

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1964

УДК 541.64+678.744

### ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

#### XVII. ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИВИНИЛКЕТОНОВ

М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбянин, Альб. А. Саакян,  
Ф. С. Киноян, С. Г. Мацоян

Циклической полимеризации изолированных диенов, главным образом 1,6-диеновых систем, посвящено большое число работ [1], однако 1,4-диеновые системы оставались до сих пор почти неизученными. Ранее [2] нами было отмечено, что полимеризация некоторых замещенных 1,4-диенонон в присутствии радикальных инициаторов приводит к образованию полимеров, содержащих циклопентановые кольца вместо ожидаемых по механизму межмолекулярно-внутримолекулярной полимеризации четырехчленных циклов\*.

С целью выяснения механизма радикальной полимеризации 1,4-диенонон и изучения свойств образующихся полимеров в настоящей работе описывается исследование полимеризации винилпропенилкетона  $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}=\text{CHCH}_3$  (ВПК), винилизобутенилкетона  $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}=\text{C(CH}_3)_2$  (ВИК) и пропенилизопропенилкетона  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH(CH}_3)=\text{CH}_2$  (ПИК).

Изучение полимеризации этих дивинилкетонов проводили в массе и в растворах с помощью свободнорадикальных инициаторов: перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). При исследовании блочной полимеризации в присутствии ПБ оказалось, что до максимальной глубины превращения только в случае ПИК происходит образование линейного растворимого полимера; при полимеризации ВПК и ВИК, имеющих по одной незамещенной винильной группе, после достижения определенной глубины превращения происходит желатинизация с образованием нерастворимых полимеров трехмерной структуры. Однако радикальная полимеризация указанных диенонон в растворах в толуоле и бензоле независимо от строения мономера приводит к образованию исключительно линейных растворимых полимеров. На рис. 1 изображены кинетические кривые полимеризации изученных диенонон в массе и в толуольном растворе. Найдено, что эти кривые имеют «нормальный» ход, т. е. до большой глубины превращения (50—90%) по мере образования полимера самоускорение полимеризации (гель-эффект) не наблюдается. В табл. 1 и 2 приведены выходы растворимых и нерастворимых полимеров ВПК и ВИК в зависимости от времени полимеризации в присутствии 0,5 мол. % ПБ при 80°.

По этим данным графическим способом [3] был определен момент желатинизации, который для ВПК наступает после образования 28,5% раст-

\* Циклической полимеризацией мы называем любую полимеризацию, которая независимо от строения и природы мономера приводит к введению в главную цепь полимера циклических группировок.

воримых полимеров; для ВИК эта величина равна 35,0%. Представляло также интерес изучение зависимости глубины превращения диенонов от температуры полимеризации. Из рис. 2 видно, что в принятых условиях повышение температуры в пределах 40—130° приводит к увеличению скорости блочной полимеризации ПИК. На примере ВИК был определен

Таблица 1  
Блочная полимеризация ВПК

Время, мин.	Выход полимеров, %	
	растворимых	нераст- воримых
60	4,6	—
120	15,9	—
170	26,3	—
205	28,7	3,7
235	4,3	41,4
265	—	53,8

Таблица 2  
Блочная полимеризация ВИК

Время, мин.	Выход полимеров, %	
	растворимых	нераст- воримых
5	12,8	—
8	28,5	—
10	36,3	1,2
13	41,6	6,6
19	46,8	19,1

порядок реакции полимеризации дивинилкетонов относительно мономера; для этого поставлены опыты при различных начальных концентрациях в бензole, в строго определенных условиях и на основании полученных данных был построен график (рис. 3) зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера. Как видно из рис. 3, наклон прямой, соответствующий порядку реакции по мономеру, практически равен единице.

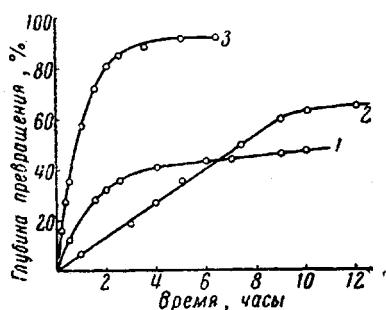


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации при 80°:

1 — ПИК в блоке, ПВ 0,5 мол.%; 2 — ВПК в толуоле, ПВ 1 мол.% (от мономера), концентрация мономера 1,555 моль/л; 3 — ВИК в толуоле, ПВ 1 мол.% (от мономера), концентрация мономера 1,353 моль/л

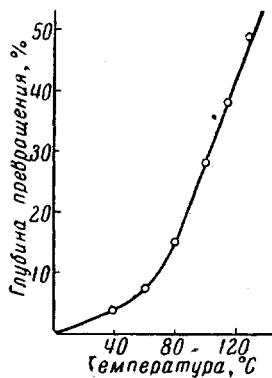


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода поли-ПИК от температуры блочной полимеризации.  
ПВ 0,5 мол.%; продолжительность полимеризации 3,5 час

Нами изучена также зависимость скорости полимеризации замещенных дивинилкетонов от начальной концентрации инициирующего агента. Из рис. 4 следует, что скорость полимеризации ПИК и ВИК, как и в случае винильных мономеров [4], пропорциональна концентрации инициатора в степени  $1/2$ , что является следствием обрыва реакционных цепей взаимодействием полимерных радикалов (бимолекулярный обрыв).

Таким образом общая скорость полимеризации ( $v$ ) дивинилкетонов пропорциональна концентрации мономера ( $[M]$ ) в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора ( $[I]$ ). Эффективная константа скорости полимеризации ( $k$ ) указанной зависимости ( $v = k [M] \sqrt{[I]}$ )

равна  $k_p \sqrt{k_{in}/k_0}$ , где  $k_p$ ,  $k_{in}$  и  $k_0$  — соответственно константы скоростей реакций роста, инициирования и обрыва. Следует отметить, что такое кинетическое поведение наблюдается при радикальной полимеризации многих мономеров (стирол, винилацетат, метилметакрилат) в жидкой фазе, особенно в начальной стадии реакции [4]. В табл. 3 приведены величины  $k$  при различных температурах, вычисленные из начальных стационарных скоростей блочной полимеризации ПИК, ВПК и ВИК в присутствии 0,2 мол. % ПБ. Из данных этой таблицы эффективная энергия активации ( $E$ ) процесса полимеризации определена графическим способом (рис. 5).

Из полученных данных следует, что изученные дивинилкетоны по скорости полимеризации образуют следующий ряд: ВИК > ВПК > ПИК. Повышенное значение энергии активации (а также предэкспоненциального множителя) для ВИК указывает, по-видимому, на наличие значительного стерического эффекта при реакции роста цепи, вызванного метильными группами диенона, находящимися в  $\beta$ -положении.

Полученные нами поли-ВПК, поли-ВИК и поли-ПИК представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, но нерастворимые в петролейном эфире и низших спиртах.

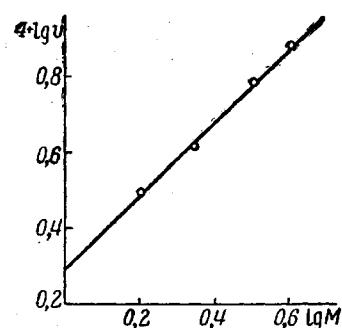


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости полимеризации ( $\lg v$ ) от логарифма концентрации ВИК ( $\lg [M]$ ) в бензоле при  $70^\circ$   
Концентрация ДАК 0,0265 моль/л

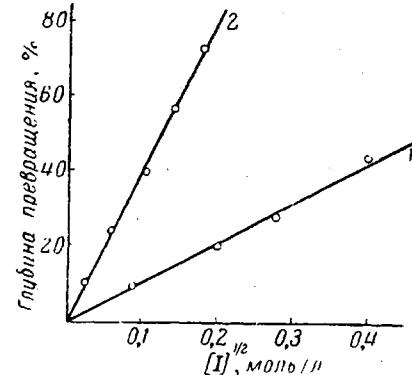


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от концентрации инициатора ( $[I]$ ):  
1 — ПИК в блоке при  $60^\circ$ , инициатор ПБ;  
2 — ВИК в толуоле при  $80^\circ$ , концентрация мономера 4 моль/л, инициатор ДАК

При нагревании порошкообразных образцов полимеров происходит сшивание по имеющимся остаточным непредельным связям с образованием нерастворимого трехмерного полимера. Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , молекулярный вес ( $M$ ) и температура стекловидности ( $T_c$ ), определенная из термомеханической кривой (рис. 6) для некоторых образцов полидивинилкетонов, полученных в блоке при  $80^\circ$ , приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что  $T_c$  полимеров повышается с увеличением степени замещения и асимметричности молекул мономеров.

Значение остаточной ненасыщенности очищенных образцов полидивинилкетонов, определенное методом бромирования, как видно из табл. 5, во всех случаях почти точно соответствовало 25 % при расчете на две двой-

Таблица 3  
Средние величины  $k$  и  $E$

Мономер	$10^4 \cdot k, \left( \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)^{-1/2} \text{сек}^{-1}$			$E, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
	60°	65°	70°	
ПИК	0,39	0,70	1,11	22,6
ВПК	1,65	—	—	—
ВИК	2,31	4,22	7,88	27,2

ные связи мономера (100%). Такое значительное уменьшение непредельности полимеров при наличии растворимости и плавкости могло объясняться только циклической полимеризацией дивинилкетонов. На основании

Таблица 4

Некоторые свойства полидивинилкетонов

Полимер	$[\eta]$	$M$	$T_c, ^\circ C$
Поли-ВПК	0,18*	13000	92,5
Поли-ПИК	0,11*	11000	120,0
Поли-ПИК	0,27**	—	—
Поли-ВИК	0,44*	—	138

\* 0,5 мол. % ПВ; \*\* 0,5 мол. % ДАК.

Таблица 5

Остаточная ненасыщенность полимеров

Время бромирования, час	Ненасыщенность на единицу мономера, %		
	поли- ВПК	поли- ВИК	поли- ПИК
1	22,56	22,35	24,90
2	25,80	24,43	25,80
5	25,45	25,40	25,32
24	25,45	25,40	25,30

данных об остаточной ненасыщенности полимеров можно полагать, что полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера с уча-

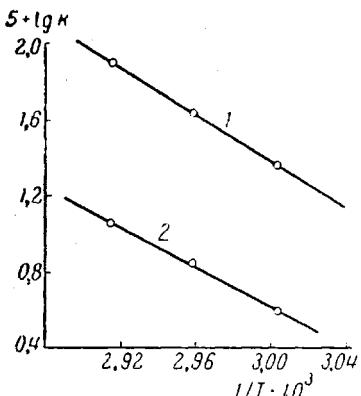


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ( $\lg k$ ) от  $1/T$ :  
1 — ВИК; 2 — ПИК

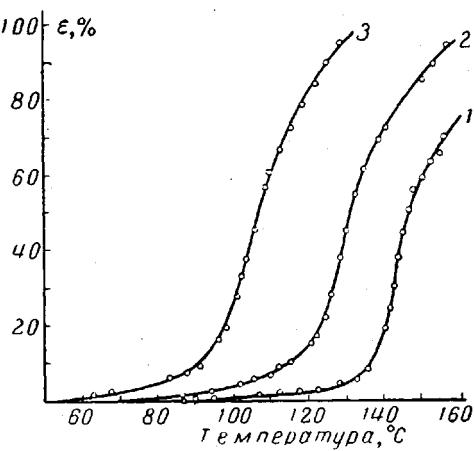
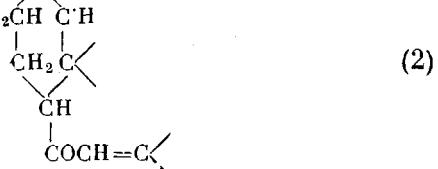
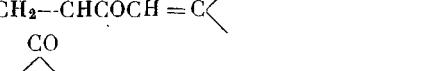
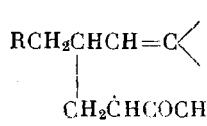
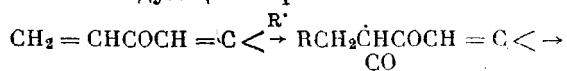


Рис. 6

Рис. 6. Термомеханические кривые полидивинилкетонов:

1 — ВИК; 2 — ПИК; 3 — ВПК

стием трех двойных связей. Механизм радикальной полимеризации замещенных дивинилкетонов, например  $\beta,\beta$ -диалкилдивинилкетонов, может быть представлен следующим образом:



Рост цепи происходит в результате последовательного присоединения свободного радикала к двум молекулам диенома с образованием непредельного димерного радикала, который стабилизуется в результате внутримолекулярного замыкания в пятичлененный или шестичленный циклический радикал.

Для определения характера образующихся циклов были исследованы ИК-спектры полидивинилкетонов и их мономеров в области валентных колебаний двойной связи и карбонильной группы (рис. 7). В спектрах полимеров ВПК, ВИК и ПИК наряду с полосами поглощения сопряженной двойной связи ( $1613 - 1623 \text{ см}^{-1}$ ) и карбонильной группы ( $1690 - 1700 \text{ см}^{-1}$ ), которые характерны и для мономеров, имеется также отчетливо выраженная полоса поглощения карбонильной группы циклопентанового кольца ( $1734 - 1738 \text{ см}^{-1}$ ). Следует отметить, что частоты валентного колебания карбонильной группы циклогексанового кольца в изученных нами полимерах не обнаружены. Как известно из литературных данных [5], карбонильная группа циклогексанового кольца имеет более низкую частоту, чем CO-группа циклопентанового кольца. Это отличие наблюдается также

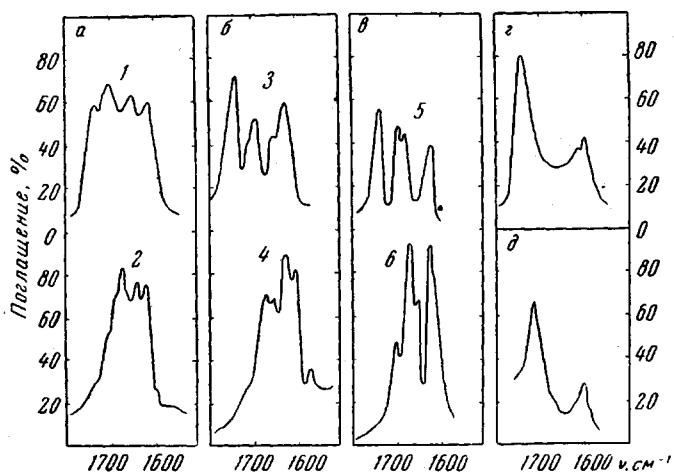
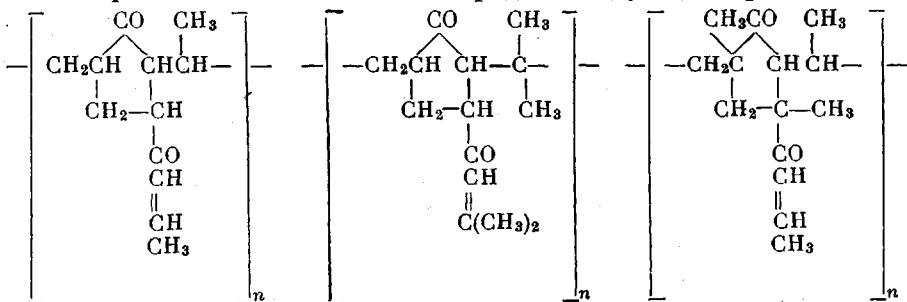


Рис. 7. ИК-спектры поглощения в области валентного колебания карбонильной группы и двойной связи:

а — ВПК (2) и поли-ВПК (1); б — ВИК (4) и поли-ВИК (3); в — ПИК (6) и поли-ПИК (5); г — сополимер 1,3-диметил-1-циклоалкенона-5 и стирола; д — сополимер 1-циклогексенона-3 и стирола

и в полимерной цепи, что нами было показано на примере специально приготовленных сополимеров стирола с 1,3-диметил-1-циклоалкеноном-5 и 1-циклогексеноном-3, в спектрах которых карбонильная группа имеет ожидаемые полосы поглощения  $1740$  и  $1712 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

Таким образом, полученные результаты указывают, что полимеризация ВПК, ВИК и ПИК протекает по направлению (1) однозначно с образованием пятичлененных циклов и, следовательно, элементарным звенем их полимеров соответственно можно придать следующее строение:



Как и следовало ожидать, присоединение растущего радикала к дивинилкетонам происходит за счет незамещенной винильной или изопропенильной группы изученных мономеров, так как при озонолизе этих полимеров наряду с циклосодержащими поликислотами образуется также уксусная кислота (при озонолизе поли-ВПК и поли-ВИК); в случае же поли-ВИК был выделен ацетон.

Надо полагать, что в зависимости от строения дивинилкетонов реакция радикальной полимеризации может протекать также по направлению (2), что в действительности наблюдается в случае диенонов, содержащих  $\text{COCH} = \text{C} - \text{CH}_2 -$  группировки, например, в случае,  $\beta, \beta$ -метилятилди-

|  
винилкетона.

### Экспериментальная часть

Исходные замещенные дивинилкетоны (ВПК, ВИК и ПИК) готовили по способу Назарова [6]; очищение мономеров проводили на колонке перегонкой в вакууме.

По л и м е р и з а ц и я. Во всех случаях полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, в которые помещали мономер, очищенный бензол или толуол (в случае полимеризации в растворе) и инициатор. Ампулы охлаждали ( $-20^\circ$ ), продували чистым азотом и после вакуумирования запаивали и нагревали в термостате ( $\pm 0,2^\circ$ ). Полимер освобождали от мономера и очищали переосаждением из бензольного (толуольного) раствора петролейным эфиром и сушили в вакууме (10 мм) при  $55^\circ$  до постоянного веса.

Измерение характеристической вязкости полимеров проводили при  $20^\circ$  для растворов в бензole. Молекулярный вес определяли эбулиоскопическим методом в бензole. Температуру стеклования устанавливали экстраполированием прямолинейной части термомеханических кривых, полученных на приборе Цетлина [7] к нулевой степени деформации.

Определение остаточной ненасыщенности полидивинилкетонов проводили по видоизмененному методу Петровой [8]: 0,05—0,1 г полимера растворяли в 10 мл ледяной уксусной кислоты и добавляли 30 мл 0,1 н. раствора брома в уксусной кислоте, насыщенной бромистым натрием. Смесь оставляли в темноте в течение определенного времени, затем избыток брома титровали до обесцвечивания 0,1 н. раствором чистого стирола в уксусной кислоте. Параллельно проводили контрольный опыт. Бромирование полимеров практически завершается за 2 часа.

О з о н и р о в а н и е по ли - П И К. Через раствор 4,8 г полимера в 100 мл хлороформа при охлаждении до  $-15^\circ$  пропускали озонированный кислород (концентрация озона 4,6%) со скоростью 7 л/час в течение 10 час. Образовавшийся озонид выделяли осаждением петролейным эфиром, тщательно промывали четыреххлористым углеродом и сушили при  $50^\circ$  до постоянного веса: т. пл. 165—170° с разложением.

Найдено, %:	C 62,57;	H 7,99.
( $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ) <sub>n</sub> . Вычислено, %:	C 62,68;	H 7,46.

Смесь полученного озона и полипирана и 70 мл 10%-ной перекиси водорода перемешивали при  $60—80^\circ$  в течение 15 час., затем добавляли 10 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и перемешивание продолжали еще 5 час. Продукт озонолиза тщательно экстрагировали эфиром, затем обрабатывали 10%-ным раствором едкого натра, фильтровали и свободную поликислоту выделяли подкислением фильтрата разбавленной соляной кислотой (~ 15%). Полученную поликислоту после сушки до постоянного веса титровали 0,5 н. раствором едкого натра. Найденное кислотное число равно 211; для ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ )<sub>n</sub> вычислено 222. После удаления эфира из экстракта наличие уксусной кислоты в остатке показано образованием серебряной соли, причем качественным методом муравьиная кислота не обнаружена.

Аналогичным образом были озонированы поливинил и поливинил, которые наряду с соответствующими поликислотами образуют также уксусную кислоту и ацетон (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 126°) соответственно.

Получение сополимеров с пятичленными и шестичленными кольцами в цепи. Сополимеризацию проводили в массе при  $80^\circ$  в присутствии 1 мол.% ДАК в течение 25 час. При сополимеризации 1,3-диметил-1-циклопентенона-5 [6] со стиролом в молярном соотношении 80 : 20 был получен сополимер (т. размягч. 110—115°), в котором соотношение звеньев составляло 18,70 : 81,30 соответственно. Сополимеризация 1-циклогексенона-3 [6] со стиролом (80 : 20) приводят к образованию сополимера (т. размягч. 120—130°), в котором молярное соотношение звеньев составляло 13,65 : 86,35 соответственно. Спектры всех мономеров и полимеров (в пасте с вазелиновым маслом) сняты на приборе ИКС-12. Количественный анализ с помощью ИК-спектроскопии показал, что степень ненасыщенности полипирана почти точно в 4 раза (25%) ниже, чем ПИК.

## Выводы

1. Изучена полимеризация винилпропенилкетона, винилизобутилкетона и пропенилизопропенилкетона в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты в массе и в растворах. Полимеризация в растворах независимо от степени замещения диенона приводит к образованию исключительно линейного растворимого полимера.

2. Найдено, что общая скорость полимеризации дивинилкетонов пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора. Установлено, что дивинилкетоны со свободной винильной группой полимеризуются гораздо быстрее с образованием более высокомолекулярных полимеров, чем дивинилкетоны с двумя замещенными винильными группами.

3. Предложен обобщенный циклический механизм полимеризации замещенных дивинилкетонов в присутствии радикальных инициаторов.

4. Показано, что полимеризация указанных дивинилкетонов протекает в результате циклизации двух молекул мономера с образованием циклопентановых колец в главной цепи полимера.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
28 III 1962

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Успехи химии, 29, 1474, 1960.
- С. Г. Мациоян, М. Г. Аветян, Ж. общ. химии, 30, 2431, 1960.
- С. Г. Мациоян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Высокомолек. соед., 5, 1035, 1963.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
- И. Н. Назаров, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1961.
- Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кошкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1962.
- Л. Н. Петрова, Ж. прикл. химии, 22, 122, 1949.

## STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION.

### XVII. RADICAL POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED DIVINYLKETONES

*M. G. Avetyan, E. G. Darbinyan, A. A. Saakyan, F. S. Kitnoyan,  
S. G. Matsoyan*

#### Summary

The divinylketones, vinylpropenylketone, vinylisobut enylketone and propenyl isopropenylketone, have been subjected to polymerization in the presence of benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile at various temperatures in block and in solution. Independent of the degree of substitution of the dienone, polymerization in solution always leads to soluble linear polymers. The overall polymerization rate of the divinylketones has been found to be proportional to the first degree of the monomer concentration and the square root of the initiator concentration, as in the case of ordinary vinyl monomers; divinylketones with a free vinyl group polymerize faster and form higher molecular polymers than divinylketones with both substituted vinyl groups. A cyclic mechanism has been proposed for the polymerization of substituted divinylketones, according to which the polymer unit is formed by cyclization of two monomer molecules in the five or six-membered rings. In the case of the dienes investigated, polymerization leads to the formation of cyclopentane rings in the main polymer chain.