилацетальные звенья в сополимере образуют 1,3-диоксановые циклы [1, 2]. Было установлено также, что указанная сополимеризация в молярных соотношениях от 10 : 90 до 90 : 10 при степени конверсии 25—90% приводит к образованию сополимеров, состав которых совпадает с составом исходной смеси мономеров [2]. Исходя из этих данных, можно было ожидать, что продукт сополимеризации винилацетата с дивинилацеталами, независимо от соотношения мономеров в смеси и при любой стадии реакции, представляет собой азеотропный сополимер.

Известно, что редким исключением является пара, которая способна образовать азеотропный сополимер при любом составе исходной смеси мономеров. С участием винилацетата, например, известна одна система винилацетат — изопропенилацетат, для которой соблюдается условие образования азеотропного сополимера в любых соотношениях компонентов, и, следовательно, их константы сополимеризации равны единице  $r_1 = r_2 = 1$  [3, 4].

С этой целью нам казалось интересным продолжить исследование совместной циклической полимеризации дивинилацеталей с винилацетатом (ВА). В настоящей работе описано исследование совместной полимеризации ВА с новыми представителями дивинилацеталей: дивинилформалем, дивинилизобутиралем и дивинилизоамилалем, а также приведены подробные данные о сополимеризации ВА с дивинилэтаналем и дивинилбутиралем.

Изучение сополимеризации этих систем проводили в массе в присутствии свободнорадикальных инициаторов. Состав сополимеров вычисляли по результатам одновременного анализа на ацетатные и ацетальные группы. Данные о составе сополимеров, полученные при помощи омыления ацетатных групп и гидролиза ацетальных групп, находились в удовлетворительном соответствии; сумма звеньев обоих компонентов в сополимере составляла ~100%.

Результаты сополимеризации дивинилизобутираля и дивинилизоамилала с ВА в присутствии динитрила азоимасляной кислоты для 5 смесей приведены в табл. 1 и 2. Установлено, что дивинилизобутираль и дивинилизоамилаль, аналогично ранее описанным [2] дивинилэтаналю и дивинилбутиралю, при сополимеризации с ВА во всех случаях образуют плавкие, растворимые сополимеры, состав которых, как видно из этих таблиц, практически совпадает с составом исходной смеси мономеров.

Таблица 1

**Сополимеризация дивинилизобутираля (ДВИБ) с винилацетатом (ВА)**  
(1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (от смеси мономеров), температура 60°)

Состав исходной смеси, мол. % (г)		Продолжительность сополимеризации, часы	Выход сополимера, %	Содержание групп в сополимере, %		Состав сополимера, мол. %		Сумма звеньев ДВИБ и ВА в сополимере, мол. %
ДВИБ	ВА			изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH(O)COO	CH <sub>3</sub> COO	ДВИБ	ВА	
10 (0,4377)	90 (2,385)	7	89,87	9,9	58,24	10,34	90,58	100,92
30 (0,4377)	70 (0,6180)	7	81,13	25,30	39,82	29,47	69,55	99,02
50 (0,8755)	50 (0,5302)	7	75,53	38,50	26,67	49,76	51,22	100,98
70 (0,8755)	30 (0,2272)	14	73,58	49,50	14,01	70,61	29,77	100,38
90 (1,7510)	10 (0,1178)	14	66,42	58,51	4,42	91,09	10,22	101,31

Таблица 2

**Сополимеризация дивинилизоамилаля (ДВИА) с винилацетатом (ВА)**  
(1 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (от смеси мономеров), температура 60°)

Состав исходной смеси, мол. % (г)		Продолжительность сополимеризации, часы	Выход сополимера, %	Содержание групп в сополимере, %		Состав сополимера, мол. %		Сумма звеньев ДВИА и ВА в сополимере, мол. %
ДВИА	ВА			изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH(O)COO	CH <sub>3</sub> COO	ДВИА	ВА	
10 (0,4366)	90 (2,1524)	4	79,05	10,42	56,68	9,44	89,62	99,06
30 (0,8733)	70 (1,1160)	7	78,13	27,09	39,29	28,02	70,88	198,90
50 (0,8733)	50 (0,4383)	7	72,56	42,26	24,64	50,15	50,46	100,61
70 (1,3099)	30 (0,3075)	14	71,68	52,76	13,44	69,91	30,67	00,58
90 (1,7466)	10 (0,1072)	14	66,09	61,16	4,01	88,85	10,58	99,43

Таблица 3

**Анализ растворимых сополимеров дивинилформаль — ВА, полученных в присутствии 1 мол. % перекиси бензоила (от смеси мономеров) при 60°**

Состав исходной смеси, мол. %		Содержание групп в сополимере, вес. %		Состав звеньев в сополимере, мол. %		Сумма звеньев ДВФ и ВА в сополимере, мол. %
ДВФ	ВА	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COO	ДВФ	ВА	
10	90	5,74	60,37	10,94	89,49	100,43
50	50	25,02	31,71	50,63	49,98	100,61
90	10	41,54	6,41	88,59	10,70	99,27

При исследовании сополимеризации системы дивинилформаль — ВА оказалось, что после достижения определенной конверсии происходит желатинизация с образованием нерастворимых, трехмерных сополимеров. На рис. 1 представлена зависимость выхода растворимых и нерастворимых сополимеров от продолжительности сополимеризации для исходной мономерной смеси, содержащей 10 и 50 мол. % дивинилформала. Как видно из рис. 1, имеет место линейная зависимость между выходом нерастворимого полимера и временем и, следовательно, процесс структурирования (желатинизации) происходит с постоянной скоростью. Начало времени желатинизации для данного состава вычисляли экстраполиро-

ванием кинетической кривой нерастворимого сополимера к нулевому выходу. Момент желатинизации определяли графически — путем наложения величины времени желатинизации на кинетическую кривую растворимого сополимера (рис. 1). Из этого рисунка видно, что момент желатинизации для обоих составов исходной смеси дивинилформалля и ВА наступает после образования  $\sim 30\%$  растворимых сополимеров. Для смеси, содержащей 90% мол. дивинилформалля, процесс сополимеризации в прочих равных условиях резко замедляется и желатинизация наступает лишь через 31 час, что, как видно из кинетической кривой (1) на рис. 2, так-

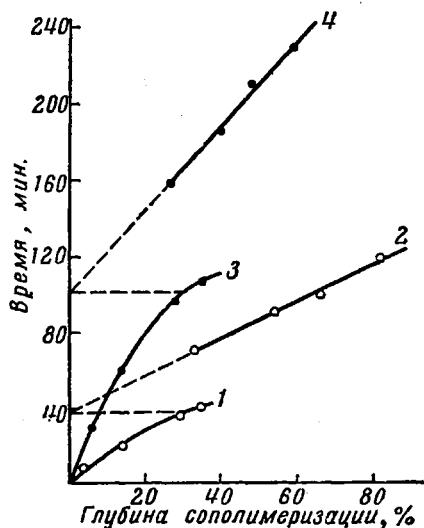


Рис. 1

Рис. 1. Определение момента желатинизации. Зависимость выхода растворимого и нерастворимого сополимеров дивинилформалля и винилацетата от времени.

Концентрация перекиси бензоила 1 мол.% (от смеси мономеров); температура 80°. Содержание дивинилформалля в исходной смеси: 1 — 10 мол.%, растворимый сополимер; 2 — то же, нерастворимый сополимер; 3 — 50 мол.%, растворимый сополимер; 4 — то же, нерастворимый сополимер

Рис. 2. Зависимость глубины сополимеризации от времени.

Концентрация инициатора 1 мол.% (от смеси мономеров); температура 60°. Содержание дивинилацеталей в исходной смеси мономеров: 1 — 90 мол.% дивинилформалля; 2 — 10 мол.% дивинилацетала

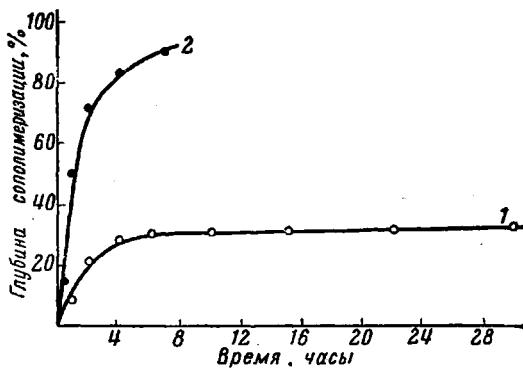


Рис. 2

же должно соответствовать  $\sim 30\%$ -ному выходу растворимого сополимера. Таким образом, при сополимеризации дивинилформалля с ВА, независимо от состава исходной смеси, желатинизация наступает при одной и той же глубине превращения (30%). Состав полученных растворимых сополимеров дивинилформалля и ВА вычисляли по результатам анализа на формальные и ацетатные группы, которые приведены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что состав растворимых сополимеров практически не отличается от состава начальной смеси дивинилформалля и ВА. Интересно отметить, что состав нерастворимого трехмерного сополимера дивинилформалля и ВА по данным элементарного анализа также совпадает с составом исходной смеси.

Для сравнения скорости реакции в зависимости от содержания дивинилацеталей в исходной смеси мономеров на рис. 2 представлена кинетическая кривая 2 сополимеризации дивинилацетала с ВА в молярном соотношении 10 : 90. Как видно из данных таблиц и рисунков, увеличение содержания дивинилацеталей в начальной смеси мономеров понижает конечную глубину превращения и, следовательно, замедляет реакцию сополимеризации.

Мы изучали также изменение состава сополимеров в процессе реакции сополимеризации. На рис. 3 представлена зависимость состава сополимеров от глубины превращения для различных смесей системы ВА — дивинилацеталь. Из этого рисунка видно, что молекулы сополимера,

образующиеся на любой стадии реакции сополимеризации, практически идентичны по их химическому составу, который соответствует составу исходной смеси мономеров. Состав сополимеров с высокой глубиной превращения, например до 95%, почти не отличается от состава сополимеров, выделенных на ранних стадиях (2—6%). Таким образом, в процессе

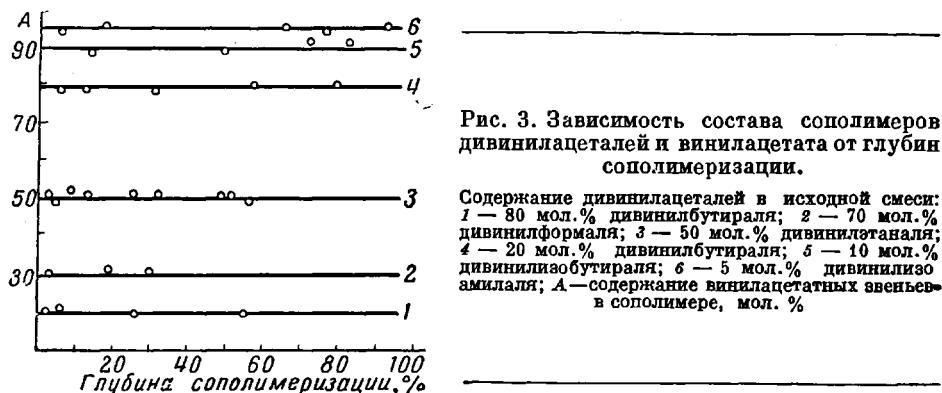


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров дивинилацеталей и винилацетата от глубины сополимеризации.

Содержание дивинилацеталей в исходной смеси:  
 1 — 80 моль. % дивинилбутирала; 2 — 70 моль. % дивинилформала; 3 — 50 моль. % дивинилэтанала; 4 — 20 моль. % дивинилбутирала; 5 — 10 моль. % дивинилизообутираля; 6 — 5 моль. % дивинилизоамилаля; А — содержание винилацетатных звеньев в сополимере, моль. %

сополимеризации алифатических дивинилацеталей с ВА, независимо от глубины превращения и соотношения мономерной смеси, расход компонентов происходит равномерно.

Полученные сополимеры всех составов представляют собой легкоплавкие белые порошки или каучукоподобные массы, растворимые в бензole, четыреххлористом углероде и т. д. Температуры стеклования некоторых сополимеров приведены в табл. 4, из которой следует, что увеличение

Таблица 4  
Температура стеклования сополимеров дивинилацеталей и винилацетата

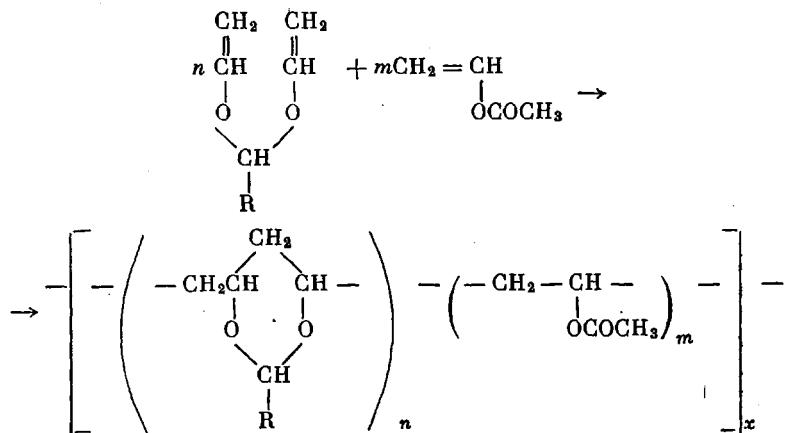
Дивинилацетальный компонент сополимера	Содержание дивинилацетатных звеньев в сополимере, моль. % (округленно)	Температура стеклования, °C
Дивинилформаль	30	22,5
Дивинилэтаналь	30	23,0
Дивинилизообутираль	30	26,5
Дивинилизоамилаль	30	27,0
Дивинилформаль	50	35,0
Дивинилэтаналь	50	30,0

молекулярного веса альдегидного остатка ацеталей при молярном отношении дивинилацетала к ВА 30 : 70 незначительно повышает температуру стеклования сополимеров. Увеличение содержания дивинилацетатных звеньев в сополимере также повышает температуру стеклования сополимеров.

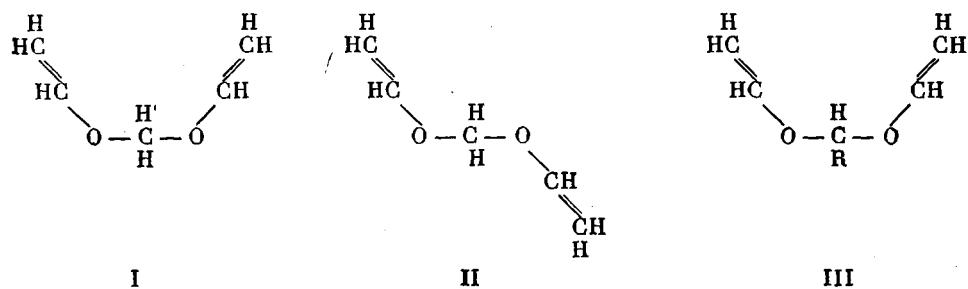
Изучение ИК-спектров очищенных образцов полученных сополимеров в области винильной группы показало, что в них почти не остается двойных связей и, следовательно, исследуемая сополимеризация протекает по циклическому механизму, как это нами ранее было доказано химическим путем [2].

На основании полученных данных сополимеризацию алифатических дивинилацеталей с винилацетатом можно иллюстрировать следующей

схемой:



Склонность дивинилформала к реакциям желатинизации при определенной глубине сополимеризации связана, по-видимому, с наличием в нем изометрической конфигурации, способствующей трехмерной полимеризации. В отличие от других дивинилацеталей такое своеобразное поведение дивинилформала наблюдается и при гомополимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты [5]. При изучении спектров комбинационного рассеяния света дивинилацеталей, действительно, у дивинилформала в области двойной связи наблюдаются две основные частоты (интенсивный дуплет  $1646, 1626 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как для двойной связи дивинилацеталей высших альдегидов обнаружена одна частота ( $1640—1645 \text{ см}^{-1}$ ). Появление указанного дуплета, очевидно, обусловлено образованием у дивинилформала двух поворотных изомеров с цисоидной (заслоненной) (I) и трансоидной (заторможенной) (II) конфигурациями с возможным значительным разделяющим их потенциальным барьером.



Надо полагать, что для дивинилацеталей, за исключением дивинилформала, устойчивой конформацией является одна форма — цисоидная (III), вследствие пространственного препятствия алкильных остатков ( $\text{R}$ ) внутреннему вращению винильных групп ацеталей. Нетрудно представить, что циклической полимеризации может способствовать только цисоидная конфигурация, тогда как трансоидная форма будет благоприятствовать образованию поперечных связей и спшиванию.

Для количественной характеристики способности дивинилацеталей вступать в реакцию сополимеризации с ВА нами были вычислены константы сополимеризации. Величины констант сополимеризации определяли графическим методом «пересечения» [6] прямых линий в координатах  $r_1$  и  $r_2$  уравнения состава сополимера (для малых глубин превращения)

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[ \frac{m_2}{m_1} \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} \cdot r_1 \right) - 1 \right].$$

Найденные величины констант  $r_1$  и  $r_2$  для изученных систем приведены в табл. 5.

При рассмотрении значений констант сополимеризации видно, что величина альдегидного остатка ацеталей почти не влияет на активность дивинилацеталей при реакции сополимеризации с ВА. К обоим типам мономеров присоединение макрорадикалов, оканчивающихся как звеном

Таблица 5

Константы сополимеризации дивинилацеталей с винилацетатом

Система $M_1 - M_2$	$r_1$	$r_2$
Дивинилформаль — ВА	$1,005 \pm 0,105$	$1,012 \pm 0,107$
Дивинилэтаналь — ВА	$0,99 \pm 0,08$	$1,005 \pm 0,08$
Дивинилбутираль — ВА	$1,06 \pm 0,01$	$1,005 \pm 0,015$
Дивинилизобутираль — ВА	$0,985 \pm 0,05$	$1,002 \pm 0,047$
Дивинилизоамилаль — ВА	$0,987 \pm 0,057$	$1,04 \pm 0,08$

дивинилацетала<sup>\*</sup>, так и звеном ВА, происходит с одинаковой скоростью и при этом полностью отсутствует эффект чередования. Относительная активность изученных дивинилацеталей к радикалу ВА приближается к единице (в пределах ошибки) и, следовательно, для каждой пары системы дивинилацеталь — ВА практически соблюдается условие образования азеотропного сополимера при любом составе исходной смеси ( $r_1 \approx r_2 \approx 1$ ). Таким образом, найденные величины констант сополимеризации указывают на то, что ВА и дивинилацетали, содержащие в альдегидном остатке от 1 до 5 углеродных атома, реагируют друг с другом с одинаковой активностью и образуют азеотропные сополимеры при любом соотношении исходных компонентов.

### Экспериментальная часть

Все опыты по сополимеризации проводили в блоке в стеклянных ампулах. После введения соответствующих количеств свежеперегнанных дивинилацеталей, ВА и инициатора (1 мол. % от общего количества мономеров) ампулы охлаждали ледяной водой, продували азотом, вакуумировали, запаивали и нагревали в термостате при 60°.

Во всех случаях, за исключением сополимеризации дивинилформалая с ВА, образовавшийся сополимер освобождали от непрореагировавших мономеров перегонкой с водяным паром, предварительно растворяя в бензоле. Во избежание структурирования продукт сополимеризации дивинилформалая с ВА выделяли осаждением из бензольного раствора петролейным эфиром. Полученные сополимеры сушили в вакууме (10 мм) при 50° до постоянного веса.

Содержание ацетатных групп определяли омылением сополимера 0,5 н. спиртовым раствором едкого натра. Содержание ацетальных групп определяли методом гидролитического оксимирирования при помощи водно-спиртового раствора солянокислого гидроксиаламина. Результаты опытов сополимеризации и анализы сополимеров представлены в таблицах и на рисунках. Термомеханические свойства сополимеров изучали на приборе Цетлина [7]. Температуру стеклования сополимеров дивинилацеталей и ВА определяли экстраполированием прямолинейной части термомеханической кривой (при нагрузке 0,8 кГ/см<sup>2</sup>) к нулевому значению деформации (ось абсцисс).

### Выводы

1. Изучена сополимеризация дивинилформалая, дивинилэтанала, дивинилбутираля, дивинилизобутираля и дивинилизоамилаля с винилацетатом в присутствии радикальных инициаторов.

\* Дивинилацетальная концевая группа макрорадикала имеет циклическую (1,3-диоксановую) структуру.

2. Найдено, что указанная сополимеризация протекает по циклическому механизму, согласно которому дивинилацетальные звенья в сополимере образуют 1,3-диоксановые циклы.

3. Найдено, что из всех изученных систем только сополимеризация дивинилформала с винилацетатом ведет к образованию трехмерных сополимеров после достижения степени конверсии 30 %. Своеобразное поведение дивинилформала объяснено нами наличием трансоидной (заторможенной) конформации в мономере.

4. Установлено, что увеличение содержания дивинилацеталей в исходной смеси мономеров понижает скорость сополимеризации.

5. Показано, что циклическая сополимеризация алифатических дивинилацеталей с винилацетатом в любых молярных соотношениях и при любой глубине превращения приводит к образованию сополимеров, составы которых практически совпадают с составами исходных смесей.

6. Определены значения констант сополимеризации, которые указывают, что дивинилацетали и винилацетат реагируют друг с другом с одинаковой активностью и при этом соблюдается условие образования азеотропного сополимера при любом соотношении исходных мономеров ( $r_1 \approx r_2 \approx 1$ ).

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
29 XII 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. М а ц о я н, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, СССР, Москва, июнь 1960 г., секция I, стр. 101.
2. С. Г. М а ц о я н, М. Г. А в е т я н, М. Г. В ос к а н я н, Высокомолек. соед., 3, 1140, 1961.
3. R. H a g t, G. S m e t s, J. Polymer Sci., 5, 55, 1950.
4. H. M a g k. Angew. Chem., 63, 341, 1951.
5. С. Г. М а ц о я н, М. Г. В ос к а н я н, Изв. АН АрмССР, хим. н., 16, 151, 1963.
6. Г. А л ф р е й, Д. ж. Б о р е р, Г. М а р к, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953, стр. 17.
7. Б. Л. Ц е т л и н, В. И. Г а в р и л о в, Н. А. В е л и к о в с к а я, В. В. К о ч к и н, Заводск. лабор., 22, 352, 1956.

---

#### STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION. XIV. CYCLIC COPOLYMERIZATION OF ALIPHATIC DIVINYLCETALS WITH VINYL ACETATE

S. G. Matsoyan, M. G. Voskanyan, A. A. Cholakyan

#### Summary

Copolymerization of divinylformal, divinylethalanal, divinylbutyral, divinylisobutyral and divinylisoamylal with vinyl acetate in the presence of radical polymerization initiators has been investigated. The reaction proceeds according to the cyclic mechanism, the divinylacetal units in the copolymer backbone forming 1,3-dioxanic rings. Of all the systems investigated only copolymerization of divinylformal with vinyl acetate leads to crosslinked polymers, this being manifested after a 30% degree of polymerization is reached. Such peculiar behavior of divinylformal is explained by the transoid (inhibited) conformation of the monomer. Increase in the divinylacetal content of the initial monomer mixture has been found to retard the polymerization rate. Copolymerization of aliphatic divinylacetals with vinyl acetate in any molar proportions leads to the formation of copolymers that at any stage of the reaction are of a composition practically coinciding with those of the initial mixtures. Determination of the relative monomer reactivities showed that vinyl acetate and divinylacetal, containing from 1 to 5 carbon atoms in the aldehyde residue react at nearly the same rates, an azeotropic copolymer being formed at any monomer ratio ( $r_1 = r_2$ ).