ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XI 1969 № 7

УДК 66.095.26:678.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман

Как сообщалось [1, 2], при каталитической полимеризации метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (МЭД) реакция сопровождается отщеплением от МЭД метилового спирта с образованием винилизопропенилацетилена (ВИПА), который затем сополимеризуется с МЭД с образованием «лестничного» полимера. В связи с этим, представляло интерес исследовать полимеризацию самого ВИПА.

Результаты и их обсуждение

В качестве катализаторов использовали $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ и $SnCl_4$. Так же как и в случае МЭД [1], обычно применяемые концентрации катализаторов (1 мол. % и менее) не вызывают полимеризацию ВИПА, что, повидимому, объясняется образованием прочного нереакционного комплекса мономера с катализатором. Полимеризация протекает со значительным выходом лишь в присутствии 5—10 мол. % катализатора и при повышенных температурах, вызывающих диссоциацию комплекса.

При 50, 70 и 85° в присутствии 10 мол. % $SnCl_4$ или $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ в блоке ВИПА образует уже через 1—2 часа черную массу, представляющую собой «сшитый», нерастворимый полимер. Растворимый полимер удается получить при разбавлении реакционной среды дихлорэтаном.

Как видно из таблицы, значительный выход растворимого полимера (44%) достигается лишь при 85° в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. В тех же

Результаты полимеризации ВИПА
(Катализатор — 10 мол. %, разбавитель — дихлорэтан (1 : 1 к мономеру), продолжительность реакции 4 часа)

Опыт, №	Катализатор	Температура, °С	Выход, %	Растворимость в дихлорэтане
1	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	50	13	Растворим
2	То же	70	25	То же
3	» »	85	44	» »
4	$SnCl_4$	85	8	Нерастворим

условиях $SnCl_4$ дает полимер, растворимый в реакционной смеси, но быстро теряющий растворимость в процессе выделения. Дальнейшему исследованию был подвергнут полимер, полученный в условиях опыта 3. Это порошок желтого цвета, растворимый в хлорированных углеводородах, бензоле, диоксане, пиридине и нерастворимый в углеводородах, эфире и спирте. Молекулярный вес полимера составляет 6500, что соответствует среднему коэффициенту полимеризации около 70 и значительно выше

значения, полученного при полимеризации МЭД в аналогичных условиях ($\bar{M}_n = 2200$). Это отличие объясняется появлением метилового спирта в реакционной среде при полимеризации МЭД, так как полимеризации последнего предшествует отщепление CH_3OH [1].

В ИК-спектре полимера ВИПА (рис. 1) по сравнению с продуктом полимеризации МЭД [2] наблюдаются следующие отличия: увеличивается интенсивность полос поглощения, характеризующих винильную группу

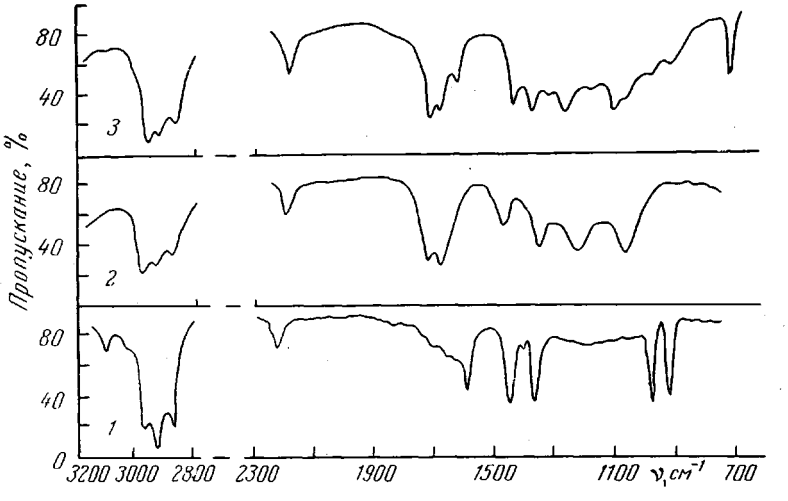
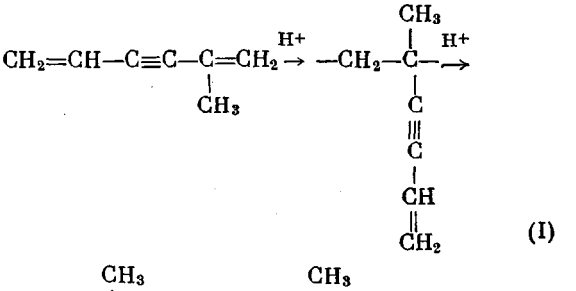


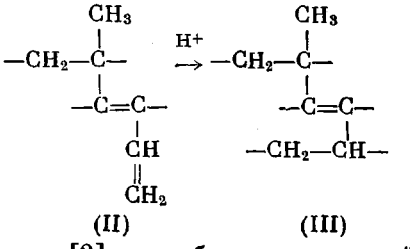
Рис. 1. ИК-спектры полимеров ВИПА, полученных при:
1 — каталитической полимеризации ВИПА в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$; *2* — свободнорадикальной полимеризации без инициатора; *3* — свободнорадикальной полимеризации в присутствии перекиси бензоила

(910, 970, 1410, 1608, 3010, 3100 *см*$^{-1}$) и сопряженную ацетиленовую связь (2210 *см*$^{-1}$); в интервале 1000—1300 *см*$^{-1}$ не наблюдается полос поглощения (в полимере МЭД присутствуют полосы эфирной группы); в области 1370 *см*$^{-1}$ наблюдается одиночная полоса деформационного колебания CH_3-группы вместо дублета в полимере МЭД.

В остальном спектры продуктов полимеризации ВИПА и МЭД совпадают, что подтверждает предполагаемый механизм катионной полимеризации ВИПА [2]:



(I)



(II) (III)

Как указывалось ранее [2], способность винильной группы к реакциям электрофильного присоединения в звеньях II значительно выше, чем в I,

где электроакцепторный характер ацетиленовой связи уменьшает электронную плотность двойной связи. Поэтому следовало ожидать, что макромолекула поли-ВИПА будет в основном состоять из звеньев I и III, т. е. представлять собой полимер, в котором блоки «лестничной» полиеновой структуры III будут прерываться звеньями I. Такое строение полимера подтверждается отсутствием полосы поглощения при 890 $см^{-1}$, характеризующей неплоские деформационные колебания $=CH_2$ изопропенильной группы, высокой интенсивностью поглощения насыщенных групп

$$-CH_2- \text{ и } -\overset{|}{\underset{|}{C}}H-$$

в области 2800—3000 $см^{-1}$ и наличием размытого максимума в области 1600—1700 $см^{-1}$, указывающего на присутствие полиеновой цепи.

Для доказательства того, что все винильные группы связаны с тройными $-C\equiv C-$-связями, было определено отношение оптических плотностей полос 910 $см^{-1}$ ($=CH_2$) и 2210 $см^{-1}$ ($-C\equiv C-$) в исследуемом полимере и этилвинилацетилене (эталон) в кювете постоянной толщины при одинаковых концентрациях их в CCl_4. Оно оказалось одним и тем же. Таким образом, в полимере отсутствуют винильные группы и тройные связи, не сопряженные друг с другом. Спектроскопическое определение содержания винилацетиленовых групп при тех же условиях дало величину 20(±2) мол. % и, следовательно исследуемый полимер имеет следующий приближенный состав:

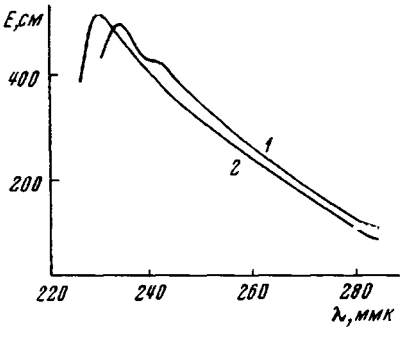
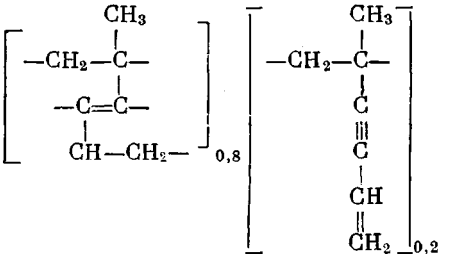


Рис. 2. УФ-спектры полимеров ВИПА:

1 — в CCl_4; *2* — в хлороформе



Эти данные подтверждаются УФ-спектрами. Поглощение в поли-ВИПА так же, как и в полимере МЭД [2], начинается приблизительно с 300 *ммк*, давая максимум в CCl_4 при 234 *ммк* с перегибом 240 *ммк*, а в хлороформе — 230 *ммк* с плечом 238 *ммк* (рис. 2).

Коротковолновый максимум в этих спектрах связан с винилацетиленовой группировкой (этилвинилацетилен поглощает при 226 и 234 *ммк* в хлороформе), а длинноволновое плечо относится к поглощению полиеновой цепи. Сопоставление наблюдаемого максимума поглощения с данными квантовохимических расчетов [2] показывает, что длина блока сопряжения, т. е. число мономерных звеньев в полиеновых участках макромолекулы, составляет $n = 4—5$. Это согласуется с содержанием 20 мол. % звеньев I, прерывающих цепь сопряжения.

ЯМР-спектр исследуемого полимера (рис. 3) также подтверждает предполагаемое строение поли-ВИПА. Наблюдается широкий интенсивный сигнал протонов насыщенных углеводородных групп CH_3, CH_2, CH в области $\delta = 0{,}4—3{,}8$ м. д. и сигнал олефиновых протонов при $\delta = 4{,}5 — 6{,}0$ м.д., причем по площади первый из сигналов приблизительно в 8 раз превосходит второй, из чего следует преобладание лестничной структуры, не содержащей протонов при ненасыщенных связях. Для предполагаемого состава сополимеров (см. выше) рассчитанное соотношение площадей указанных сигналов равно 12.

Некоторое расхождение данных ЯМР с результатами определения винильных групп по ИК-спектру, по-видимому, объясняется наличием в полимере других водородсодержащих ненасыщенных групп, не проявляющихся в ИК-спектрах. Такие группы должны появляться в результате присоединения H^+ к ацетиленовым связям, что является необходимым условием их полимеризации. При найденной длине блока сопряжения каждое пятое мономерное звено может содержать такой атом водорода. Уже с учетом этого, вычисленное соотношение площадей сигналов ЯМР должно понизиться до 9.

Кроме того, следует учитывать возможность образования Н-содержащих этиленовых групп в полимере в результате мономолекулярного обрыва цепи, а также вследствие миграции двойной связи, наблюдаемой при каталитической полимеризации ацетиленовых соединений [3]. Таким об-

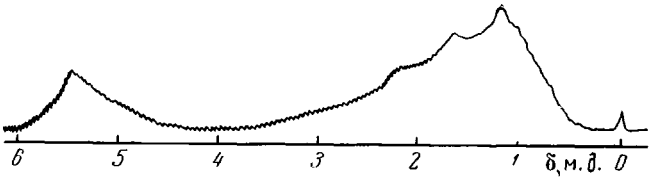


Рис. 3. Спектр ЯМР полимера ВИПА, полученного в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

разом, результаты ЯМР-спектроскопии находятся в согласии с предложенным строением полимера.

Представляло интерес исследовать строение также продуктов свободнорадикальной полимеризации ВИПА.

Назаров [4] отметил, что ВИПА легко окисляется при хранении на воздухе и образует взрывчатые полимеры. Последнее, по-видимому, объясняется накоплением в полимере перекисных групп. Нами нагреванием ВИПА при 85° в атмосфере очищенного азота был получен бесцветный нерастворимый полимер с выходом около 2% (продолжительность реакции 4 часа). Аналогичный продукт, но с бóльшим выходом образуется в тех же условиях в присутствии перекиси бензоила. ИК-спектры обоих полимеров содержат слабые полосы поглощения 916, 975 и 1626 $см^{-1}$, характеризующие винильную группу, непосредственно не сопряженную с тройной связью. Валентные колебания ацетиленовой связи наблюдаются при 2200 $см^{-1}$. Кроме того, имеются полосы валентных колебаний сопряженной (1690 $см^{-1}$) и несопряженной (1720 $см^{-1}$) C=O-связей. Карбонильные группы, очевидно, образуются в процессе окисления.

Отсутствие полос поглощения сопряженных двойных связей и сдвиг поглощения тройной связи в область 2200 $см^{-1}$ говорят о наличии в полимере групп $-C\equiv C-\underset{|}{C}=O$.

Фоновое поглощение в области 700—1500 $см^{-1}$, по-видимому, связано с трехмерной, «сшитой» структурой полимеров, а максимумы поглощения при 1240 и 1060 $см^{-1}$ подтверждают образование сложноэфирных групп и кислородных мостиков между макромолекулами.

Таким образом, строение продуктов свободнорадикальной полимеризации ВИПА в значительной степени определяется окислительными процессами.

Экспериментальная часть

Винилизопропенилацетилен (ВИПА) получали по [4], n_D^{15} 1,4990, т. кип. 36°/45 *мм*. Эфират фтористого бора получали по [5], хлорное олово очищали согласно [1]. Дихлорэтан абсолютировали по методике [1].

Каталитическую полимеризацию и выделение полимеров проводили так же, как описано в предыдущей работе [1]. Для полимера найдено, %: С 83,63; Н 8,03. Вычислено, %: С 91,30; Н 8,70. За вычетом O_2, %: С 91,35; Н 8,76.

Свободнорадикальная полимеризация ВИПА. В трехгорлую колбу, емкостью 50 *мл*, снабженную затвором и трубкой для ввода газа, пропускали азот, вносили 10 *г* мономера и 1% (от веса мономера) перекиси бензоила. Смесь термостатировали с точностью ±0,1°. Полученный полимер промывали спиртом на воронке и сушили до постоянного веса при комнатной температуре.

Полимеризацию при нагревании без инициатора и выделение полимера проводили так же.

Молекулярный вес определен в растворе полимера в CCl_4 термоэлектрическим методом по величине температурного максимума [6].

ИК-спектры полимеров сняты на спектрофотометре UR-10 в области 400—3600 $см^{-1}$. Полимеры запрессовывали в таблетки с KBr по обычной методике.

УФ-спектры получены на спектрофотометре СФ-4А в области 210—500 *ммк* в CCl_4 и хлороформе.

Спектры ЯМР записаны на приборе JNH-3H-60 при 85° в 10%-ном растворе полимера в CCl_4. В качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилоксан.

Выводы

1. При полимеризации винилизопропенилацетилена в присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ при 85° получен растворимый полимер с молекулярным весом 6500.

2. Согласно данным ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии полученный продукт представляет собой полициклический, «лестничный» полимер с системой сопряженных связей.

3. При свободнорадикальной полимеризации винилизопропенилацетилена образуется окисленный полимер трехмерной структуры.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Т. И. Юшманова, И. Д. Калихман, Е. Н. Байбородина, М. Ф. Шостаковский, Высокомолек. соед., **A11**, 716, 1969.
2. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Ю. Л. Фролов, И. Д. Калихман, Т. И. Юшманова, Высокомолек. соед., **A11**, 654, 1969.
3. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышева, Сб. Химия ацетилена, изд-во «Наука», 1968, стр. 331.
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, Отд. матем. и естеств. наук, 1938, 698.
5. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Л. М. Паушкин, Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 9.
6. A. Wilson, L. Bini, R. Hofstader, Analyt. Chem., **33**, 225, 1961.

POLYMERIZATION OF VINYLISOPROPENYLACETYLENE

M. F. Shostakovskii, Yu. G. Kryazhev, T. I. Yushmanova, E. I. Brodskaya, I. D. Kalikhman

Summary

Cationic, thermal and initiated radical polymerization of vinylisopropenylacetylene have been studied. The product of cationic polymerization is soluble «ladder» polymer.