

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ*Матнисян А. А., Григорян С. Г., Арзуманян А. М.*

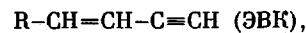
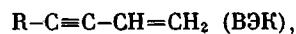
Исследована структура полимеров, полученных радикальной полимеризацией диметилэтинилвинилкарбинола, диметилвинилэтинилкарбинола, его метилового эфира и ацетата. Показан полисопряженный характер полученных полимеров и предложен механизм, объясняющий появление полисопряжения.

Исследованию полимеризации винилацетилены и его производных посвящено большое число работ, однако до сих пор нет единого мнения о механизме полимеризации и структуре образующихся полимеров [1—4].

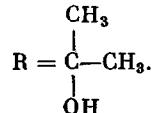
В литературе обсуждаются структуры, содержащие циклобутеновые [1], цикlopентеновые звенья [2], а также линейные полимеры с боковыми ацетиленовыми группами [3, 4]. Столь противоречивые данные свидетельствуют о недостаточной изученности структуры полученных полимеров.

Цель данной работы — исследование структуры и свойств полимеров винилацетиленовых спиртов и их производных в зависимости от условий полимеризации, характера и положения заместителей.

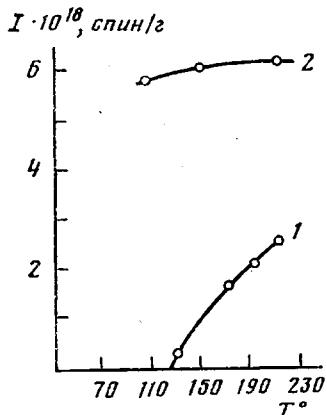
В качестве основных объектов исследования были выбраны диметилвинилэтинилкарбинол (ВЭК), его производные и относительно малодоступный диметилэтинилвинилкарбинол (ЭВК) с обращенной винилацетиленовой группировкой



где



Зависимость интенсивности сигнала ЭПР полимеров от температуры полимеризации ВЭК (1) и термообработки ЭВК (2)



Наши исследования показали, что полимеры ВЭК дают сигнал ЭПР, интенсивность которого растет с увеличением времени и температуры полимеризации (рисунок), достигая величины 10^{17} — 10^{18} спин/г. Аналогичную картину наблюдали в случае метилового эфира и ацетата ВЭК (табл. 1).

Образование парамагнитных полимеров ВЭК и его производных при термообработке наблюдали ранее [5] и приписывали это вторичным процессам образования лестничных структур, однако слабый сигнал ЭПР (10^{13} — 10^{15} спин/г) обнаружен нами и для полимеров, полученных при

низких температурах (табл. 1). Полимеры ЭВК обнаруживают сигнал ЭПР на несколько порядков больше (10^{18} спин/г), интенсивность которого мало зависит от температуры полимеризации или термообработки (рисунок).

Скорость полимеризации ЭВК ниже по сравнению с ВЭК, а симметричный гликоль — тетраметилгексаенидиол до температуры 200° не полимеризуется из-за стерических факторов.

Исследование ИК-спектров полимеров ВЭК (табл. 2) выявило широкую полосу поглощения связи —C=C— в области 1670–1620 см⁻¹, которую другие авторы принимали за деформационные колебания групп ОН [3] или за валентные колебания связи C=C в циклопентеновом кольце [6].

Таблица 1

Свойства полимеров

Мономер	Температура полимеризации, °С	$[\eta]$, дл/г ² (ДМФ, 25°)	Количество связанныго малеинового ангидрида, моль/звено	Интенсивность сигнала ЭПР, спин/г	Ширина сигнала ЭПР, Э
ВЭК	70	0,18	9,0	$\sim 10^{14}$	~8,0
ВЭК *	70	0,22	8,0	$\sim 10^{13}$	~8,5
ВЭК	170	0,25	13,5	$2,8 \cdot 10^{18}$	7,5
Ацетат ВЭК	100	0,32	9,0	$3,6 \cdot 10^{18}$	10,0
Метиловый эфир ВЭК	70	0,12	8,0	$\sim 10^{15}$	~9,0
ЭВК	105	0,05	58,5	$5,9 \cdot 10^{18}$	8,0

* Полимеризацию проводили в присутствии перекиси бензоила, сигнал регистрировали на грани чувствительности спектрометра.

В ИК-спектрах полимеров ЭВК также наблюдали широкую полосу поглощения в области 1610–1680 см⁻¹, однако существенным отличием является отсутствие полос поглощения ацетиленовой группы в области 2100 см⁻¹. Присутствие вышеуказанных групп наряду с парамагнетизмом подтверждает наличие блоков сопряжения в полимерах винилацетиленовых спиртов. Наличие сопряженных двойных связей в полимере доказывается также способностью полимеров ЭВК, ВЭК и их производных, в том числе метилового эфира ВЭК, вступать в диеновый синтез с малеиновым ангидридом.

Структуры полученных аддуктов подтверждаются появлением в ИК-спектре интенсивных полос поглощения C=C в области 1620–1660 см⁻¹ и двух пиков группы C=O в области 1780–1770 и 1720 см⁻¹ (табл. 2). Следует отметить, что образование полисопряженных лестничных структур при термообработке, как показано в работе [7], представляется маловероятным и осуществляется только катализически. Такой полимер, специально синтезированный нами из низкотемпературного образца полимера ВЭК полициклизацией в ДМФ при 80° в присутствии хлористого палладия, как и следовало ожидать, не вступает в диеновый синтез с малеиновым ангидридом из-за транс-трансоидной конфигурации

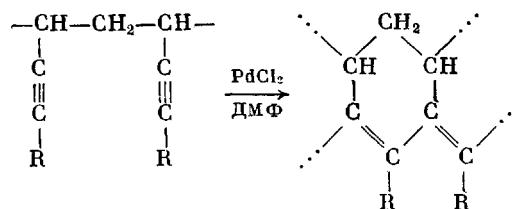
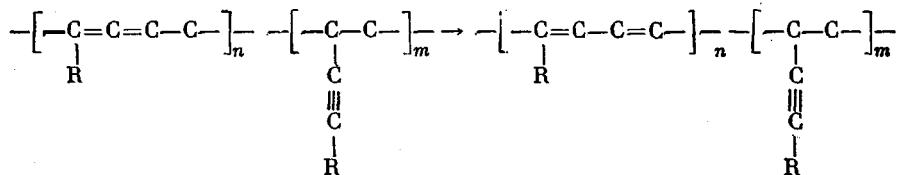


Таблица 2

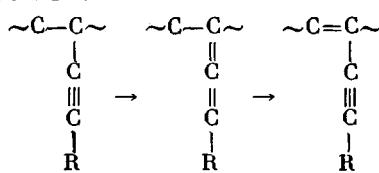
Данные ИК-спектров полимеров винилацетиленовых спиртов и их аддуктов

ПВЭК		Аддукт ПВЭК с малеиновым ангидридом	
$\nu, \text{ см}^{-1}$	группа	$\nu, \text{ см}^{-1}$	группа
960(ср) 1170(с) 1245(ср) 1380(с) 1460(ср) 1630–1670(сл) 2230(сл) 2860(ср); 2930(с) 2975(с) 3200–3500(с)	HC=CH C—OH C—OH CH C—H C=C (сопряжение) C≡C C—H C—H OH	960(ср) 1160(с); 1240(с) 1620–1660(сл) 1720(ср); 1770(ср) 3200–3450(с)	HC=CH C—OH C=C C=O OH
ПЭВК		Аддукт ПЭВК с малеиновым ангидридом	
$\nu, \text{ см}^{-1}$	группа	$\nu, \text{ см}^{-1}$	группа
970(ср) 1150(с) 1640–1680(сл) 3200–3450(с)	CH=CH C—OH C=C OH	980(ср) 1170(ср); 1230(ср) 1620–1660(ср) 1720(с); 1770(с)	HC=CH C—OH C=C C=O

На основании полученных данных можно предположить, что образование полисопряженного полимера линейной структуры возможно при статистической полимеризации винилацетиленовых производных по положению 1,4- или 1,2-аналогично диенам



Образующийся аллен изомеризуется в более выгодную структуру, что и приводит к появлению полисопряжения. В дальнейшем при воздействии температуры, возможна также ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка, которая увеличит блоки сопряжения, что наблюдается при термообработке ВЭК и его производных. Концентрация парамагнитных центров увеличивается с 10^{13} – 10^{15} до 10^{17} – 10^{18} спин/г при нагревании полимера ВЭК от 70 до 170°. При этом наблюдали снижение интенсивности связи $-\text{C}=\text{C}-$ в области 2230 cm^{-1} .



Количественное определение связанного малеинового ангидрида (0,1–0,15 моль/звено полимера) позволило оценить для полимеров ВЭК количество диеновых фрагментов, а следовательно, и соотношение $m/n \geq 6$,

учитывая незавершенный характер диенового синтеза [8], о чем свидетельствует остаточный сигнал ЭПР в полимерных аддуктах. В то время как аддукты низкотемпературных образцов полимеров ВЭК почти не обнаруживают парамагнетизма, аддукты ЭВК дают сигнал ЭПР с концентрацией парамагнитных центров 10^{18} спин/г. Наряду с этим в полимерах ЭВК отсутствует поглощение ацетиленовой связи ($2130, 3300 \text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о почти количественной полимеризации по механизму 1,4-.

Именно полисопряжением, связанным с наличием структурных звеньев 1,4-, объясняется ряд противоречий, обнаруженных в работах [4–6] (парамагнитный характер полимера, несоответствие между полученными и рассчитанными значениями по теплотам сгорания, бромирование, а в случае ВЭК и результаты по отщеплению ацетона).

ВЭК очищали перегонкой, т. кип. 52/1,33 кПа, n_D^{20} 1,4750, метиловый эфир ВЭК [9], ацетат ВЭК [10], тетраметилгексаенинидиол и транс-ЭВК [11] получали по известным методикам. Спектры ЭПР снимали на спектрометре Е-3 («Вариан»), этапон – ДФПГ.

Полимеризацию ВЭК проводили в запаянных ампулах в инертной атмосфере в массе термически ($70\text{--}170^\circ$) или в присутствии перекиси бензола (ПБ) (70° , [ПБ]=0,5 мол.%), а также в метиловом спирте (70° , [ПБ]=1 мол.%) в течение 1–8 ч.

Полимеры ВЭК переосаждали из метанольного раствора водой. Полимеризацию метилового эфира ВЭК проводили в массе в присутствии 0,5 мол.% ПБ в течение 8 ч. Выделение и очистку проводили по методике работы [4].

Полимеризацию ЭВК осуществляли термически в запаянных ампулах при 105° в течение 15 ч. Полимер выделяли и очищали переосаждением из ацетонового раствора эфиром. Выход 24%, $5,9 \cdot 10^{18}$ спин/г, $\Delta H=10,0 \text{ э}$.

Свойства полимеров приведены в табл. 1.

Полициклизация ПВЭК: 1 г ПВЭК в 10 мл ДМФ в присутствии 0,005 г (0,5 вес.%) PdCl_2 нагревали при 80° в течение 5 ч [7]. Полимер в виде темно окрашенного порошка выделили осаждением водой. $[\eta]$ в ДМФ при 25° 0,2 дл/г, $5,5 \cdot 10^{18}$ спин/г, $\Delta H=12,5 \text{ э}$.

Все полученные полимеры сушили в вакууме (2,66 кПа) при 56° до постоянного веса.

Диеновый синтез: эквимольные количества (0,01 моль) полимера метилового эфира или ацетата ВЭК и малеинового ангидрида (перекристаллизованного из дихлорэтанового эфира) растворяли в 10 мл сухого ацетона. Смесь нагревали в запаянных ампулах 24 ч при $70\text{--}80^\circ$.

Полимерные аддукты выделяли осаждением водой и промывали до нейтральной реакции. Для определения количества связанного малеинового ангидрида фильтрат и полученный полимерный аддукт (в ацетоне) титровали 0,1 н. раствором едкого натра.

Диеновые синтезы с малеиновым ангидридом ВЭК и ЭВК проводили аналогично с учетом контрольных опытов с уксусным ангидрилом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров И. Н. Успехи химии, 1945, т. 14, вып. 1, с. 3.
2. Мацоян С. Г. Успехи химии, 1966, т. 35, вып. 1, с. 70.
3. Бродская Э. И., Кряжев Ю. Г., Шергина Н. И., Окладникова З. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 12, с. 895.
4. Кряжев Ю. Г., Окладникова З. А., Ржепка А. В., Бродская Э. И., Шостаковский М. Ф. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 10, с. 2366.
5. Вакульская Т. И., Кряжев Ю. Г. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1783.
6. Мацоян С. Г., Морлян Н. М. Изв. АН АрмССР, 1963, т. 16, № 4, с. 347.
7. Акопян Л. А., Амбарцумян Г. В., Григорян С. Г., Мацоян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1068.
8. Берлин А. А. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972, с. 168.
9. Назаров И. Н. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1938, № 3, с. 706.
10. Назаров И. Н. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1938, № 3, с. 695.
11. Акопян Л. А., Григорян С. Г., Чухаджян Г. А., Мацоян С. Г. Синтез третичных этиниловинилкарбонолов. – Ж. органич. химии, 1973, т. 9, вып. 10, с. 2004.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института реагентов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
25.VII.1980

STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMERS
OF VINYLACETYLENE ALCOHOLS

Matnishyan A. A., Grigoryan S. G., Arzumanyan A. M.

S u m m a r y

The structure of polymers synthesized by radical polymerization of dimethylethynyl-vinyl carbinol, dimethylvinylethynyl carbinol, its methyl ether and acetate has been studied. The polyconjugated character of polymer products was shown, and the mechanism explaining the appearance of polyconjugation is proposed.
