

УДК 541.64+678.744

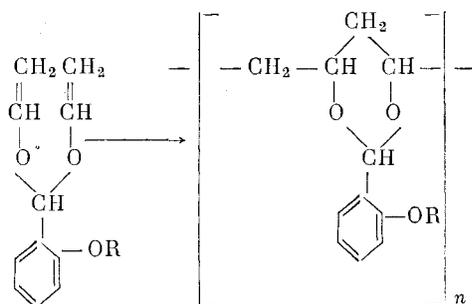
ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

XVI. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИВИНИЛ-(2-АЛКОКСИ)БЕНЗАЛЕЙ

С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. А. Саакян

Ранее нами было показано, что полимеризация ядернозамещенных дивинилбензалей в присутствии радикальных инициаторов и ионных катализаторов приводит к образованию ароматических ацеталей поливинилового спирта, в которых степень ацеталирования достигает 100% [1—3].

Представлялось интересным изучить влияние длины углеродной цепи алкоксигруппы на способность к полимеризации ортозамещенных дивинилалкоксибензалей и на свойства образующихся полимеров. С этой целью в данной работе нами был предпринят синтез и изучение циклической полимеризации ряда дивинилацеталей 2-алкоксибензальдегидов.



R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁.

Синтез мономеров осуществляли по ранее описанному способу [1—3] отщеплением двух молекул хлористого водорода от соответствующих β,β'-дихлордиэтил-(2-алкокси)бензалей. Реакцию дегидрохлорирования проводили в вакууме (40—20 мм) при 200—220° с помощью гранулированного едкого кали. Дихлорацетали в свою очередь были синтезированы взаимодействием 2-алкоксибензальдегидов с тетра-β-хлорэтоксисиланом в присутствии фосфорной кислоты. Таким образом, были получены дивинилацетали восьми 2-алкоксибензальдегидов, содержащих при алкоксигруппе от 1 до 5 углеродных атомов с нормальной и разветвленной цепью. Физико-химические свойства и данные элементарного анализа полученных дивинил-(2-алкокси)бензалей приведены в табл. 1.

Изучение полимеризации указанных мономеров проводили в одинаковых условиях: в блоке при 80° в присутствии 2 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (от мономера). Для оценки способности дивинил-(2-алкокси)бензалей к циклической полимеризации мы исследовали зависимость выхода полимеров от продолжительности полимеризации при

Физико-химические свойства дивинил-(2-алкокси)бензалей

R в 	Т. кип., °С/мм.м.	n_D^{20}	d_4^{20}	M_{RD}		С, %		Н, %		Выход, %
				найде- но	вычисле- но	найде- но	вычисле- но	найде- но	вычисле- но	
CH ₃	98—99/1	1,5195	1,0683	58,64	58,01	69,58 69,70	69,88	6,41 6,23	6,80	44,1
C ₂ H ₅	101—103/1	1,5194	1,0535	63,48	62,63	70,88 71,20	70,88	7,71 7,80	7,26	46,3
C ₃ H ₇	94—95/0,5	1,5153	1,0327	68,45	67,25	71,93 71,95	71,74	7,53 7,34	7,74	36,7
изо-C ₃ H ₇	94—96/1	1,5062	1,0223	68,06	67,25	72,27 71,97	71,74	8,01 7,81	7,74	39,2
C ₄ H ₉	110—112/1	1,5088	1,0168	72,89	71,86	72,72 73,03	72,55	7,96 7,66	8,05	46,3
изо-C ₄ H ₉	108—109/1	1,5060	1,0114	72,93	71,86	72,25 72,24	72,55	8,56 8,30	8,05	38,9
C ₅ H ₁₁	119—120/1	1,5100	1,0073	77,87	76,48	73,68 73,42	73,28		8,44	52,1
изо-C ₅ H ₁₁	115—116/1	1,5060	0,9981	78,08	76,48	72,86 73,31	73,28	8,51 8,34	8,44	46,3

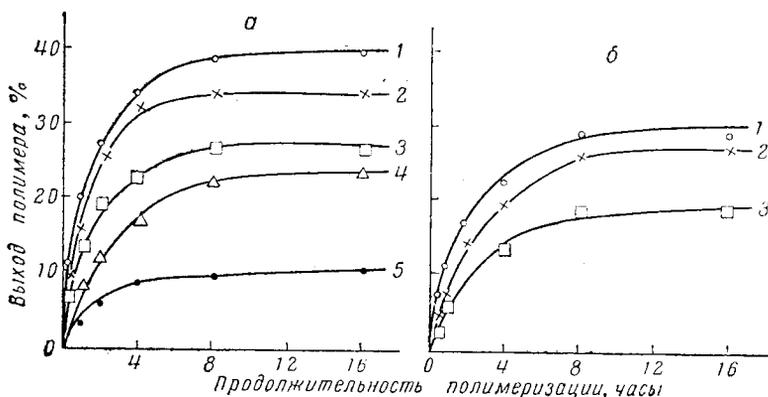


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации от продолжительности реакции в присутствии 2 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (от мономера) при 80°.

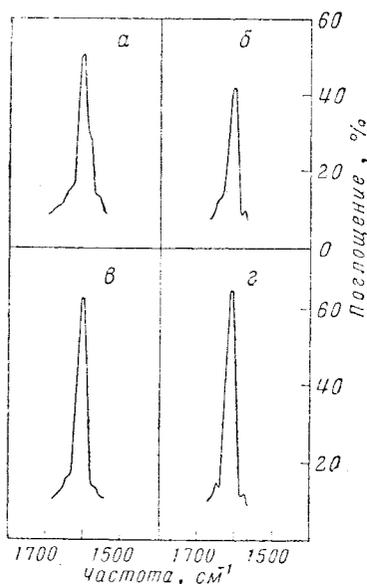
а: 1 — дивинил-(2-метокси)бензаль, 2 — дивинил-(2-этокси)бензаль, 3 — дивинил-(2-пропокси)бензаль, 4 — дивинил-(2-бутокси)бензаль, 5 — дивинил-(2-амилокси)бензаль; б: 1 — дивинил-(2-изопропокси)бензаль, 2 — дивинил-(2-изобутокси)бензаль, 3 — дивинил-(2-изоамилокси)бензаль

выбранных стандартных условиях. На рис. 1 представлены полученные нами кинетические кривые для дивинил-(2-алкокси)бензалей, содержащих при алкоксильной группе нормальный (а) и разветвленный (б) углеводородный остаток. Глубина полимеризации всех мономеров, как видно из этого рисунка, вначале возрастает и через 6—8 час. становится практически постоянной. Очевидно, при принятых условиях к концу указанного периода, вследствие разложения динитрила азоизомасляной кислоты, концентрация инициатора падает до нуля.

При сопоставлении кинетических кривых видно, что по скорости полимеризации синтезированные мономеры заметно отличаются между собой и в зависимости от величины алкоксильной группы образуют следующий ряд: $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O} > \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$.

Аналогичная закономерность наблюдается и в ряду дивинил-(2-алкокси)бензалей, содержащих разветвленную алкоксильную группу — с усложнением цепи алкильного остатка происходит уменьшение способ-

ности мономеров к циклической полимеризации. Это объясняется, по-видимому, тем, что по мере удлинения алкоксигруппы происходит увеличение степени асимметричности молекул мономера, а с другой стороны — уменьшение поляризующего влияния алкоксильной группы на двойные связи мономера. Ранее нами было отмечено, что в силу большого удаления



от винильных групп заместители в любом положении бензольного кольца не могут оказать какого-либо пространственного препятствия реакции циклической полимеризации замещенных дивинилбензалей. Кроме того, реакции циклической полимеризации благоприятствует наличие оси симметрии молекул мономеров относительно двух винильных групп ядерно-замещенных дивинилбензалей [3].

Продукты радикальной полимеризации дивинилацеталей 2-алкоксибензальдегидов представляют собой белые порошки, растворимые в органических

Рис. 2. ИК-спектры поглощения в области валентного колебания двойной связи:

а — полидивинил-(2-изобутоксн)бензаль, б — полидивинил-(2-бутоксн)бензаль, в — полидивинил-(2-этоксн)бензаль, г — полидивинил-(2-пропоксн)бензаль

растворителях (бензол, хлороформ, диоксан). Данные о свойствах полученных полимеров приведены в табл. 2. Как следует из этой таблицы, в ряду синтезированных полимеров с увеличением неразветвленного углеводородного остатка алкоксигруппы температура плавления полимеров понижается, что наблюдается и в случае, когда алкильный радикал

Таблица 2
Свойства полидивинил-(2-алкоксн)бензалей

Полимер	Т. пл. полимера, °С	Молекулярный вес полимера
Полидивинил(2-метоксн) бензаль	90—150	13 000
Полидивинил(2-этоксн) бензаль	85—135	6 500
Полидивинил(2-н-пропоксн) бензаль	80—100	11 100
Полидивинил(2-н-бутоксн) бензаль	70—85	9 300
Полидивинил(2-н-амиллоксн) бензаль	40—55	—
Полидивинил(2-изопропоксн) бензаль	85—110	5 200
Полидивинил(2-изобутоксн) бензаль	75—100	—
Полидивинил(2-изоамиллоксн) бензаль	60—75	—

имеет изостроение. Следует отметить, что полимеры с разветвленной алкоксильной группой имеют более высокую температуру плавления, чем соответствующие полимеры с неразветвленным алкоксильным остатком.

По данным ИК-спектров в образцах полученных полимеров отсутствует остаточная насыщенность, что свидетельствует о протекании реакции полимеризации по циклическому механизму. Частоты, характеризующие двойную связь мономеров, расположены в области $1645\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Эти частоты, как видно из рис. 2, практически отсутствуют в спектрах приведенных полимеров; интенсивное поглощение в области частот $1600\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ соответствует ароматическому ядру.

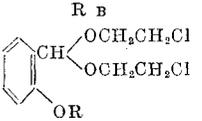
Экспериментальная часть

Исходные 2-алкоксибензальдегиды готовили алкилированием салицилового альдегида при помощи галоидных алкилов в присутствии спиртового раствора едкого кали [4]. Выходы 2-алкоксибензальдегидов были удовлетворительные, причем их константы совпадали с литературными данными [5].

β, β' -дихлордиэтил-(2-алкокси)бензаль. Смесь 1 моля соответствующего 2-алкоксибензальдегида, 346 г (1 моль) тетра- β -хлорэтоксисилана, 161 г (2 моля) безводного этиленхлоридрина и 2 мл 85%-ной фосфорной кислоты нагревали на масляной бане при 100—110° в течение 8—10 час. Продукт реакции обрабатывали 350—400 мл 30%-ного раствора едкого натра, экстрагировали эфиром, сушили сернокислым магнием и после удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выходы и характеристика синтезированных β, β' -дихлордиэтил-(2-алкокси)бензальей приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-химические свойства β, β' -дихлордиэтил-(2-алкокси)бензальей

	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	$M R_D$		Cl, %		Выход, %
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	
CH_3	158—159/1,5	1,5185	1,2389	68,34	68,67	25,48 25,21	25,43	43,2
C_2H_5	154—155/1	1,5178	1,2059	73,65	73,30	24,64 25,11	24,21	48,1
C_3H_7	158—160/1	1,5142	1,1820	78,25	77,91	23,38 23,20	23,09	44,8
<i>изо</i> - C_3H_7	145—146/1	1,5078	1,1739	77,97	77,91	23,42 23,17	23,09	37,5
C_4H_9	160—162/1	1,5093	1,1584	82,86	82,53	21,92 22,26	22,07	45,2
<i>изо</i> - C_4H_9	147—148/1	1,5097	1,1587	82,86	82,53	21,92 21,87	22,07	46,4
C_6H_{11}	168—170/1	1,5070	1,1386	87,74	87,15	21,80 21,35	21,15	55,7
<i>изо</i> - C_6H_{11}	161—163/1	1,5062	1,1370	87,60	87,15	21,09 21,07	21,15	30,0

Дивинил-(2-алкокси)бензаль. В трехгорлый медный реактор, снабженный медной мешалкой, капельной воронкой и дефлагматором, соединенным с нисходящим холодильником, помещали 84 г (1,5 моля) гранулированного едкого кали и нагревали на металлической бане при 200—220°. Затем по каплям в течение 3—4 час. прибавляли 0,25 моля соответствующего β, β' -дихлордиэтил-(2-алкокси)бензаль с такой скоростью, чтобы при остаточном давлении 60—30 мм в парах поддерживалась температура 70—130°. Полученный дистиллат экстрагировали эфиром, сушили сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме.

Физико-химические свойства полученных дивинил-(2-алкокси)бензальей сведены в табл. 1.

П о л и м е р и з а ц и я. Полимеризацию дивинил-(2-алкокси)бензальей проводили в блоке в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения в ампулу мономера и 2 мол.% (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты ампулу перед запаиванием продували азотом, свободным от кислорода, и вакуумировали. Продувание азотом и вакуумирование повторяли несколько раз с целью удаления кислорода воздуха. Запаянные ампулы нагревали в термостате при 80°.

Образовавшиеся полимеры переосаждали из бензольных растворов петролейным эфиром. Осевшие полимеры отфильтровали и после повторного очищения сушили при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса. Среднечисловые молекулярные веса полученных полимеров были определены эбулиоскопическим методом в бензоле, а температуры плавления — нагреванием порошкообразных образцов в запаянном капилляре. Свойства полимеров приведены в табл. 2.

И К-с п е к т р ы п о л и м е р о в сняты в пасте с вазелиновым маслом в на двухлучевом приборе ИКС-14 А. В. Мушегяном, которому авторы приносят свою глубокую благодарность.

Выводы

1. Синтезированы дивинил-(2-метокси)бензаль, дивинил-(2-этоксид)бензаль, дивинил-(2-пропокси)бензаль, дивинил-(2-изопропокси)бензаль, дивинил-(2-бутоксид)бензаль, дивинил-(2-изобутоксид)бензаль, дивинил-(2-амил-

окси)бензаль и дивинил-(2-изоамилокси)бензаль и изучена их циклическая полимеризация.

2. Установлено, что в условиях радикальной полимеризации с усложнением цепи алкоксигруппы происходит уменьшение способности дивинил-(2-алкокси)бензалеи к циклической полимеризации и понижение температуры плавления образовавшегося полимера. По скорости полимеризации в зависимости от величины алкоксильной группы дивинил-(2-алкокси)бензали образуют следующий ряд: $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O} > \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$. Аналогичная закономерность наблюдается и в ряду мономеров, содержащих разветвленную алкоксильную группу: $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{изо-C}_4\text{H}_9\text{O} > \text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
26 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. М а ц о я н, Л. М. А к о п я н, Изв. АН АрмССР, Отд. хим. н., 16, 51, 1963.
2. С. Г. М а ц о я н, Л. М. А к о п я н, Высокомолек. соед., 3, 1314, 1961.
3. С. Г. М а ц о я н, Л. М. А к о п я н, Высокомолек. соед., 5, № 8, 1963.
4. W. H. P e r k i n, Liebeigs Ann. Chem., 145, 302, 1868.
5. Англ. пат. 767 027, 1957; Chem. Abstrs., 51, 17998, 1957.

STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION. XVI. SYNTHESIS OF DIVINYL-(2-ALKOXY) BENZALS AND INVESTIGATION OF THEIR CYCLIC POLYMERIZATION

S. G. Matsuyan, G. M. Pogosyan, A. A. Saakyan

S u m m a r y

Divinyl-(2-methoxy)benzal, divinyl-(2-ethoxy)benzal, divinyl-(2-propoxy)benzal, divinyl-(2-isopropoxy)benzal, divinyl-(2-butoxy)benzal, divinyl-(2-isobutoxy)benzal, and divinyl-(2-isoamylloxy)benzal have been synthesized by dehydrochlorination of the corresponding β, β -dichlorodiethyl-(2-alkoxy)benzals. The cyclic polymerization of these monomers at 80° in the presence of azo-bis-isobutyronitrile has been investigated. The time dependence of polymer yield has been determined. It has been found that as the alkoxy chain becomes more complicated the tendency of the divinyl-(2-alkoxy)benzals to polymerize diminishes and the resultant polymers possess lower melting points. In conformity with the size of the alkoxy groups the divinylalkoxybenzals arrange themselves in the following order with respect to their polymerization rates and melting points: $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O} > \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$. A similar relation was observed with respect to the monomers containing branched alkoxy groups: $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{изо-C}_4\text{H}_9\text{O} > \text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$.