

## О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛБЕНЗАЛЯ

*И. А. Арбузова, Р. Р. Костиков, Л. Н. Пропп*

В последние годы работами Батлера [1], Джонса [2], Марвела [3] было показано, что несопряженные диолефиновые мономеры, ненасыщенные в положении 1,5 или 1,6, полимеризуются по циклическому механизму с образованием насыщенных линейных полимеров, содержащих пяти- и шестичленные циклы. Одним из нас, совместно с Султановым [4], путем полимеризации дивинилацеталей в массе под влиянием инициаторов радикального типа были получены линейные полимеры, имеющие циклическое строение. Были синтезированы полимеры дивинилформалая, дивинилэтилаля и дивинилбутираля. Представляло интерес дальнейшее изучение полимеризации различных дивинилацеталей — нового класса 1,6-диеновых мономеров, способных к полимеризации по циклическому механизму.

В настоящем сообщении приводятся данные, полученные при изучении полимеризации синтезированного нами дивинилбензала.

Дивинилбензаль был получен отщеплением хлористого водорода от ди- $\beta$ -хлорэтилбензала.  $\beta$ -Хлорэтилбензаль получали нагреванием этиленхлоргидрина с бензальдегидом в присутствии бензола и катализатора (соляной кислоты).

В табл. 1 приведены свойства этих соединений.

Таблица 1

Свойства  $\beta$ -хлорэтилбензала и дивинилбензала

Наименование	Температура кипения, °C./мм.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$MR_D$		Параход		Мол. вес	
				Найдено	Вычисле-но	Найдено	Вычисле-но	Найдено	Вычисле-но
Ди- $\beta$ -хлорэтилбензаль	149,5/4,5	1,21681	1,5189	62,13	62,47	526,2	524,6	—	—
Дивинилбензаль	87,3—87,5/7	1,02254	1,5143	51,91	51,87	420,9	413	178,1	176,09

Изучение полимеризации дивинилбензала проводили в массе при нагревании в присутствии перекиси третичного бутила или динитрила азотамасляной кислоты и при облучении ультрафиолетовым светом.

Результаты некоторых опытов полимеризации приведены в табл. 2.

Полученные полимеры представляли собой белые порошкообразные вещества, растворимые в бензоле, хлороформе, диоксане, пиридине, диметилформамиде.

Молекулярные веса полимеров, определенные криоскопическим методом, а также величины характеристических вязкостей указывают на то, что полученные полимеры были сравнительно низкомолекулярными. Определение двойных связей бромид-броматным методом показало, что полимеры содержали приблизительно от 3 до 5% остаточной ненасыщен-

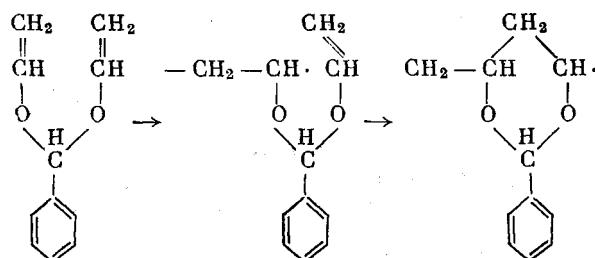
ности при расчете на общую ненасыщенность у линейного, нециклизованного полимера, которую принимали равной 100%. На основании полученных данных можно было полагать, что снижение ненасыщенности при полимеризации дивинилбензала могло происходить по двум основным реак-

Таблица 2  
Полимеризация дивинилбензала

Инициатор	Количество инициатора, вес. %	Температура полимеризации, °С	Продолжительность, часы	Превращение в полимер, %	Характеристическая вязкость	Мол. вес	Остаточная ненасыщенность, %	Примечание
Динитрил-азоизомасляной кислоты	0,5	70 100 130	20 24 48	7	—	1280	4,5	
То же	1	Комнатная	240	28,6	0,0885			Полимеризацию проводили при облучении ультрафиолетовым светом
Перекись третичного бутила	1	100 110	112 100	29,3	0,063	2930		
То же	2	2 145	120 110	54	0,081	3550	2,77	

циям: 1) вследствие полимеризации по обеим двойным связям с образованием трехмерных полимеров или 2) циклизации.

Так как из физических свойств полученных полимеров видно, что они не являются трехмерными, потерю ненасыщенности следует в основном приписать циклизации. Возможный механизм и строение линейного полимера дивинилбензала могут быть представлены следующей схемой:



Согласно этой схеме основная цепь полимера состоит из 2,4-диоксановых колец и метиленовых групп.

### Экспериментальная часть

Ди-(β-хлорэтил)бензаль. 120,75 г (1,5 моль) свежеперегнанного этиленхлоргидрина с т. кип. 127–128° и 3 мл концентрированной соляной кислоты помещали в колбу Клайзена. К смеси приливали 106 г (1 моль) свежеперегнанного бензальдегида и 300 мл сухого бензола и реакционную смесь нагревали в токе азота до кипения. Отгоняющийся бензол и этиленхлоргидрин, содержащие реакционную воду, сушили хлористым кальцием и после сушки смесь возвращали в реакционную колбу. Отгонку продолжали до тех пор, пока конденсат не становился прозрачным, на что потребовалось около 10 час. По окончании реакции из реакционной колбы отгоняли избыток этиленхлоргидрина. Остаток про-

мывали раствором бикарбоната натрия, сушили поташом и перегоняли. Было получено 60 г (выход 32,2%) вещества с т. кип. 149°/4,5 м.м.

Найдено %: Cl 28,68.  
 $C_{11}H_{14}O_2Cl_2$ . Вычислено %: Cl 28,46.

Дивинилбензаль. 50 г (0,2 моля) ди-(β-хлорэтил)бензала и 130 г сухого порошкообразного едкого кали нагревали в круглодонной колбе с дефлегматором в токе азота на металлической бане при температуре до 340°. Отгоняющийся желтоватый продукт отделяли от воды, сушили поташом и перегоняли. Было получено 13,2 г (выход ~38,0%) вещества с т. кип. 87,3—87,5°/7 м.м.

Найдено %: C 75,07; H 7,1.  
 $C_{11}H_{12}O_2$ . Вычислено %: C 74,97; H 6,86.  
 Бромное число: Найдено 178,1, Вычислено 181,2.

Полимеризацию дивинилбензала проводили в запаянных ампулах объемом 2—5 мл. Перед запаиванием ампулу, содержащую навеску дивинилбензала и инициатор, продували током азота. Запаянные ампулы нагревали в термостате до заметного изменения вязкости дивинилбензала. Полимеризацию при облучении ультрафиолетовым светом проводили в ампулах из стекла «пирекс»; в качестве источника света служила лампа ПРК-2. По окончании полимеризации реакционную смесь выливали в метиловый спирт, выделившийся полимер отделяли и очищали растворением в пиридине или хлороформе и повторным осаждением метиловым спиртом.

Определение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда; в качестве растворителя применяли диоксан. Определение молекулярного веса проводили криоскопическим методом.

Анализ на содержание остаточной ненасыщенности осуществляли бромид-броматным методом.

### Выводы

При полимеризации в присутствии инициаторов радикального типа получен линейный полимер дивинилбензала, которому на основании аналитических данных и физических свойств следует приписать циклическое строение.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 IV 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3128, 1957.  
     A. Crawshaw, G. B. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5464, 1958.
2. J. F. Jones, J. Polymer. Sci., 33, 7, 1958.
3. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5771, 1957; C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 81, 984, 1959.
4. И. А. Арбузова, К. Султанов, Высокомолек. соед., 2, 1077, 1960.

### POLYMERIZATION OF DIVINYLBENZAL

I. A. Arbuzova, R. R. Kostikov, L. N. Propp

#### Summary

Divinylbenzal has been synthesized by removal of hydrogen chloride from di-(β-chloroethyl) benzal. The latter was obtained by heating ethylene chlorohydrine with benzaldehyde in the presence of a catalyst (hydrochloric acid) and solvent (benzene).

On radical induced polymerization of divinylbenzal linear polymers were obtained, soluble in benzene, chloroform, dioxane and pyridine and containing from 3 to 5% of residual unsaturation.

The properties of the polymers indicated that polymerization proceeded according to a cyclic mechanism with the formation of six-membered dioxane rings.