

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64

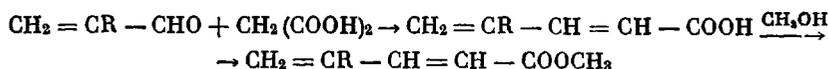
СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ЭФИРОВ
4-АЛКИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕНОВЫХ КИСЛОТ

И. А. Арбузова, В. М. Николаян, Т. П. Сушко,
В. Н. Ефремова

Настоящая работа посвящена синтезу полимеров эфиров диенкарбоновых кислот общей формулы $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}_1$, где $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_1=\text{CH}_3$.

Ранее нами была изучена полимеризация метилового эфира изопренкарбоновой кислоты ($\text{R}=\text{CH}_3$)—мономера, входящего в гомологический ряд вышеуказанных эфиров. Было показано, что он легко полимеризуется по радикальному и анионному механизмам с образованием кристаллических полимеров [1]. Представляло интерес изучить влияние более объемных заместителей в эфирах диенкарбоновых кислот на процесс полимеризации и свойства полимеров.

Синтез 4-этил- и 4-изопропил-2,4-пентадиеновых кислот и их метиловых эфиров был осуществлен по описанной нами методике [1, 2] и взаимодействием соответствующих непредельных альдегидов с малоновой кислотой, с последующей этерификацией образующихся кислот метиловым спиртом по схеме



Строение 4-этил- и 4-изопропил-2,4-пентадиеновых кислот (ЭПК и ИзПК) и их метиловых эфиров было подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 1). В ИК-спектрах метиловых эфиров 4-алкил-2,4-пентадиеновых кислот присутствуют полосы поглощения, указывающие на наличие сопряженных $\text{C}=\text{C}$ -связей (1640 и 1615 см^{-1}) и карбонильной группы (1720 см^{-1}).

Радикальную полимеризацию проводили в блоке, в присутствии перекиси бензоила или дихлорогексилпероксидикарбоната. Полученные полимеры представляют собой липкие, каучукоподобные вещества, растворимые в хлороформе, ацетоне, диоксане и нерастворимые в метиловом спирте и петролейном эфире.

На рис. 2 приведены кривые относительной скорости полимеризации метиловых эфиров 4-этил- и 4-изопропил-2,4-пентадиеновых кислот в присутствии перекиси бензоила. Для сравнения нанесена также кривая скорости полимеризации метилового эфира изопренкарбоновой кислоты, полученная в сравнимых условиях [1].

Из рис. 1 видно, что с увеличением объема алкильных заместителей в пентадиеновых кислотах скорость полимеризации замедляется.

Суммарная энергия активации полимеризации для метилового эфира ЭПК составляет $17,42 \text{ ккал/моль}$.

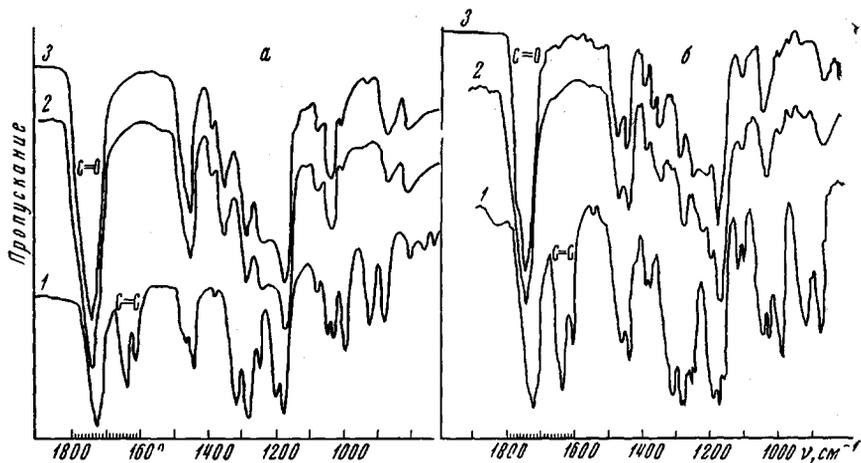


Рис. 1

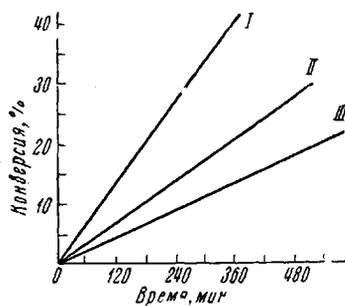


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры мономера и полимеров метилового эфира 4-этил-2,4-пентадиеновой кислоты (а) и 4-изопропил-2,4-пентадиеновой кислоты (б); 1 — мономер; 2 — анионный полимер; 3 — радикальный полимер.

Рис. 2. Относительная скорость полимеризации эфиров пентадиеновых кислот общей формулы $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOCH}_3$. Количество перекиси бензоила 0,2%. 80°. $\text{R} = \text{CH}_3$ (I); C_2H_5 (II) и $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (III)

Анионную полимеризацию метиловых эфиров ЭПК и ИзПК проводили в толуоле в присутствии литийбутила при температуре от -55 до -60° и соотношении мономера и растворителя 1 : 10. Через 15—30 мин. после прибавления катализатора получали вязкие гомогенные растворы, из которых выделяли полимеры осаждением в метанол.

Дальнейшую очистку полимеров проводили двукратным переосаждением из хлороформа в метанол.

В таблице приведены некоторые данные по полимеризации.

Полимеризация метиловых эфиров ЭПК и ИзПК

Метилловый эфир	Радикальная полимеризация (инициатор перекись бензоила (0,2%))				Анионная полимеризация (катализатор бутиллитий)				
	температура, $^\circ\text{C}$	продолжительность, часы	конверсия, %	$[\eta]^*$	концентрация катализатора, моль/л	продолжительность, мин.	температура, $^\circ\text{C}$	конверсия, %	$[\eta]^*$
ЭПК	80	50	62,5	0,49	0,05	15	-55	73	1,75
ИзПК	70—110	135	50	0,6	0,07	30	-60	72	1,8

* Характеристическая вязкость определена в хлороформе при 20° .

Из рис. 1 видно, что в спектрах полимеров исчезают полосы поглощения в области 1615 и 1640 см^{-1} , соответствующие сопряженным $\text{C}=\text{C}$ связям и смещена полоса поглощения карбонильной группы (1740 см^{-1}), что указывает на отсутствие сопряжения и на преимущественное прохождение полимеризации в положение 1,4.

Экспериментальная часть

Метилловый эфир этилпентадиеновой кислоты получали по методике, описанной нами в [2]. Для полимеризации применяли свежеперегнанный эфир с $T_{\text{кип}} 34-34,5^{\circ}/2 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4860$.

Изопропилпентадиеновая кислота. К 79 г сухого пиридина прибавляли 58 г малоновой кислоты, 4 г пиперидина и 0,1 г гидрохинона. К полученному раствору на холоду при перемешивании по каплям прибавляли 46 г изопропилакролеина. Реакционную массу нагревали 10—12 час. при 70° . Охлажденную смесь нейтрализовали соляной кислотой и экстрагировали эфиром.

После отгонки эфира выпадали белые кристаллы, очистку которых производили перекристаллизацией из петролейного эфира. Выход 17 г (25%); $T_{\text{пл}} 68-68,5^{\circ}$.

Найдено, %: С 68,61; Н 8,84. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено, %: С 68,58; Н 8,57.

Метилловый эфир изопропилпентадиеновой кислоты. К 9 г ИзПК прибавляли 20 г безводного метанола, 0,55 г соляной кислоты. Смесь нагревали при 67° в течение 11 час. в присутствии *N,N*-бис-(1,4-нафтихинов-2-ил)-*n*-фенилендиамин в качестве ингибитора. Выход эфира 4,6 г (46,0%). $T_{\text{кип}} 34-34,5^{\circ}/1 \text{ мм}$, $d_4^{20} 0,9392$, $n_D^{20} 1,4810$.

Найдено, %: С 70,73; Н 9,34; OSN_3 20,27, $C_8H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 70,07; Н 9,15; OSN_3 20,13.

Авторы выражают благодарность Н. В. Михайловой за изучение ИК-спектров.

Выводы

1. Синтезированы новые мономеры ряда эфиров диенкарбоновых кислот общей формулы $CH_2=CR-CH=CH-COOR_1$, где $R = C_2H_5$, $CH(CH_3)_2$, $R_1 = CH_3$.

2. Установлено, что метилловые эфиры 4-этил- и 4-изопропил-2,4-пентадиеновых кислот полимеризуются по анионному и радикальному механизмам.

3. Данные ИК-спектров полученных полимеров указывают на преимущественное прохождение полимеризации в положение 1,4.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Н. А. Клущин, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А12, 697, 1970.
2. И. А. Арбузова, В. М. Николаян, Ж. органич. химии, 5, 2125, 1969.

УДК 541.64:678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

И. И. Юкельсон, В. И. Гармонов, А. Б. Назарова

Полиариленалкильные полимеры являются продуктами поликонденсации ароматических соединений и дигалоидных производных алифатических углеводородов. Практическое значение этих соединений в первую очередь определяется стойкостью к термическому и радиационному воздействию.

В зависимости от условий проведения реакции могут быть получены полимеры с различным молекулярным весом, линейной или трехмерной структуры. С целью дальнейшего отверждения полученных полимеров необходимо останавливать реакцию на промежуточной стадии или уметь