

УДК 66.095.26 + 678.746

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ВИНИЛ-9,10-ДИФЕНИЛАНТРАЦЕНА
СО СТИРОЛОМ ***

A. C. Черкасов, К. Г. Волдайкина

Для получения люминесцирующих полимеров с люминесцирующей компонентой, входящей непосредственно в состав полимерных цепочек, ранее нами было проведено исследование сополимеризации 1-, 2- и 9-винилантраценов со стиролом [1, 2]. Было установлено, что высокомолекулярные продукты полимеризации содержат значительное количество антраценовых ядер только при сополимеризации стирола с 2-винилантраценом, тогда как при сополимеризации с 1-винилантраценом и особенно с 9-винилантраценом образуются в основном антраценовые соединения низкого молекулярного веса. Кроме того, для всех винилантраценов было обнаружено, что в процессе полимеризации весьма интенсивно протекают реакции присоединения стирольных и полистирольных радикалов к мезо-связям антраценового ядра, в результате чего антраценовая структура нарушается и общая концентрация антраценовых соединений в продуктах полимеризации уменьшается в 2—3 раза по сравнению с исходной. Дальнейшие исследования показали [3, 4], что реакция присоединения в процессе полимеризации стирольных растворов характерна для многих производных антрацена, но эта реакция практически не идет, если в мезоположениях антраценового ядра имеются арильные заместители. Исходя из этих фактов, можно было предполагать, что пригодными для введения антраценовых соединений в полистирольные цепи будут являться мезо-диарилантрацены, имеющие винильную группу в β - положении. Исследование характера продуктов сополимеризации 2-винилмезоарилантраценов со стиролом позволило бы также установить правильность высказанного ранее объяснения «спивающего» действия добавок к стиролу небольших количеств 2-винилантрацена [2], которое заключалось в предположении, что молекула 2-винилантрацена может внедряться в полистирольные цепи одновременно и за счет винильной группы, и за счет присоединения полистирольных радикалов к мезоположениям антраценового ядра. Если это предположение правильно, то в случае мезоарил- β -винилантраценов следовало ожидать сополимеризации их со стиролом, но без образования «сшитых» полимеров.

Для проверки изложенных выше предположений нами был синтезирован 2-винил-9,10-дифенилантрацен (ВДФА) и исследовано взаимодействие его со стиролом в процессе полимеризации. Данных о получении этого соединения мы в литературе не нашли. Нами он был синтезирован дегидратацией 2-(α -оксиэтил)-9,10-дифенилантрацена по методике, аналогичной использовавшейся ранее для получения 1-, 2- и 9-винилантра-

* 5-е сообщение из серии «Спектральное исследование взаимодействия производных антрацена с мономерами в процессе полимеризации».

ценов [1, 2, 5]. ВДФА — желтоватые кристаллы (т. пл. 127—129°) с интенсивной синей люминесценцией. Положения максимумов поглощения (см^{-1}) и значения коэффициентов экстинкции $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ (в скобках) его растворов в этаноле следующие: 25150 (10,3), 26550 (11,4), 27900 (7,5), ~ 29300 (3,9), ~ 30800 (1,7), 35200 (110), 36600 (8,9), ~ 38000 (51). Положения максимумов флуоресценции в этаноле: 23400, 22300 см^{-1} . Полимеризация осуществлялась нагреванием в термостате запаянных ампул со стирольными растворами ВДФА. Предварительно из ампул с растворами удаляли воздух откачкой форвакуумным насосом. Образовавшийся

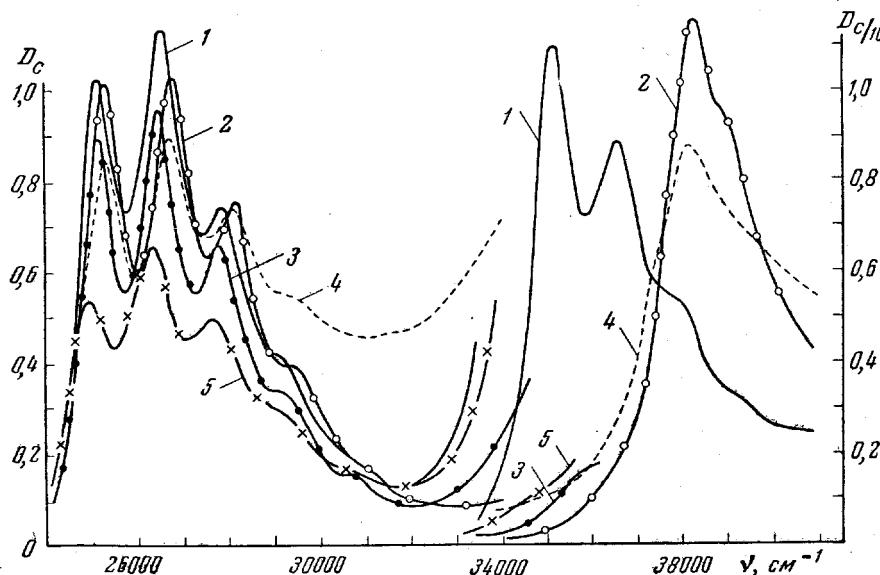


Рис. 1. Оптические плотности растворов при толщине поглащающего слоя 1 см:

1 — ВДФА (в этаноле), 2 — 2-метил-9,10-дифенилантрацен (в этаноле), 3 — переосажденный полимер (в бензоле), 4 — растворимые в этаноле продукты полимеризации (в этаноле), 5 — продукты полимеризации чистого ВДФА. 3 и 4 — первый опыт из таблицы. 1—3 — рассчитанная концентрация 10^{-4} моль/л (длинноволновая полоса) и 10^{-3} моль/л (коротковолновая полоса), 4 — рассчитанная концентрация 10^{-3} моль/л (длинноволновая полоса) и 10^{-4} моль/л (коротковолновая полоса), 5 — концентрация произвольная

полимер растворился в бензоле так же легко, как и обычный полистирол. Для установления наличия превращений ВДФА при полимеризации его растворов в стироле измеряли спектры поглощения и флуоресценции бензольных растворов полученных полимеров, а также полимеров, выделенных после 6—7-кратного переосаждения*, и спиртовых экстрактов продуктов, остающихся при испарении растворов после переосаждения.

Спектры поглощения и флуоресценции продуктов полимеризации (рис. 1 и 2) имеют вполне определенные отличия от соответствующих спектров исходного ВДФА, которые свидетельствуют о превращении ненасыщенного винильного заместителя в насыщенную группировку. По влиянию на длинноволновую полосу поглощения β -винильная группа совершенно аналогична алкильным заместителям, но вызывает сильные изменения положения и вида коротковолновой полосы [6]. В соответствии с этим длинноволновая полоса поглощения продуктов полимеризации практически не отличается от соответствующей полосы ВДФА, в то время как максимум коротковолновой полосы сильно смещен относительно

* Переосаждение производили добавлением метанола к бензольному раствору полимера.

соответствующего максимума ВДФА (35250 см^{-1} в этаноле) в коротковолновую область (его положение нам не удалось определить из-за начинающегося интенсивного поглощения растворителя — бензола). Исходный ВДФА отсутствует также и в растворимых в спирте низкомолекулярных продуктах реакции. Как видно из рис. 1, спектр поглощения этих продуктов (положение максимумов) совершенно аналогичен спектру 2-метил-9,10-дифенилантрацена — соединения, отличающегося от ВДФА наличием в β -положении насыщенной метильной группы вместо ненасыщенной винильной. Спектр флуоресценции ВДФА (рис. 2) отличается от

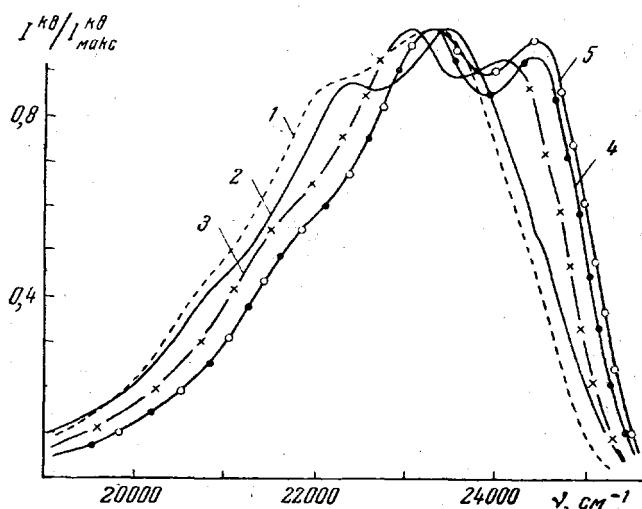


Рис. 2. Спектры флуоресценции:

1 — ВДФА (в бензоле), 2 — ВДФА (в спирте), 3 — переосажденный полимер (в бензоле), 4 — растворимые в этаноле продукты полимеризации (в этаноле), 5 — 2-метил-9,10-дифенилантрацен (в этаноле); 3 и 4 — первый опыт из таблицы

обычного вида спектров 9,10-диарилзамещенных [7] наличием интенсивного разрешенного максимума с длинноволновой стороны от главного максимума.

Эта особенность, по-видимому, обусловлена тем, что ВДФА, как и 2-винилантрацен, в возбужденном состоянии при комнатной температуре является смесью двух изомеров (*S*-*цикло*-*транс*-изомеров), имеющих несколько различные спектры флуоресценции [6]. В результате полимеризации спектр флуоресценции резко меняется, приобретая вид, аналогичный приведенному на рис. 2 спектру 2-метил-9,10-дифенилантрацена и спектрам других мезодиарилпроизводных с насыщенным заместителем в β -положении. Количественную оценку содержания антраценовых соединений в продуктах полимеризации и относительного распределения их между высокомолекулярными и низкомолекулярными продуктами производили по поглощению в области длинноволновой полосы [1, 3].

Это можно было делать, так как при насыщении винильной группы молярные коэффициенты погашения (ϵ) в рассматриваемой области изменяются незначительно, что видно из сравнения спектров ВДФА и 2-метил-9,10-дифенилантрацена (рис. 1). Концентрацию антраценовых соединений в продуктах полимеризации (относительно исходной) находили по отношению найденной величины поглощения к рассчитанной в предположении, что в результате полимеризации изменения поглощения не происходит. Результаты, полученные при полимеризации стирольного раствора ВДФА, приведены в таблице.

Содержание антраценовых соединений в продуктах полимеризации

Исходная концентрация ВДФА, вес. %	Концентрация антраценовых соединений, % к исходной		Условия полимеризации	
	в продуктах полимеризации	в переосажденном полимере *	температура, °C	время, часы
1	100	84	150	49
0,1	97	93	120	192
0,1 **	90	91	120	192
0,35	94	160	144	1
0,05	93	165	144	1

* Исследовали продукты, выделенные после 6—7-кратного переосаждения исходного полимера (метанолом из бензольных растворов).

** Полимеризовали стирольный раствор переосажденного полимера, выделенного в первом опыте.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что в результате полимеризации общая концентрация антраценовых соединений практически не изменяется. Это указывает на то, что ВДФА и образующиеся из него при полимеризации продукты, так же как и ранее исследованные мезодиарилантрацены [4], в данных условиях в реакцию диенового синтеза не вступают или она протекает значительно медленнее, чем полимеризация. При проведении полимеризации до конца (первые два опыта в таблице) почти все количество содержащихся в продуктах полимеризации антраценовых соединений оказывается сосредоточенным в переосажденном полимере, т. е. входит в состав высокомолекулярных продуктов. Результаты последних двух опытов, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что сополимеризация ВДФА со стиролом протекает быстрее, чем полимеризация самого стирола, так как после нагревания ампулы с раствором в шарах кипящего *o*-ксилола в течение одного часа (глубина полимеризации при этом была равна 47%) большая часть (~80%) антраценовых соединений уже оказалась сосредоточенной в переосажденном полимере. Спектры поглощения и флуоресценции низкомолекулярных продуктов в этом случае указывают на наличие в них некоторого количества неизмененного ВДФА.

ВДФА может не только сополимеризоваться со стиролом, но и полимеризоваться сам по себе, что было установлено исследованием продукта, полученного после нагревания его в запаянном капилляре при 150° в течение 48 час. Полученный желтоватый прозрачный продукт при нагревании не плавился, а постепенно размягчался. Длинноволновая полоса поглощения раствора его в бензоле сходна по виду с длинноволновой полосой рассматривавшихся ранее продуктов сополимеризации, но смешена в сторону меньших частот на 200 cm^{-1} (рис. 1).

Поглощение в области 35200 cm^{-1} , характерное для β -винильной группы, было незначительным. Низкомолекулярные растворимые в этаноле антраценовые соединения составляли приблизительно $1/20$ от веса продукта полимеризации. Наличие в спектре поглощения спиртового раствора максимума в области 35200 cm^{-1} позволяет считать, что в низкомолекулярной фракции имеется еще некоторое количество неизмененного ВДФА.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что, в отличие от 2-винилантрацена, взаимодействие которого со стиролом приводит не только к образованию сополимера, но и к уменьшению концентрации антраценовых соединений [2], ВДФА реагирует только за счет винильной группы (сополимеризуется). В этом случае (когда имеет место сополимеризация, но отсутствует уменьшение концентрации антраценовых соединений) получается полимер, свойства которого (растворимость,

плавкость) свидетельствуют об отсутствии трехмерного спшивания цепей. Этот факт служит дополнительным подтверждением ранее высказанного объяснения спивающего действия добавок 2-винилантрацена к стиролу [2], которое заключалось в том, что последний может соединяться с полистирольными цепями не только за счет винильной группы, но и за счет присоединения полистирольных радикалов к мезоположениям антраценового ядра.

Выводы

Установлено, что при термической полимеризации стирольных растворов 2-винил-9,10-дифенилантрацена последний сополимеризуется со стиролом. В отличие от 2-винилантрацена, взаимодействие 2-винил-9,10-дифенилантрацена со стиролом в процессе полимеризации не сопровождается уменьшением концентрации антраценовых соединений в полимере и не приводит к спшиванию полимера.

Поступила в редакцию
1 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, Высокомолек. соед., 3, 570, 1961.
2. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 170.
3. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, Высокомолек. соед. 5, 79, 1963.
4. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 179.
5. Е. Г. Hawkins, J. Chem. Soc., 1957, 3859.
6. А. С. Черкасов, Докл. АН СССР, 146, 852, 1962; А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, Изв. АН СССР, серия физич., 27, 628, 1963.
7. А. С. Черкасов, Оптика и спектроскопия, 7, 326, 1959.

COPOLYMERIZATION OF 2-VINYL-9, 10-DIPHENYLANTHRACENE WITH STYRENE

A. S. Cherkasov, K. G. Voldaikina

Summary

It has been established spectrometrically that under thermal polymerization conditions 2-vinyl-9,10-diphenylanthracene copolymerizes with styrene. The reaction does not lead to decrease in the total concentration of anthracene compounds in the polymer or to its crosslinking.