

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛА,
ДИФЕНИЛОКСИДА И ДИФЕНИЛСУЛЬФИДА**

**П. А. Ельцова, М. М. Котон, О. К. Минеева,
О. К. Сурнина**

До последнего времени полимеризация винилдифенила [1] и его производных [2] изучена очень мало. О свойствах получаемых полимеров имеются лишь краткие сведения [3]. Вместе с тем систематическое изучение влияния природы замещающих групп — фенильной (C_6H_5-), фенилоксидной (C_6H_5O-) и фенилсульфидной (C_6H_5S-) в молекуле стирола на способность к полимеризации и на свойства получаемых полимеров представляет несомненный теоретический и практический интерес.

С этой целью нами были синтезированы *o*- и *n*-винилдифенилы, *n*-винилдифенилоксид и *n*-винилдифенилсульфид и изучен процесс их полимеризации. Для оценки способности к полимеризации винилдифенилов и их производных была изучена кинетика полимеризации в блоке и растворе.

Ранее одним из авторов [1] было показано, что *o*-винилдифенил, подобно α -ванилнафталину полимеризуется быстрее, чем стирол, что было объяснено наличием в молекулах этих многоядерных мономеров большего числа сопряжений, чем в молекуле стирола, и соответственно большего перераспределения электронной плотности, что благоприятствует поляризации двойной связи винильной группы в этих мономерах. Это положение было иллюстрировано снижением энергии активации процесса полимеризации винильных производных нафталина (17—18,5 ккал/моль) и *o*-винилдифенила (\approx 18 ккал/моль) по сравнению со стиролом (\approx 21 ккал/моль).

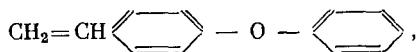
В данной работе изучена кинетика полимеризации *o*- и *n*-винилдифенилов, *n*-винилдифенилоксида в толуоле в присутствии 0,15 мол.% перекиси бензоила (как инициатора) дилатометрическим методом при 75, 90 и 105°. На рис. 1 показана зависимость выхода полимеров от времени полимеризации.

Полученные данные показывают, что *n*-винилдифенил полимеризуется быстрее, чем *o*-винилдифенил. По-видимому, наличие большой по объему фенильной группы в орто-положении к винильной группе стирола создает значительные пространственные затруднения процессу полимеризации. Как видно из рис. 1, исследованные мономеры по скорости полимеризации образуют следующий ряд: *n*-винилдифенил > *o*-винилдифенил > *n*-винилдифенилоксид. Значения энергии активации E (ккал/моль) процесса полимеризации этих мономеров следующие:

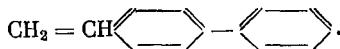
<i>n</i> -Винилдифенил	$14,8 \pm 1,0$,
<i>o</i> -Винилдифенил	$16,0 \pm 2,0$,
<i>n</i> -Винилдифенилоксид	$21,4 \pm 1,6$.

Более быстро полимеризующиеся мономеры имеют меньшие значения энергии активации.

Меньшая скорость полимеризации *n*-винилдифенилоксида, по-видимому, связана с наличием в молекуле мономера атома кислорода между бензольными кольцами



что создает менее благоприятные условия для перераспределения электронной плотности по сравнению с сопряженными бензольными кольцами молекулы винилдифенила.



Кроме того, нами изучена кинетика полимеризации *n*-винилдифенилсульфида и *n*-винилдифенилоксида в блоке без инициаторов при 80, 100 и 120°. На рис. 2 дана зависимость выхода полимеров *n*-ви-

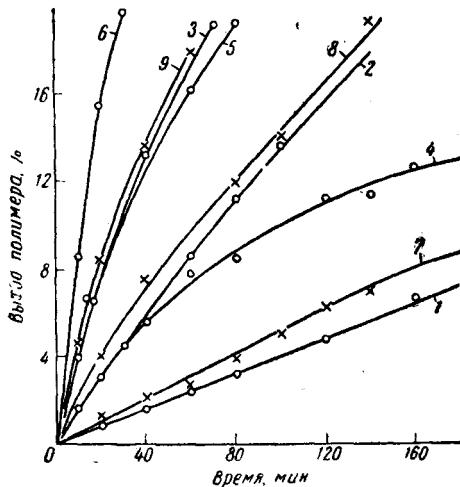


Рис. 1

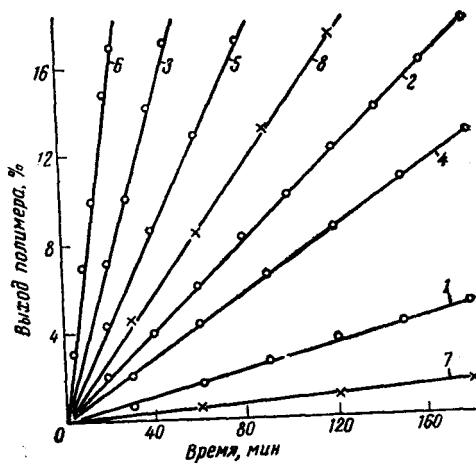


Рис. 2

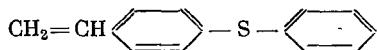
Рис. 1. Скорость полимеризации винилдифенилов и винилдифенилоксида в толуоле: 1, 2, 3 — *n*-винилдифенилоксид при 75, 90 и 105°; 4, 5, 6 — *n*-винилдифенил при 75, 90 и 105°; 7, 8, 9 — *o*-винилдифенил при 75, 90 и 105°.

Рис. 2. Скорость полимеризации *n*-винилдифенилоксида и *n*-винилдифенилсульфида в блоке:

1, 2, 3 — винилдифенилоксид при 80, 100 и 120°; 4, 5, 6 — винилдифенилсульфид при 80, 100 и 120°; 7, 8 — стирол при 80 и 120°

нилдифенилсульфида и *n*-винилдифенилоксида от времени при 80, 100 и 120° и сопоставлена с данными для незамещенного стирола [4].

Как видно из рис. 2, *n*-винилдифенилсульфид



полимеризуется значительно легче, чем *n*-винилдифенилоксид, что, по-видимому, можно объяснить большей подвижностью π -электронного облака атома серы по сравнению с атомом кислорода [5]. Найденные нами значения дипольных моментов (1,44 D для *n*-винилдифенилоксида и 1,65 D для *n*-винилдифенилсульфида) указывают на большую полярность молекулы серусодержащего мономера. Эти данные находятся также в согласии с результатами, полученными при полимеризации винильных производных фурана и тиофена, где замена атома кислорода на атом серы увеличивала скорость процесса полимеризации [6].

Энергия активации процесса полимеризации *n*-винилдифенилсульфида равна $15,5 \pm 1,2$ ккал/моль. Сопоставляя скорости полимеризации изучен-

ных мономеров, получаем ряд: *n*-винилдифенил > *o*-винилдифенил > > *n*-винилдифенилоксид > стирол. Наибольшей скоростью полимеризации обладают винилдифенилы, что подтверждает высказанные раньше соображения о влиянии большего числа сопряжений в молекулах мономеров на процесс поляризации двойной связи, а следовательно, и на процесс полимеризации.

Экспериментальная часть

Синтез *o*- и *n*-винилдифенилов и *n*-винилдифенилоксида осуществляли взаимодействием дифенила и дифенилоксида с окисью этилена в хлорбензоле в присутствии безводного хлористого алюминия как катализатора [7]. Полученные карбинолы дегидратировали над едким кали обычным путем. Синтез *n*-винилдифенилсульфида был проведен через магнийорганическое соединение, полученное из *n*-бромдифенилсульфида и окиси этилена в эфире [7]. Карбинол дегидратировали обычным путем. Физические свойства мономеров приведены в таблице.

Раствор мономера и 0,15 мол. % перекиси бензоила в толуоле помещали в дилатометрические ампулы, которые запаивали и помещали в ультратермостат; температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. В процессе полимеризации производили наблюдение за усадкой (контракцией) и по полученным данным хода усадки и конечного выхода полимера строили кривые полимеризации. Степень превращения мономеров в полимеры определяли по выходу переосажденных и высущенных до постоянного веса полимеров. Дипольный момент вычисляли из измеренных величин диэлектрической проницаемости и удельного объема разбавленных растворов мономера в бензоле при $20 \pm 0,1^\circ$. Характеристическую вязкость полученных полимеров определяли измерением вязкости бензольных растворов при помощи вискозиметра Остwalda при $20 \pm 0,1^\circ$.

Физико-химические свойства мономеров

Наименование мономеров	Т. кип., °C (н.н.)		Т. пн., °C		$\eta_D^H (t, ^\circ C)$		Бромное число		Содержание, %	
	найдено	литературные данные	найдено	литературные данные	найдено	литературные данные	найдено	вычислено	d_4^{20}	
									найдено	найдено
<i>o</i> -Винилдифенил	112—113 (0,5) 124—126 (2)	114—117 (1) 137—138 (6)[8]	— —	1,6190 (19) —	1,6168 (25)[8]	86,00	88,78	— — —	— — —	93,24 93,36 93,33
<i>n</i> -Винилдифенил	106 (1)	— —	38—39 —	— —	— —	— —	— —	— — —	— — —	6,84 6,68 6,67
<i>o</i> -Винилдифенилоксид	137 (1)	135—140 (1)[2]	— —	— —	1,6014 (20) 1,6495 (20)	1,6006 (25)[8]	— —	1,44 — —	1,062 85,63 1,096	93,33 85,68 79,45
<i>n</i> -Винилдифенилсульфид								1,65	— — —	5,76

При полимеризации винилдифенилов и их производных в зависимости от условий полимеризации были получены различные по растворимости полимеры. Винилдифенилы в отсутствие инициаторов в интервале температур от 80 до 150° образовывали полимеры, нерастворимые в обычных органических растворителях. *n*-Винилдифенил в расплавленном состоянии при 130° за 10 мин. нагревания полимеризовался (конверсия 55%) с образованием растворимого в бензole полимера. *o*-Винилдифенил в присутствии 0,1% динитрила азоизомасляной кислоты при полимеризации в течение 6 час. (конверсия 17,5%) образовал растворимый полимер, но при полимеризации в течение 8 час. при тех же условиях был получен полимер, не растворяющийся в бензole. Термостойкость (по Вика) непересажденных полимеров *o*-винилдифенила 123°, *n*-винилдифенила 113°. Полимер *n*-винилдифенилсульфида, полученный в присутствии 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты в блоке в интервале температур от 60 до 130°, был нерастворим в обычных органических растворителях. После частичной деструкции путем нагревания при 260° в дифенилоксиде полимер имел характеристическую вязкость $[\eta] = 1,0$ и теплостойкость по Вика 78°. При нагревании *n*-винилдифенилосида в блоке в присутствии 0,2% перекиси бензоила при 40—70° был получен растворимый в бензole полимер с $[\eta] = 0,7$ (рис. 3) и теплостойкостью 87—90°. При полимеризации в присутствии 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты в тех же условиях был получен более высокомолекулярный полимер с $[\eta] = 4,9$ и теплостойкостью 90—95°.

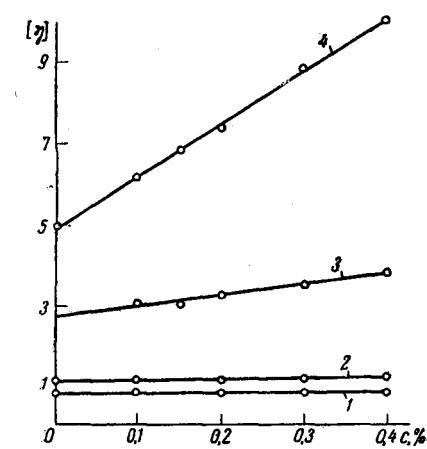


Рис. 3. Характеристическая вязкость полимеров винилдифенилосида:

1 — винилдифенилосид + 0,2% перекиси бензоила; 2 — винилдифенилосид + + 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты (деструктирован); 3 — винилдифенилосид без инициатора; 4 — винилдифенилосид + 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты

меризации в присутствии 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты в тех же условиях был получен более высокомолекулярный полимер с $[\eta] = 4,9$ и теплостойкостью 90—95°.

В отсутствие инициаторов *n*-винилдифенилосида при 40—90° образовывал растворимый полимер с $[\eta] = 2,7$ и теплостойкостью 100—104°; при повышении температуры полимеризации до 130° получался нерастворимый полимер. Полимеры винилдифенилов и их производных представляют собой прозрачные бесцветные массы.

Выводы

- Изучен процесс полимеризации *o*- и *n*-винилдифенилов, *n*-винилдифенилосида и *n*-винилдифенилсульфида.
- Показано, что *n*-винилдифенил имеет большую способность к полимеризации, чем *o*-изомер.
- Показано, что *n*-винилдифенилсульфид полимеризуется с большей скоростью, чем *n*-винилдифенилосид.
- В зависимости от условий полимеризации получаются растворимые или нерастворимые в органических растворителях полимеры.

Поступила в редакцию
22 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

- М. М. Котон, Докл. АН СССР, 93, 825, 1953.
- R. F. Galk, C. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1365, 1946.
- Chem. Abstr., 43, 1609, 1949; 47, 7826, 1953.
- М. М. Котон, Е. М. Москвина, Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии, 21, 1847, 1951.

5. Л. Литвиненко, С. Цукерман, Р. Чешко, Б. Колесников,
Ж. общ. химии, 27, 1663, 1957.
6. И. В. Андреева, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 110, 75, 1956.
7. М. М. Котон, О. К. Минеева, П. А. Ельцова, О. К. Сурнина,
Труды НИИ, № 1, 8, 1959.

POLYMERIZATION OF VINYL DERIVATIVES OF DIPHENYL, DIPHENYLOXIDE
AND DIPHENYLSULFIDE

P. A. El'tsova, M. M. Koton, O. K. Mineeva, O. K. Surnina

S u m m a r y

A kinetic study has been made of the polymerization of *o*- and *p*-vinyldiphenyl, *p*-vinyldiphenyloxide and *p*-vinyldiphenylsulfide.

The activation energies of the compounds have been determined. The dipole moments of *p*-vinyldiphenylsulfide and *p*-vinyldiphenyloxide have been measured.

The thermal stability and the solubility of the polymers obtained have been determined.