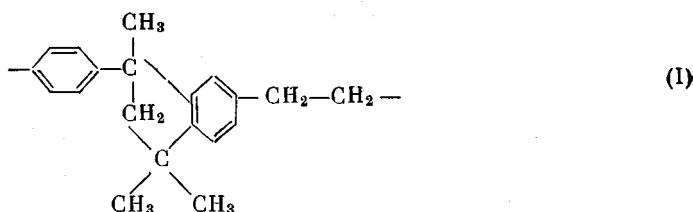


УДК 541.64+678.746

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4,4'-ДИЗОПРОПЕНИЛДИФЕНИЛЭТАНА

Ю. В. Митин

Ранее нами было показано [1], что соединения, содержащие две изопропенильные группы, полимеризуются в присутствии четыреххлористого олова и хлористого водорода с образованием растворимых насыщенных полимеров, элементарное звено которых имеет структуру замещенного индана. Например, 4,4'-дизопропенилдифенилэтан образует полимер, имеющий строение (I)

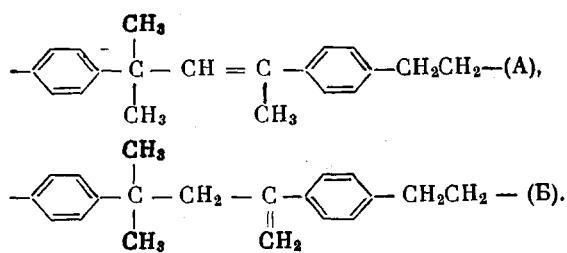


Бруннер с сотрудниками [2], проводивший аналогичные исследования независимо от нас, нашел, что *m*-дизопропенилбензол также образует насыщенный полимер с индановой структурой.

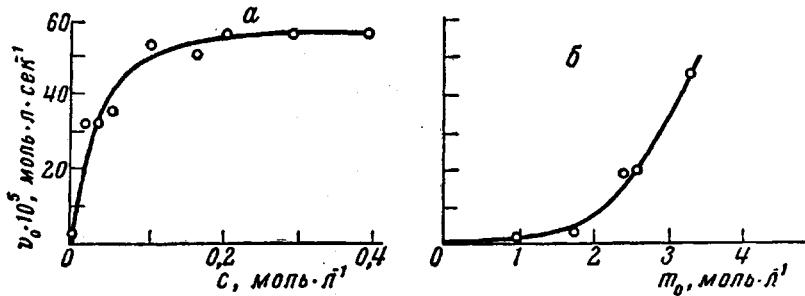
В данной работе изучен процесс высокотемпературной полимеризации соединений с двумя изопропенильными группами и выяснены некоторые закономерности процесса на примере 4,4'-дизопропенилдифенилэтана.

Этот мономер ниже 100° образует только насыщенный полимер (I), а при 200° — только ненасыщенный полимер (II), значительно отличающийся по свойствам от I. Так, II размягчается при более низкой температуре (80°), чем I (т. размягч. 130°), присоединяет бром, легко окисляется и подвергается деструкции при нагревании на воздухе. II, будучи обработан в растворе SnCl₄ в присутствии HCl при 80°, превращается в I, идентичный полимеру, полученному ранее другим способом [1].

В качестве катализатора при высокотемпературной полимеризации может служить не только SnCl₄, но и безводный хлористый водород. Строение ненасыщенного полимера 4,4'-дизопропенилфенилэтана II определяли окислением полимера пербензойной кислотой с последующей обработкой HJO₄. Тот факт, что при этом характеристическая вязкость полимера практически не меняется и что имеет место выделение формальдегида в количестве, близком к теоретическому, позволяет сделать заключение, что из двух ожидаемых структур элементарного звена полимера II справедлива структура Б



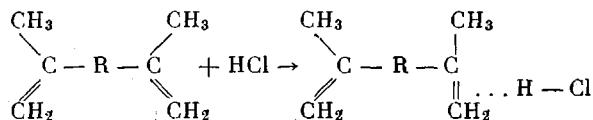
Полученные зависимости начальной скорости полимеризации (v_0) от концентрации хлористого водорода (c) (рисунок, а) и мономера (m_0) (рисунок, б) говорят о том, что хлористый водород играет роль как катализатора, так и дезактиватора процесса. При больших концентрациях хлори-



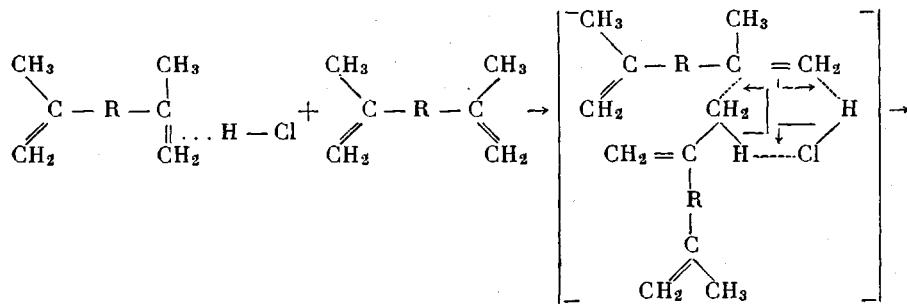
Зависимость начальной скорости v_0 полимеризации 4,4'-дизопропенил-дифенилэтана: а — от концентрации хлористого водорода (c) при 200° , $m_0 = 3,30$ моль/л; б — от концентрации мономера m_0 при 200° , $c = 0,170 \pm 0,005$ моль/л

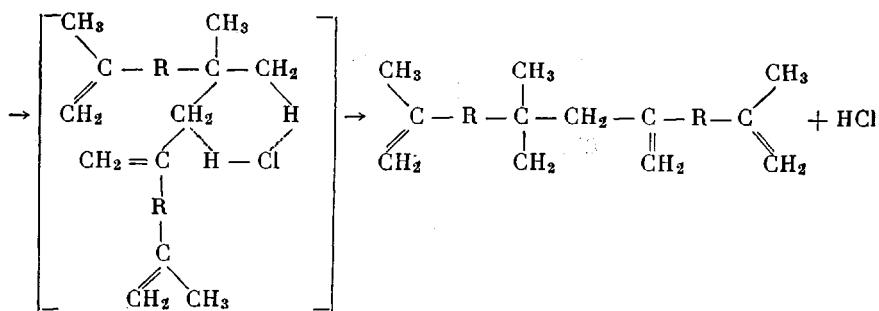
стый водород препятствует реакции полимеризации: скорость полимеризации вначале быстро растет с увеличением концентрации HCl , а затем, начиная с концентрации HCl , равной 0,2 моль/л, остается постоянной (рисунок, а).

Можно предположить следующий механизм полимеризации: 1) мономер при взаимодействии с HCl образует неустойчивый промежуточный π -комплекс ($\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$)

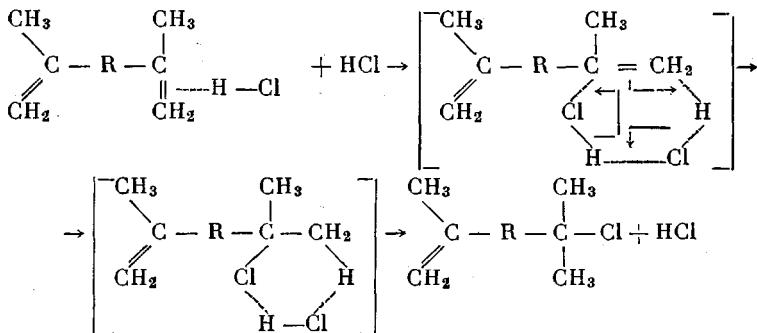


2) далее π -комплекс реагирует с мономером, образуя псевдоциклический комплекс, который затем распадается с выделением HCl , в результате чего образуется углерод — углеродная связь (т. е. происходит наращивание полимерной цепи)





3) дезактивация промежуточного π -комплекса происходит в результате взаимодействия его с молекулой HCl (или растворителя)



Исходя из предложенного механизма полимеризации, можно вывести следующую зависимость для скорости полимеризации:

$$v = \frac{k_1 k_2 m^2 c}{k_2 m + k_3 c + k_4},$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 — константы скоростей образования π -комплексов, роста полимерной цепи, дезактивации π -комплексов при взаимодействии с катализатором и растворителем соответственно. Полученная зависимость находится в хорошем соответствии с экспериментальной (рисунок, а и б).

Автор благодарен А. А. Короткову и М. М. Котону за ценные советы и интерес к работе.

Экспериментальная часть

Хлористый водород, служащий катализатором при полимеризации, получали термическим разложением 4,4'-бис-(α -хлоризопропил)дифенилэтана [3] при температуре полимеризации. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически. Синтез 4,4'-дизопропенилдифенилэтана описан ранее [3].

Определение структуры полимера. К раствору 3 г ненасыщенного полимера 4,4'-дизопропенилдифенилэтана ($[\eta] = 0,15$) в 25 мл безводного хлороформа добавляют раствор 4 г пербензойной кислоты в 50 мл хлороформа и выдерживают при комнатной температуре 15—16 час., затем кипятят в течение часа. Обработанный таким образом полимер высаживают метиловым спиртом и сушат до постоянного веса. Раствор 2 г полученного полимера в 50 мл диоксана нагревают до 60—70°, добавляют 1,5 г йодной кислоты в 10 мл воды и через раствор пропускают азот.

Увлекаемый азотом формальдегид улавливают β -нафтолом, как описано в литературе [4]. Выход формальдегида составляет 82% от теоретич., считая на элементарное звено II. Высаженный метиловым спиртом полимер имеет $[\eta] = 0,16$.

Выводы

1. При полимеризации 4,4'-дизопропенилдифенилэтана в присутствии хлористого водорода при высоких температурах $\sim 200^\circ$ получен растворимый ненасыщенный полимер, строение которого определено деструктивным окислением.

2. Предложен механизм полимеризации 4,4'-диизопропенилдифенилэтана, заключающийся в том, что катализатор образует промежуточный π -комплекс с изопропенильной группой, способный реагировать с молекулой мономера. Дезактивация π -комплекса происходит в результате реакции с молекулой катализатора или растворителя.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Митин, Н. А. Глухов, Докл. АН СССР, 115, 97, 1957.
2. H. Brunner, A. L. L. Palluel, D. J. Walbridge, J. Polymer Sci., 28, 629, 1958.
3. Ю. В. Митин, Ж. общ. химии, 28, 3302, 1958.
4. R. Fosse, P. de Graeve, P. E. Thomas, Compt. rend., 200, 1450, 1935.

POLYMERIZATION OF 4,4'-DIISOPROPENYLDIPHENYLETHANE

Yu. V. Mitin

Summary

The polymerization of 4,4'-diisopropenyldiphenylethane (I) in the presence of hydrogen chloride (II) at 200° has been investigated. The polymerization proceeds according to the following mechanism: II forms a π -complex with I, which then reacts with I to form a pseudocyclic complex, decomposing with the liberation of II and the formation of a C—C-bond. Deactivation of the π -complex takes place on its reaction with II. The initial rate of polymerization increases with increase in concentration of II, but becomes constant when II reaches a value of 0,2 mole/liter. The polymer possesses double bonds, is readily soluble in non-polar solvents and breaks down on heating in air. Under the action of the tetrachloride the unsaturated polymer turns into a saturated polymer containing indane groups. The polymer structure was determined by oxidation with perbenzoic and periodic acids. The unsaturatedness of the polymer has been found to be due to the presence of vinylidene groups.