

УДК 66.095.26:678.744

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ

Л. И. Медведева, Е. Ф. Федорова, И. А. Арбузова

Ранее одним из нас было показано, что при полимеризации моноаллилового эфира малеиновой кислоты в присутствии радикальных инициаторов образуются циклические полимеры [1]. Аналогичным образом полимеризовался диаллилмалеинат; степень его циклизации была близкой к 100% [2].

Представляло интерес изучить также полимеризацию пропаргиловых эфиров непредельных кислот.

В качестве объектов исследования были выбраны эфиры, имеющие этиленовые связи различной реакционноспособности: дипропаргилмалеинат (ДПМ), пропаргилкетонат (ПК) и пропаргилметакрилат (ПМА). До проведения настоящей работы был синтезирован лишь ДПМ [3]. Получение ПМА и ПК не было описано. Не были получены также полимеры всех вышеуказанных эфиров.

Синтез пропаргиловых эфиров был осуществлен нами взаимодействием пропаргилового спирта с соответствующей кислотой или ангидридом в бензоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Свойства полученных эфиров даны в табл. 1.

Таблица 1

Свойства пропаргиловых эфиров непредельных кислот

Эфир	T. пл., °C	T. кип., °C/mm	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Число омыления	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
ДПМ	37,5	—	—	—	—	—	602	600
ПК	—	68/13	0,9893	1,4815	34,2	33,55	455	452
ПМА	—	43/6,5	0,9865	1,4481	33,67	33,55	445	452

Полимеризацию этих эфиров проводили в среде аргона в присутствии радикальных инициаторов.

Строение полимеров устанавливали с помощью ИК-спектров и данных химического анализа. Спектры снимали на ИК-спектрометре Ниппон-Бунко модель DS-301С с призмой из хлористого натрия.

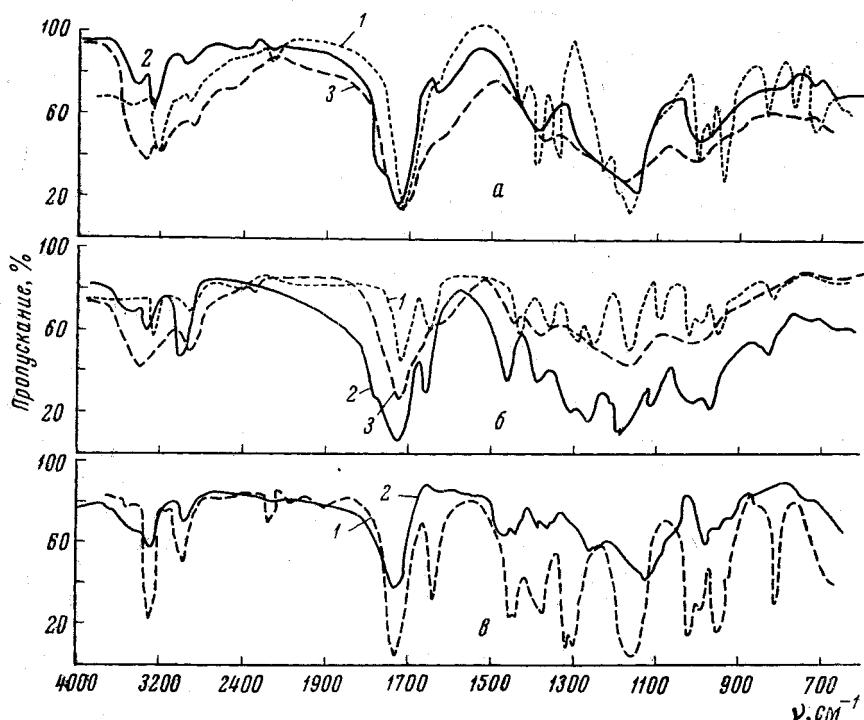
Полимеризацию ДПМ проводили в блоке и в растворе в диоксане в присутствии перекиси бензоила или перекиси третичного бутила. Результаты опытов представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что при полимеризации в блоке образуются полимеры, лишь частично растворимые в органических растворителях. Линейные полимеры были получены полимеризацией в диоксане. Характеристическая вязкость этих полимеров была 0,075, элементарный состав соответ-

Таблица 2
Полимеризация ДПМ

Концентрация мономера в диоксане, %	Количество инициатора, вес. %		Температура, °С	Продолжительность, часы	Конверсия, %	Растворимость полимера
	перекись бензоила	перекись третичного бутила				
В блоке	3	—	70–75	7	20	Растворим не полностью
50	1	1	70–125	40	34	Растворим
80	2	—	70	70	37	То же

ствовал ДПМ. Для определения строения полимеры подвергали омылению, после чего они растворялись в водно-спиртовом растворе, а при подкислении вновь выпадали из раствора, что указывало на наличие лактонных звеньев. Элементарный состав этих полимеров отвечал монопропаргилмалеинату (см. табл. 3).

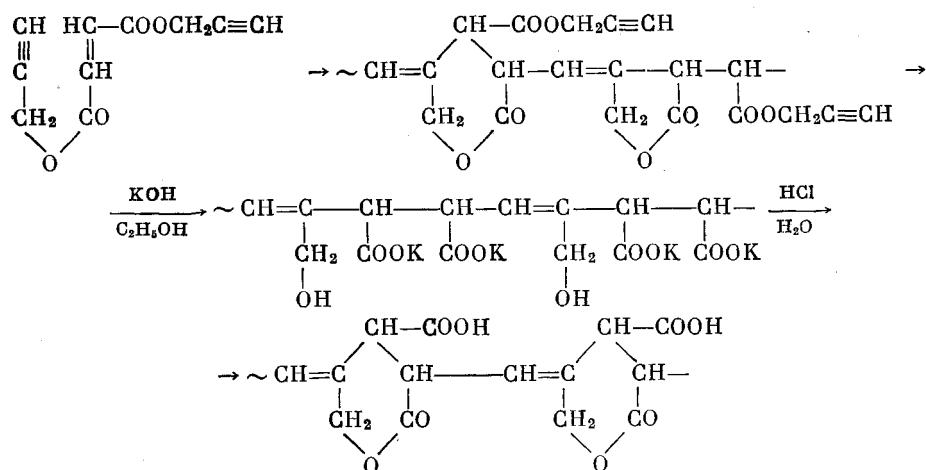


ИК-спектры мономера и полимеров:
а — ДПМ; б — ПМ; в — ПМА; 1 — мономер; 2 — полимер; 3 — полимер после омыления и последующего подкисления

Дальнейшее подтверждение структуры полимеров было получено при помощи ИК-спектров.

На рисунке а представлены спектры мономера и полимеров ДПМ исходного и омыленного. При сопоставлении спектров мономера и полимера видно, что появление в полимере наряду с основной полосой, обусловленной группой $C=O$ (1740 см^{-1}), также небольшого пика в области 1780 см^{-1} позволяет сделать заключение о присутствии пятичленных циклических структур, наличие которых служит подтверждением того, что полимеризация происходила с образованием циклов в результате взаимодействия двойной и одной из двух тройных связей мономера. ИК-спектр показывает, что в полимере сохранились тройные связи (3280 и 2140 см^{-1}).

В ИК-спектре омыленного полимера полосы поглощения тройной связи исчезают и появляется полоса, соответствующая гидроксилу (3400 см^{-1}), отсутствует полоса поглощения группы $\text{C}=\text{O}$, отвечающая пятичленному кольцу. Приведенные данные дают основание представить схему процессов, происходящих при полимеризации и омылении полимера ДПМ:



У полимера монопропаргилмалеината после подкисления пятичленные лактонные звенья не образуются, что является, очевидно, следствием большей легкости замыкания шестичленных колец по сравнению с пятичленными в условиях опыта.

Таблица 3

Элементарный состав полимера после омыления

Найдено, %		Вычислено для			
С	Н	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$, %		$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, %	
		С	Н	С	Н
54,2	4,9	54,52	3,92	62,48	4,2

Полимеризацию ПК осуществляли в массе в запаянных ампулах в среде аргона. Результаты некоторых опытов даны в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что в соответствии с малой реакционноспособностью двойной и тройной связей ПК полимеризовался медлен-

но и в присутствии больших количеств инициатора. Линейный полимер был получен лишь при малой степени превращения. Увеличение конверсии приводило к полимеру, неполностью растворимому в органических растворителях. На рисунке 6 приведены ИК-спектры мономера и полимеров ПК, показывающие, что при полимеризации также имело место меж- и внутримолекулярное взаимодействие непредельных связей.

Таблица 4

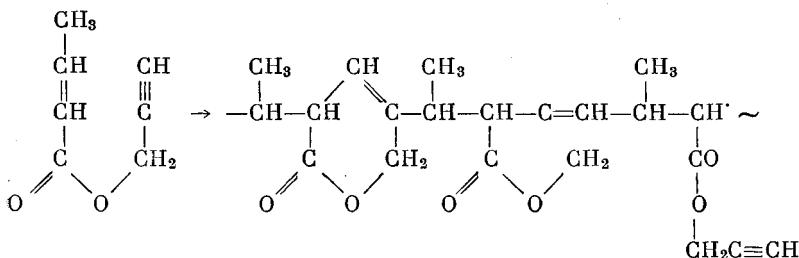
Полимеризация ПК

Инициатор, вес. %		Температура, $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность, часы	Конверсия, %	Растворимость полимера в органических растворителях
перекись бензоила	перекись третичного бутила				
2	2	70—127 90—130	215 190	4 37	Растворим Растворим не полностью

В ИК-спектре полимера ПК присутствуют полосы поглощения, соответствующие двойной (1640 см^{-1}) и тройной связям (3280 и 2140 см^{-1}), наблюдается появление небольшого пика в области 1780 см^{-1} , что указывает на наличие пятичлененных циклических структур. После омыления и последующего подкисления в полимере исчезают полосы, соответствующие трой-

ной связи (что в данном случае должно указывать на неполную циклизацию), и появляется полоса поглощения гидроксильной группы (3400 см^{-1}). Присутствие нециклических звеньев в этом полимере подтверждали также карбоксильные группы, определенные прямым титрованием, количество которых составляло 27%.

Исчезновение в ИК-спектре омыленного полимера полосы 1780 см^{-1} , соответствующей пятичленному кольцу, не исключает возможность образования некоторого количества карбоксильных групп при замыкании шести-членных звеньев после подкисления. Схема образования полимера:



Полимер ПМА с выходом 50% был получен нагреванием мономера при $55-70^\circ$ в течение 4 час. в присутствии 1% перекиси бензоила. Характеристическая вязкость его в диоксане составляла 0,6.

Сопоставление ИК-спектров мономера и полимера показало, что полимеризация в данном случае проходила по двойной связи без участия ацетиленовой группы (рисунок 8).

В спектре полимера отсутствует полоса, соответствующая двойной связи (1640 см^{-1}), и сохраняется полоса тройной связи. Таким образом, в данном случае образование циклических звеньев не имело места, что является, очевидно, следствием больших различий в реакционнспособности непредельных групп мономера.

Экспериментальная часть

Пропаргиловый спирт применяли с т. кип. 112° , малеиновый ангидрид марки х.ч. с т. пл. $52-53^\circ$, метакриловую кислоту с т. кип. $64^\circ/15 \text{ мм}$, кротоновую кислоту с т. пл. $68-69^\circ$.

Синтез ДПМ. 49,0 г малеинового ангидрида, 60 г пропаргилового спирта, 100 мл бензола и 1–2 г *n*-толуолсульфокислоты нагревали до кипения 17–20 час. в колбе с насадкой Дина и Старка. По окончании реакции полученный эфир очищали перекристаллизацией из серного эфира. Получено 48,7 г вещества с т. пл. $37,5^\circ$, что составляет 50% от теоретич. Найдено, %: С 62,71; Н 4,32. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. Вычислено %: С 62,48; Н 4,32. Содержание двойных и тройных связей — 103% (гидрированием, которое здесь и далее осуществляли над палладием на углекислом калии).

Синтез ПК. 43 г кротоновой кислоты, 45 г пропаргилового спирта, 100 мл бензола и 2 г *n*-толуолсульфокислоты нагревали в условиях синтеза ДПМ 55 час.; после очистки перегонкой под уменьшенным давлением получено 22,5 г (36,3% от теоретич.) эфира с т. кип. $68^\circ/10 \text{ мм}$.

Найдено, %: С 67,2; Н 6,67. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 68,5; Н 6,5. Бромное число [4]: найдено 380, вычислено 387.

Синтез ПМА. 43 г метакриловой кислоты, 62 г пропаргилового спирта, 100 мл бензола, 2 г *n*-толуолсульфокислоты и 0,1 г α -нитрозо- β -нафтола нагревали 20 час. Получено 73,7 г (59,5% от теоретич.) продукта с т. кип. $43^\circ/6,5 \text{ мм}$.

Найдено, %: С 68,52; Н 6,69. $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 68,51; Н 6,5. Содержание непредельных связей — 102,7% (гидрированием).

Полимеризацию проводили в блоке или диоксане в запаянных ампулах в атмосфере аргона или воздуха при нагревании до образования заметной вязкости. В качестве инициаторов применяли перекись бензоила и перекись третичного бутила. Очистку полимеров осуществляли переосаждением из диоксанового раствора метиловым спиртом. У полученных полимеров определяли элементарный состав и характеристическую вязкость в вискозиметре Оствальда в диоксане.

Омыление полимеров. Полимер нагревали с 0,5 н. спиртовым раствором KOH в течение 10–15 час. При добавлении воды полимер растворялся, при подкислении — выпадал из раствора. Полимер очищали осаждением из ацетонового раствора эфиром. У очищенного полимера определяли элементарный состав и содержание карбоксильных групп титрованием ацетонового раствора 0,5 н. спиртовой щелочью.

Выводы

1. Полимеризацией в присутствии инициаторов радикального типа синтезированы линейные полимеры пропаргиловых эфиров непредельных кислот.

2. Полимеризация пропаргиловых эфиров малеиновой и кротоновой кислот осуществлялась путем меж- и внутримолекулярного взаимодействия двойной и тройной связи с образованием полимеров, содержащих лактонные звенья в основной цепи; полимеризация пропаргилметакрилата проходила по двойной связи без участия ацетиленовых групп, что, очевидно, явилось следствием больших различий в реакционноспособности непредельных групп мономера.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 X 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, О. В. Соколова, Высокомолек. соед., 4, 843, 1962.
2. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина. Высокомолек. соед., 6, 662, 1964.
3. В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов, Узбек. химич. ж., 1, 67, 1964.
4. S. Siggia, Quantitative Organic Analysis via fundamental group, London, 1949, p. 68.

CYCLOCOPOLYMERIZATION OF PROPARGYL ESTERS OF UNSATURATED ACIDS

L. I. Medvedeva, E. F. Fedorova, I. A. Arbuzova

Summary

Propargyl esters of unsaturated acids: dipropargylmaleinate, propargylcrotonate and propargylmethacrylate have been synthesized and polymerized with radical initiators. Dipropargylmaleinate and propargylcrotonate have been saponified for the purpose of structure study. The polymers are dissolved in aqueous alkali and precipitate at acid addition indicating presence of lactone units. The latter have been confirmed by IR-spectra. The band at 1780 cm^{-1} indicates formation of five-membered rings due to the reaction of double and triple bonds. The presence of triple bonds in the initial polymers and carboxyl ones in saponified ones shows rising of some uncyclized units in polypropargylcrotonate. Polymerization of propargylmethacrylate proceeds only on double bonds probably due to big differences in reactivity of the unsaturated groups.