

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1975

УДК 541(64+15):547.316.4

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

*Н. В. Петрухин, В. А. Горбачев, В. М. Быстров,
С. Я. Пшежецкий*

Изучена радиационная устойчивость винилацетилена и его производных — диэтиламинометилвинилацетилена, дипропаргиламинометилвинилацетилена, триметилвинилэтинилсилана и диметилвинилэтинилкарбинала. Установлено, что основным направлением радиационного превращения этих соединений является реакция полимеризации. Процесс полимеризации протекает в две стадии. На первой стадии образуются преимущественно растворимые полимеры линейной структуры, на второй — нерастворимые пространственно-сшитые полимеры. При этом замещение метинового водорода в винилацетилене относительно малополярными триалкилисilyльными и дигалкиламинометильными группировками расширяет диапазон линейных превращений, а замещение полярной диметилкарбонильной группой ведет к расширению этого диапазона и образованию пространственно-сшитого полимера.

В плане изучения устойчивости химических соединений к действию ионизирующей радиации сопряженные винилацетиленовые производные представляют несомненный интерес. Благодаря наличию системы сопряженных двойной и тройной связей этот класс соединений отличается многообразием химических превращений. Для него характерны реакции полимеризации [1] и циклизации [2]. Реакция полимеризации может протекать как с участием двойной, так и тройной связей. При полимеризации только по двойной связи образуются растворимые полимеры [3—5], а полимеризация по тройной связи приводит, как правило, к образованию нерастворимых полимеров с пространственной структурой [2].

Из теории молекулярных орбиталей [6] следует, что π -связи в ацетилене прочнее, чем π -связи в этилене. Отсюда следует, что полимеризация по двойной связи более вероятна. Кроме того, на сопряженную ениновую систему большое влияние оказывают электронодонорные заместители вследствие их способности компенсировать дезактивирующее действие ацетиленовой связи [7].

Как известно, при инициировании полимеризации ионизирующими излучением различия в уровнях молекулярных электронов не всегда определяют характер процесса. Данные о полимеризации должны, таким образом, дать указание на характер активации молекул винилацетилена и его производных, приводящий к реакции полимеризации.

В настоящей работе исследовано влияние некоторых заместителей на радиационную полимеризацию винилацетиленовых производных. В качестве объектов исследования были выбраны — винилацетилен (I), диэтиламинометилвинилацетилен (II), дипропаргиламинометилвинилацетилен (III), триметилвинилэтинилсилан (IV) и диметилвинилэтинилкарбонол (V).

Мономеры, за исключением I и V, были синтезированы как в [8, 9]. Все мономеры очищали перегонкой на насадочной стеклянной колонке длиной 20 см. По данным хроматографического анализа содержание примесей в них после очистки не превышало 0,02%. Константы исходных мономеров приведены в табл. 1. Полимеризацию

винилацетиленовых мономеров проводили в массе в вакууме на γ -установке К-120000. При этом дозу облучения варьировали в пределах 0,1–40 $Mrad$, мощность дозы от 11 до 1500 rad/sec . После облучения полимеры очищали от гонкой мономера и переосаждением. Молекулярный вес продуктов полимеризации определяли методом криоскопии в бензole и на приборе фирмы «Хитачи» модель 115 парофазным методом.

Степень превращения мономеров устанавливали хроматографическим анализом с применением внутреннего стандарта. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ-7А, газ-носитель — гелий, сорбент — целит С-22, обработанный кислотой и покрытый 20% дизооктилсебацината [10], длина колонки 2 м. Вязкость полученной массы определяли в вискозиметрах ВПЖ-4 и «Реотест». ИК-спектры снимали на приборе UR-10.

В предварительных опытах было установлено, что реакциями радиационного разложения исходных веществ и деструкции можно пренебречь. Так, при облучении II выход водорода составляет $\sim 0,3$ молекул на 100 эв. Таким образом, радиационную устойчивость исследованных соединений можно было характеризовать только по скорости полимеризации. В табл. 2 приведены условия облучения, некоторые кинетические характеристики реакции полимеризации, а также растворимость полученных полимеров. На основании данных о величине радиационно-химического выхода G и начальной скорости полимеризации наиболее легко полимеризуется V, затем по убывающей способности следуют III, IV, II и I. Установлено, что все полимеры, за исключением поливинилацетиленена, полученные при низких степенях превращения, растворимы.

На основании данных о растворимости полимеров в реакции радиационной полимеризации винилацетиленовых соединений можно выделить две стадии: на первой стадии образуются растворимые полимеры (олигомеры) и на второй — нерастворимые. Двухстадийность процесса полимеризации выявляется также по изменению кинематической вязкости реакционной массы в ходе облучения. На рис. 1 показано изменение вязкости в зависимости от степени превращения II, III, IV, V. Как видно, вязкость облученной массы изменяется скачком в области перехода от растворимого полимера к нерастворимому. Интервал степеней превращения, в которых образуется растворимый полимер, для I составляет $\sim 20\%$, а для II, III, IV $\sim 80\%$.

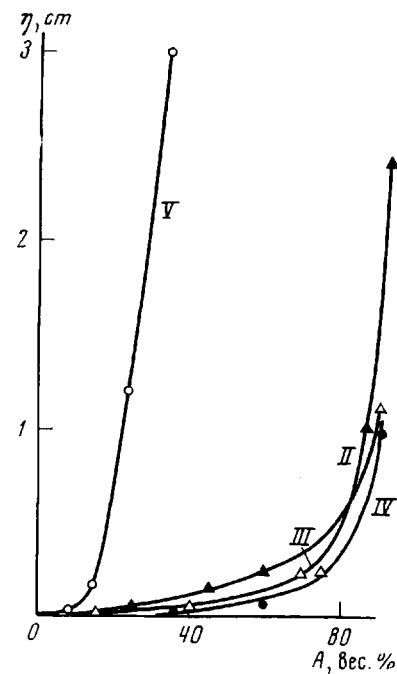


Рис. 1. Изменение кинематической вязкости η облученной массы в зависимости от степени превращения (A) жидких мономеров II—V ($I = 900$ и 230 rad/sec , 25°)

Основные характеристики исходных мономеров

Мономер	Условное обозначение	T_K , $^\circ C/tor$	d_4^{20} , g/cm^3	n_D^{20}
$CH_2=CHC\equiv CH$	I	5/760	0,718 (при 0°)	—
$CH_2=CHC\equiv CCH_2N(CH_2CH_3)_2$	II	167/760	0,8265	1,4704
$CH_2=CHC\equiv CCH_2N(CH_2C\equiv CH)_2$	III	96/6	0,9273	1,5138
$CH_2=CHC\equiv C-Si(CH_3)_3$	IV	(52–53)/80	0,7714	1,4510
$CH_2=CHC\equiv CC(CH_3)_2OH$	V	(53–54)/10	0,8925	1,4770

Таблица 1

Таблица 2

Характеристика полимеров, полученных γ -облучением винилацетиленовых производных ($R-C\equiv C-CH=CH_2$)

Заместитель (R)	Мощность дозы, рад/сек	Доза, Mrad	Степень превращения, вес. %	G , молекул на 100 эв (по мономеру)	$w_{II} \cdot 10^6$, моль/л·сек	Степень полимеризации	Растворимость полимера *					
							дизтиловый эфир	ацетон	этиловый спирт	бензол	n -гексан	CCl ₄
-H	140	60	20	60	2,0	-	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.
-CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	230	28	20	50	2,3	30-35	п.р.	р	н.р.	р	н.р.	р
-CH ₂ (CH ₂ C≡CH) ₂	1000	11	45	270	25	110-130	п.р.	п.р.	н.р.	р	н.р.	н.р.
-Si(CH ₃) ₃	1350	20	60	205	45	15-18	п.р.	р	н.р.	р	п.р.	п.р.
-C(OH)(CH ₃) ₂	900	0,3	23	7000	700	-	р	п.р.	п.р.	п.р.	н.р.	н.р.

* н.р — нерастворим, р — ограниченно растворим, п.р — полностью растворим.

На рис. 2 приведены ИК-спектры исследованных полимеров. Пунктирной линией показаны спектры мономеров III–V. В спектрах всех полимеров наблюдаются полосы поглощения 2800–3000 cm^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям связи (CH_2 – CH), образующейся при полимеризации винильных групп. Фоновое поглощение в спектрах I и V в области 700–1700 cm^{-1} и размытый максимум в области 1600–1700 cm^{-1} характеризуют

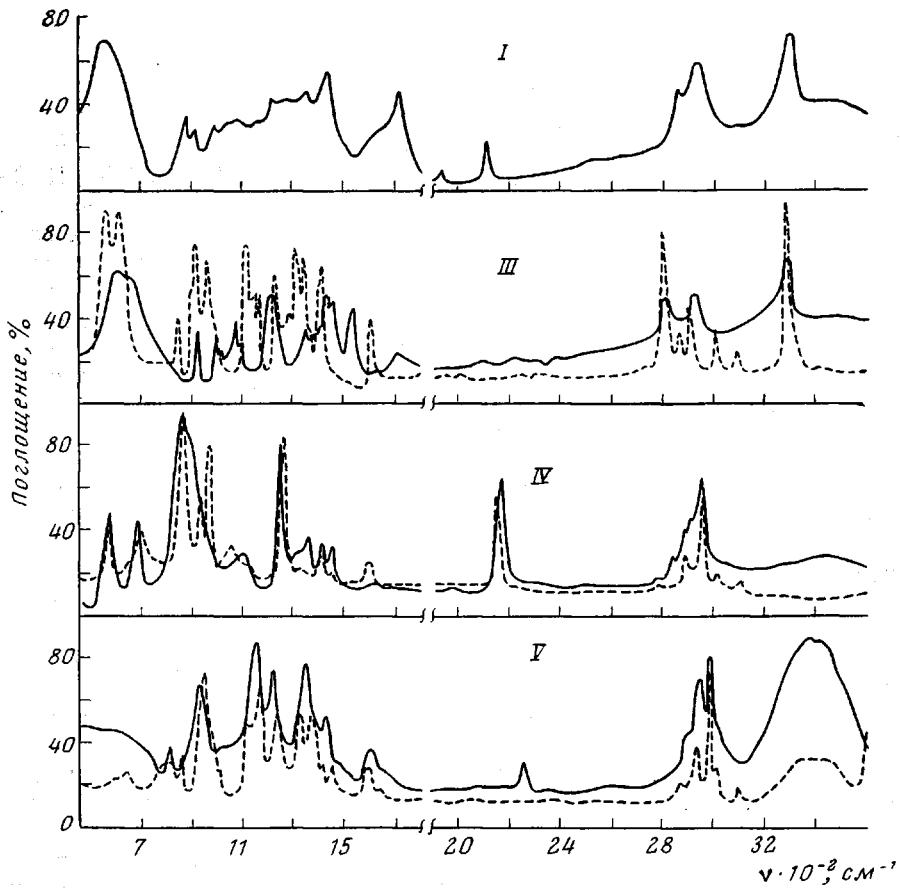
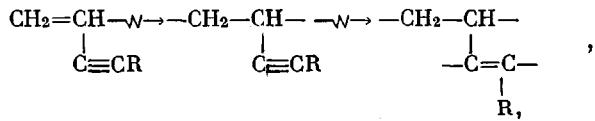


Рис. 2. ИК-спектры соединений I, III, IV, V

систему сопряженных двойных связей [1]. В спектре V дополнительно имеются полосы поглощения в области 940–965 и 1465 cm^{-1} , которые также могут быть отнесены к колебаниям двойной сопряженной связи [11].

Результаты ИК-спектроскопии и данные по растворимости полимеров позволяют заключить, что радиационная полимеризация I и частично V происходит как по винильной, так и по ацетиленовой связям в две последовательные стадии с образованием в конечном итоге пространственно-спирального полимера лестничного типа



где $\text{R}=-\text{H}, -\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.

Наличие в спектрах этих двух полимеров ясно выраженных полос валентных колебаний ацетиленовой связи (2110 cm^{-1} для I и 2250 cm^{-1} для V) и отсутствие полос поглощения, характерных для концевой винильной группы, свидетельствует о значительном содержании линейных олиго-

меров, образующихся только на первой стадии. В пользу этого свидетельствует и сохранение интенсивных полос поглощения валентных колебаний метинной группы при концевой тройной связи (3300 см^{-1}) и неплоских деформационных колебаний этой группы с максимумом 630 см^{-1} у олигомера I. Наряду с этим в спектре полимера I наблюдаются полосы поглощения, характеризующие наличие алленовой группы (1990 см^{-1} и $865-850 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о протекании радиационной полимеризации винилацетилена также при одновременном раскрытии двойной и тройной связей. Однако тройная связь является более радиационно устойчивой. Этот вывод подтверждается сравнением ИК-спектров мономеров III и IV и соответствующих им полимеров.

В спектрах мономеров III и IV отчетливо наблюдаются полосы поглощения колебаний концевой винильной группы (3105 , 3015 , $1600-1620 \text{ см}^{-1}$). В спектрах полимеров эти полосы отсутствуют, тогда как полосы поглощения этинной группы в олигомере III и двухзамещенной тройной связи в полимере IV сохраняют высокую интенсивность. Известно [11], что интенсивность и положение полос поглощения валентных колебаний связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ зависит от степени асимметричности молекулы. Поскольку из исследованных соединений с двухзамещенной тройной связью наибольшую асимметрию имеют молекулы IV, в спектре мономера и полимера его наблюдаются наиболее интенсивное поглощение и наибольший сдвиг полос валентных колебаний в визкочастотную область (2150 см^{-1}). Эти результаты дополнительно подтверждают вывод о преимущественной радиационной полимеризации рассмотренных винилацетиленовых производных за счет раскрытия двойной связи в винильной группе. Замещение метинного водорода в молекуле I на малополярные диалкиламинометильные и trimетилсилильную группировки приводит, во-первых, к увеличению реакционной способности мономера к радиационной полимеризации и, во-вторых, к увеличению диапазона превращения по типу винильных соединений. Известно, что введение электронодонорных заместителей может оказывать влияние либо на активность двойной или тройной связи, смещая ее л-электронную плотность [12], либо на прочность связи С—Н в соседней с заместителем метиленовой группе [13]. В первом случае изменяется скорость роста цепи, а во втором — увеличивается скорость передачи цепи. При полимеризации исследованных винилацетиленовых производных, вероятно, имеют место оба механизма. Тrimетилсилиловая группировка в IV непосредственно влияет на систему сопряженных связей, увеличивая активность двойной связи. На основании величин констант Тафта можно заключить, что для исследованных заместителей электронодонорные свойства уменьшаются в ряду $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2$, $-\text{OH}$ [13]. В работе [12] на примере аллиламина и его ацилпроизводных показано, что введение электронодонорных заместителей к атому азота оказывает влияние на соседнюю с ним CH_2 -группу, увеличивая константу передачи цепи. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае винилацетиленовых производных. Кроме того, резкое увеличение радиационно-химического выхода полимеризации у V происходит вследствие замены в его молекуле атомов водорода, принимающих участие в реакции передачи цепи, на метильные группы. Изменение реакционной способности мономеров при замене атомов водорода в метиленовой группе было отмечено при вещественно-инициированной полимеризации винилацетиленов. Так, по данным работы [2], разветвления при гидроксилсодержащем атоме углерода, неучаствующем в полимеризации, ускоряют реакцию полимеризации: третичные винилэтинилкарбинолы полимеризуются заметно быстрее вторичных.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Ф. Шостаковский, Т. И. Юшманова, Ю. Г. Кряжева, Э. И. Бродская, Сб. Химия ацетилена, «Наука», 1972, стр. 323.*
 2. *И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1950, 66.*
 3. Сборник рефератов научно-исслед. работ Иркутского ИОХ, 1969, № 8, стр. 9.
 4. *В. Й. Никитин, Е. С. Роскин, В. В. Дарвин, И. Я. Колонтаров, М. В. Козлова, Ю. А. Конкин, Сб. Химия ацетилена, «Наука», 1972, стр. 297.*
 5. *З. А. Окладникова, Ю. Г. Кряжева, А. В. Рженкова, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Б. Комаров, Сб. Химия ацетилена, «Наука», 1972, стр. 357.*
 6. *М. Дьюар, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», 1972, стр. 192.*
 7. *С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джаганян, А. В. Пужегян, Высокомолек. соед., 5, 854, 1963.*
 8. *D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1978, 1935.*
 9. *А. А. Петров, С. И. Садых-заде, Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР, 85, 1297, 1952.*
 10. *В. М. Быстров, Н. В. Петрухин, В. П. Первушин, В. А. Солнцев, Сб. Газовая хроматография, НИИТЭХим, 1967, стр. 92.*
 11. *К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.*
 12. *Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, Ю. И. Горлов, Высокомолек. соед., A12, 2042, 1970.*
 13. *В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1967.*
-