

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1964

УДК 541.64+678.71

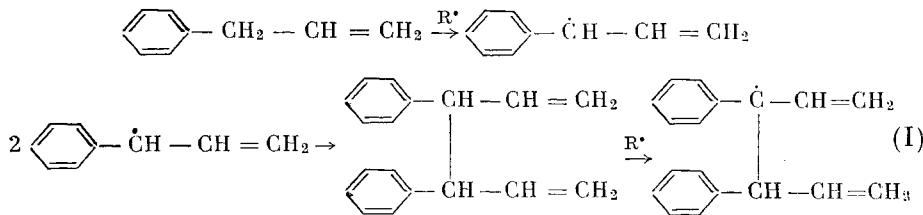
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ РЕАКЦИИ ПОЛИРЕКОМБИНАЦИИ

С. Л. Сосин, Е. М. Морозова, В. В. Коршак

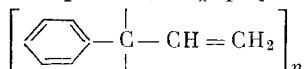
Известные попытки полимеризации аллильных производных по радикальному механизму приводили к получению низкомолекулярных продуктов [1], что Бартлетт и Альтшул объяснили в случае аллилацетата реакцией передачи цепи через молекулы мономера, приводящей к ингибираванию [2] (аллильное автоингибирование). Полимерный радикал отрывает подвижный атом α -метиленового водорода с образованием неактивного радикала аллильного типа, не способного продолжать цепь. Позднее этот механизм передачи цепи был непосредственно доказан исследованием полимеризации дейтерированного в α -положении аллилацетата [3]. Тем же причинам по радикальному механизму не полимеризуется аллилбензол. Лишь совсем недавно Топчиеву с сотрудниками удалось заполимеризовать аллилбензол в присутствии катализаторов Циглера — Натта [4].

В данной работе были использованы для синтеза полимерной цепи реакцией полирекомбинации как раз те факторы, которые препятствуют обычной радикальной полимеризации, а именно стабильность аллильного радикала, не способного продолжать цепь, но склонного к рекомбинации, и легкость гомолитического отрыва атомов водорода метиленовой группы.

Метод синтеза полимеров реакцией полирекомбинации [5, 6] основан на рекомбинации радикалов, образующихся в результате отрыва подвижных атомов водорода радикалами, возникающими при термическом распаде перекисей. Источником свободных радикалов в данной работе служила перекись третичного бутила (ПТБ). Мы предполагали, что стабильные радикалы будут рекомбинировать с образованием димера, сохраняющего активные атомы водорода. При дальнейшей атаке димера радикалами и дальнейшей рекомбинации будет получаться полимерная цепь с сохранением винильных групп по схеме:



и т. д. с образованием полимера общей формулы



Высокая лабильность третичных атомов водорода в димерах, подобных димеру (I), способствует быстрому превращению их в олигомеры, как

это установил на ряде примеров Карап [12], которые были выделены нами в качестве промежуточных продуктов реакции *n*-аллиланизола с перекисью.

Возможно также образование части димера *n*-аллиланизола в виде диметоксицианиамила $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ согласно данным Коха [13] об изомеризации аллилбензольного радикала и ИК-спектрам полученных нами олигомеров, в которых, кроме винильной группы, обнаруживается поглощение группы $-\text{CHR} = \text{CHR}'-$.

Отмеченная в литературе трудность проведения радикальной полимеризации была проверена специально поставленными опытами с аллилбензолом и его аналогами в ампулах с небольшим количеством перекиси, заведомо недостаточным для проведения полирекомбинации, но достаточным для инициирования цепной радикальной полимеризации. Полимерных продуктов выделено не было. Реакция полирекомбинации проводилась при температуре 200°, при которой происходит быстрый распад перекиси (период полураспада ~ 1 мин.). Сам аллилбензол не мог быть использован в этих условиях, так как его температура кипения лежит при 155°, поэтому в качестве структурного аналога аллилбензола был выбран *n*-аллиланизол (АА), более высокая температура кипения которого ($\sim 215^\circ$) позволяла использовать его в реакции полирекомбинации с ПТБ. Реакцию полирекомбинации проводили при различных молярных соотношениях перекись : мономер.

В результате реакции ПТБ с АА получены продукты трех типов: низкомолекулярные (с мол. весом 340—400), олигомеры, растворимые в бензоле (с мол. весом до 10 000), и высокомолекулярный полимер, растворимый в бензилбензоате (с мол. весом до $5 \cdot 10^6$). Полимеры представляют собой порошкообразные продукты желтого цвета. Сохранение двойных связей в полимере подтверждается ИК-спектрами.

При сравнении ИК-спектров полученных продуктов, как олигомеров, так и полимеров, видно, что на спектрах сохраняются характерные полосы поглощения. Это частоты поглощения в области 1180—1110 cm^{-1} , характерные для плоскостных колебаний С—Н 1,4-дизамещенного бензола; 860—800 cm^{-1} ; 750—700 cm^{-1} , характерные для внеплоскостных деформационных колебаний 1,4-дизамещенного бензольного кольца; 1270—1230 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний С—О простых арил-алкил эфиров. Полосы поглощения двойной связи обнаруживались в области 900—1000 cm^{-1} , а именно пики 910, 965—990 cm^{-1} , характерные для валентных и деформационных колебаний С—Н для $\text{CHR} = \text{CH}_2$ и $\text{CHR} = \text{CH}_2\text{R}'$, что согласуется с литературными данными [7, 8]. Для дополнительного подтверждения наличия двойных связей в полимере было проведено определение бромного числа, которое равнялось 90, что соответствовало 83% иенасыщенности. Для сравнения в аналогичных условиях было проведено определение бромного числа полистирола, которое оказалось равным нулю. Доказательством справедливости отнесения полос в области 900—1000 cm^{-1} к деформационным колебаниям С—Н в группе $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ и $\text{CHR} = \text{CHR}'$ является тот факт, что на спектре бромированного олигомера исчезли полосы поглощения в области 920 и 966 cm^{-1} (см. рис. 3). Подобная методика определения двойных связей в облученном полиэтилсне была предложена Каргиным с сотрудниками [8].

На рис. 1, *a* представлены кривые изменения выхода этих продуктов в зависимости от соотношения перекись : углеводород, причем прямая 1 представляет собой изменение суммарного выхода полимеров, растворимых в бензоле и бензилбензоате. На рис. 1, *b* представлены раздельные кривые изменения выхода этих двух типов полимеров. Особенностью процесса является резкое понижение выхода растворимого в бензоле полимера (олигомера) при соотношении ПТБ : АА = 0,8 : 1 и одновременно столь же резкое увеличение выхода высокомолекулярного полимера. При этом же соотношении, как видно из рис. 2, наблюдается скачкообразный

рост молекулярного веса. В начальной части кривой 2 отложен молекулярный вес растворимого в бензоле полимера, а начиная от соотношения ПТБ : АА = 0,8 : 1, отложен молекулярный вес полимера, растворимого в бензилбензоате.

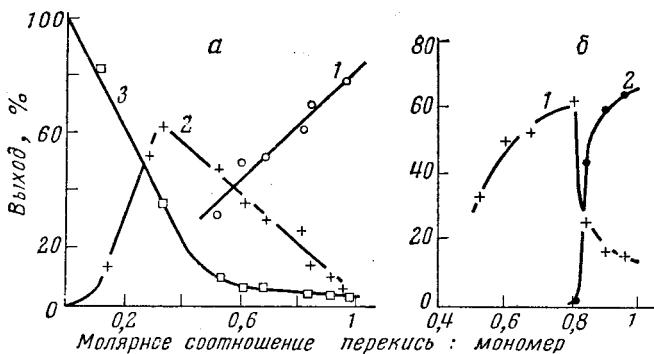


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов реакции полирекомбинации аллиланизола от молярного соотношения перекись : аллиланизол:

а: 1 — общий выход полимера, 2 — выход олигомера, 3 — исходное вещество; б: 1 — выход полимера, растворимого в бензоле, 2 — выход полимера, нерастворимого в бензоле

Столь резкое изменение скорости роста молекулярного веса, наступающее при соотношении ПТБ : АА = 0,8 : 1, обусловлено, по-видимому, тем, что, начиная с этого соотношения, рост цепи происходит путем цепной радикальной полимеризации. Это предположение подтверждается тем фактом, что если вблизи точки перегиба, т. е. при соотношении перекись : АА несколько меньшим 0,8 : 1, в реакционную массу вводили ингибитор (гидрохинон), то при дальнейшем прибавлении перекиси образования высокомолекулярного полимера не происходило.

В присутствии ингибитора, даже при соотношении ПТБ : АА больше, чем 1 : 1, получался лишь растворимый в бензоле полимер. Наступление реакции цепной полимеризации АА можно объяснить тем, что в процессе обработки АА перекисью были устранины причины, мешавшие протеканию реакции в начале процесса, т. е. концентрация метиленовых групп, приводящих к обрыву цепи, была понижена до некоторого оптимального минимума. Это снижение концентрации метиленовых групп являлось следствием реакции их с бутоксиными радикалами и последующей рекомбинации аллильных радикалов

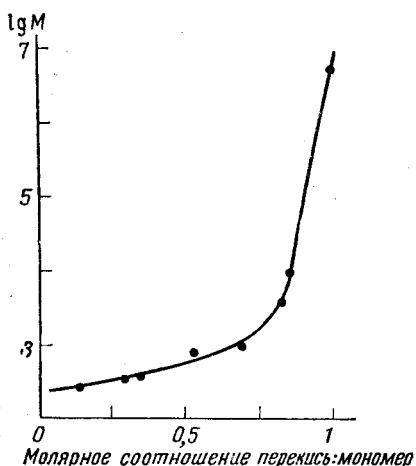
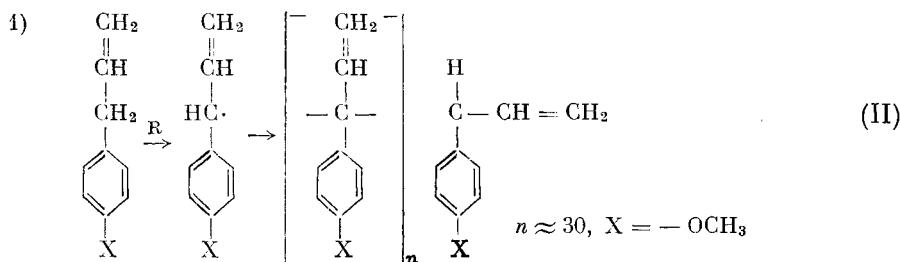


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса M полимера аллиланизола от количества прибавленной перекиси

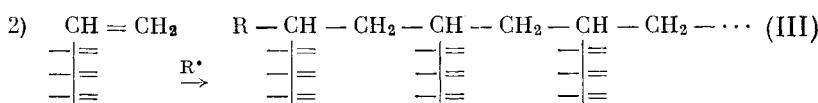
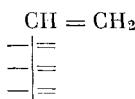
с образованием олигомеров. Таким образом, процесс образования высокомолекулярных полимеров АА может быть представлен в виде двух стадий: 1) в начальной стадии происходит полирекомбинация АА с медленным ростом молекулярного веса вплоть до соотношения ПТБ : АА = 0,8 : 1, когда 60 % АА превращается в олигомеры с молекулярным весом 4000, сохраняющие двойные связи. Коэффициент полимеризации этих олигомеров ~ 30 , что соответствует примерно 30-кратному уменьшению концен-

трации метиленовых групп против исходной в начале реакции. Дальнейший рост полимерной цепи происходит по цепному механизму с вовлечением в цепь олигомеров за счет раскрытия двойных связей.

Для начала этого процесса в олигомере, состоящем из 30 звеньев, достаточно раскрытия одной двойной связи; остальные двойные связи большей частью сохраняются в молекулах олигомеров, которые входят в состав полимера в виде боковых групп. По-видимому, раскрывается концевая винильная группа, так как здесь пространственные затруднения выражены в наименьшей мере. Процесс роста полимерной цепи может быть представлен следующей схемой, в которой применяем для простоты написания условные обозначения боковых групп, состоящих из рекомбинированных остатков аллиланизола:



Олигомер (II) обозначаем через



Предложенная структура полимера (III) является одной из вероятных, поскольку строение олигомеров (II) может быть более сложным (при том же составе), например в связи с миграцией двойной связи в аллильном радикале в β -положение [13, 14].

Экспериментальная часть

1. Синтез n -аллиланизола осуществлялся по реакции Гриньяра из n -броманизола и бромистого аллила по методике, аналогичной методике получения аллилтолуола [9]. n -Аллиланизол, полученный таким путем, имел следующие константы: температура кипения 95–98°/12 мм, n_D^{20} 1,5221, соответствующие литературным данным [10].

2. Реакция полирекомбинации n -аллиланизола проводилась по обычной методике [5] путем прикашивания перекиси третичного бутила со скоростью 7–8 мл в час под слой n -аллиланизола при 200° в атмосфере азота при перемешивании. Летучие продукты разложения перекиси третичного бутила выводили из сферы реакции через дефлегматор с прямым холодильником и собирали в две ловушки, охлаждаемые смесью твердой углекислоты и ацетона. Содержание трет.бутилового спирта, ацетона и перекиси в конденсате определялось методом газо-жидкостной хроматографии.

Не вступившая в реакцию перекись вычиталась из количества всей введенной в реакцию перекиси. Реакционную массу после проведения полирекомбинации растворяли в бензоле и переосаждали петролейным эфиром. Если была не растворимая в бензоле часть, то ее отделяли фильтрованием. Продукты реакции: 1) низкомолекулярные продукты имели мол. вес 340–400 (криоскопия) и плавились при 30–40°

Найдено, %: С 80,10; 80,09; Н 7,81. 7,77.
 $C_{20}H_{32}O_2$. Вычислено, %: С 81,60; Н 7,54.

2) растворимые в бензole олигомеры (II) имели молекулярный вес от 4000 до 10 000 (эбулиоскопия) и плавились при 100—155°.

Найдено, %: С 81,34; 81,14; Н 7,60, 7,37.

Для структуры: $\left[\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ вычислено, %: С 82,16; Н 7,38;

3) не растворимые в бензole полимеры (III) растворялись в бензилбензоате при нагревании, их молекулярный вес равнялся $6 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^6$ (осмометрия) и температура плавления лежала при 300°. Из термомеханической кривой видно, что полимер имеет площадку эластичности (см. рис. 4).

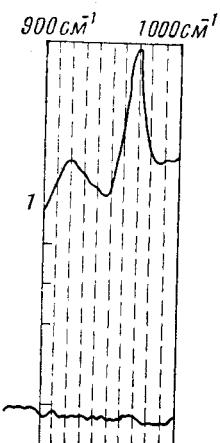


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектр олигомера аллиланизола до (1) и после (2) бромирования

Найдено, %: С 82,11; 82,39; Н 7,68; 7,80. Для структуры (III), т. е. для элементарного звена, состоящего из 30 аллиланизольных звеньев, вычислено, %: С 82,11; Н 6,94.

Результаты опытов сведены в таблицу.

Полимеризацию аллилбензола и АА в ампулах проводили с перекисью бензоила и ПТБ при 140° в течение 3,5 часа. Перекиси брали в количестве, составляющем 10% от веса мономера. Полимерных продуктов выделено не было.

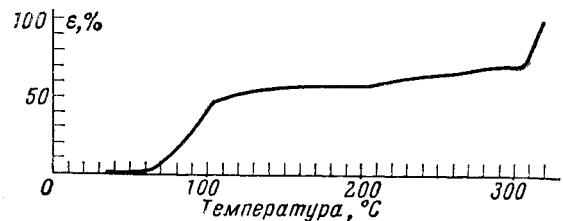


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханическая кривая полимера аллиланизола (молекулярный вес $5 \cdot 10^6$)

Определение бромного числа по описанной методике [11] проводили прибавлением раствора брома в ледяной уксусной кислоте к раствору полимера в хлороформе, последующим прибавлением раствора 10%-ного йодистого калия и оттитровыванием выделившегося юода раствором тиосульфата натрия.

Полирекомбинация *n*-аллиланизола (АА)

Молярное отношение ПТБ : АА	Полимер, растворимый в бензole (олигомер)			Полимер, растворимый в бензилбензоате			Низкомолекулярный остаток			Конденсат		
	т. пл., °C	мол. вес	выход, %	т. пл., °C	мол. вес	выход, %	т. пл., °C	мол. вес	выход, %	АА, %	выход, % от вступившей в реакцию перекиси	отношение спирта к ацетону
0,133:1	—	—	—	—	—	—	30	270	14,5	83,5	35	1:1
0,292:1	—	—	—	—	—	—	40	340	48	50	60	2:1
0,33:1	—	—	—	—	—	—	40	330	62,5	35	63,2	2,75:1
0,523:1	95—120	750	33	—	—	—	40	345	48,7	10	68	4:1
0,602:1	108—118	820	49,8	—	—	—	40	350	35,8	8,3	67,5	3,8:1
0,685:1*	115—135	1000	50,3	—	—	—	40	358	31,6	8,1	75	6:1
0,82:1	120—140	4000	61	100—160	—	3,12	50	400	28	5,4	62	3,7:1
0,847:1	125—150	10000	25	120—180	$6 \cdot 10^5$	44,4	55	430	14,5	4,4	80	2,83:1
0,91:1	116—132	—	17	130—200	—	59,6	55	400	10,8	4,05	77	3,6:1
0,96:1	140—155	—	16,2	275—295	$5,5 \cdot 10^6$	63	60	435	6,35	3,1	72	3,22:1

* При введении при этом молярном соотношении ингибитора (гидрохинона), даже при следующем достижении соотношения перекись аллиланизол = 1:1, образования высокомолекулярного полимера не происходило.

Выводы

1. Показано, что в результате применения реакции полирекомбинации аллильные производные можно превратить в полимеры с высоким молекулярным весом.

2. Из *p*-аллиланисола получен полимер, в котором сохранены двойные связи. Полимер имеет молекулярный вес $5 \cdot 10^6$ и плавится при 300° .

3. Показано, что образование полимера протекает в две стадии, а именно путем предварительного превращения аллиланисола посредством реакции полирекомбинации в олигомер с молекулярным весом ~ 4000 (первая стадия), который полимеризуется далее по радикальному механизму.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд. ин. лит., 1960, стр. 140.
2. P. Bartlett, R. Altschul, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 812, 816, 1945.
3. P. Bartlett, F. Tate, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 91, 1953.
4. А. В. Топчиев, Т. И. Черный, В. Н. Андронов, Докл. АН СССР, **143**, 847, 1962.
5. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомолек. соед., **1**, 938, 1959.
6. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Высокомолек. соед., **3**, 1332, 1961.
7. C. Tanford, Physical chemistry of macromolecules, 1961, pp. 82–83.
8. Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, В. А. Каргин, Н. Я. Бубен, З. Ф. Ильинцева, Высокомолек. соед., **5**, 575, 1963.
9. Р. Я. Левина, Ж. общ. химии, **7**, 684, 1937.
10. A. Klages, Ber., **32**, 1437, 1899.
11. P. E. Ebert, C. C. Price, J. Polymer Sci., **46**, 455, 1960.
12. M. S. Kharasch, H. C. McBay, W. H. Urry, J. Organ. Chem., **10**, 401, 1945.
13. P. H. Koch, J. Chem. Soc., 1948, 1441.
14. А. В. Топчиев, Е. А. Морозова, А. И. Перельман, Нефтехимия, **3**, 74, 1963.

POLYRECOMBINATIONAL SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR COMPOUNDS BASED ON ALLYL DERIVATIVES

S. L. Sosin, E. M. Morozova, V. V. Korshak

Summary

It has been shown that allyl derivatives ordinarily not undergoing polymerization by the usual radical mechanism can be converted into high molecular weight polymers by treatment with *tert*.butyl peroxide at 200° . From *p*-allylanisole a polymer has been produced with retention of double bonds and with molecular weight $\sim 5 \cdot 10^6$ and melting point $\sim 300^\circ$. A two-stage scheme for the formation of this polymer has been suggested. This involves preliminary conversion of allylanisole into an oligomer of molecular weight ~ 4000 by polyrecombination and further polymerization according to the radical mechanism.