

УДК 541.64:542.952/954:539.107

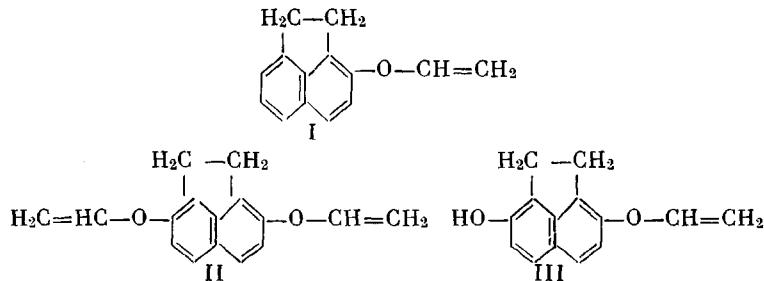
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОКСИАЦЕНАФТЕНА  
И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ  
МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ**

*А. И. Левченко, Т. Н. Плиев, Н. И. Шишикина,  
С. В. Тимошенко*

Простые виниловые эфиры ароматического ряда структуры  $\text{Ar}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$  являются сравнительно малоизученными соединениями. К настоящему времени известны лишь немногие представители этого ряда [1, 2]. Винилариловые эфиры обладают цennыми физико-химическими свойствами и могут быть широко использованы в самых различных реакциях органического синтеза, а также в полимеризационных процессах.

По литературным данным виниловые эфиры жирного ряда [3, 4] и некоторые моноциклические винилариловые эфиры [5, 6] обладают малой реакционной способностью при радикальной полимеризации, инициируемой перекисью бензоила и динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). Показано, что виниловые эфиры различных фенолов более склонны к полимеризации под действием ионных катализаторов, чем к полимеризации по свободно-радикальному механизму; при этом реакционная способность винилариловых эфиров в реакциях ионной полимеризации меньше по сравнению с реакционной способностью винилалкиловых эфиров [2, 5, 7, 8]. Получен ряд моноциклических простых винилариловых эфиров, расположенных по активности в реакции катионной полимеризации, реакционная способность которых возрастает с увеличением числа и объема алкильных заместителей в бензольном ядре виниловых эфиров фенолов [9]. Главным фактором, определяющим реакционную способность винилариловых эфиров как мономеров, является сопряжение  $\pi$ -электронов ароматического кольца с двойной связью винильной группы и свободной парой электронов эфирного кислорода [6, 9–14].

В настоящей работе осуществлена полимеризация синтезированных нами [15, 16] виниловых эфиров оксиаценафтина и 3,8-диоксиаценафтина: моновинилового эфира 3-оксиаценафтина (I), дивинилового эфира 3,8-диоксиаценафтина (II) и оксивинилового эфира диоксиаценафтина (III), и осуществлено исследование молекулярной структуры образующихся полимеров методом ИК-спектроскопии



В качестве инициаторов применяли ДАК и перекись бензоила.

По литературным данным простые моноциклические арилвиниловые эфиры проявляют большую склонность к полимеризации под влиянием ионных катализаторов [9]. В связи с этим теоретический и практический

интерес представляет вопрос о реакционной способности виниловых эфиров оксиаценафтина в реакции ионной полимеризации. В качестве катализатора этой реакции был применен эфират трехфтористого бора.

### Экспериментальная часть

Виниловые эфиры оксиаценафтина перед полимеризацией обрабатывали поташом, затем перегоняли на вакуумной установке под давлением 10—12 мм. Физико-химические константы исходных мономеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические константы виниловых эфиров оксиаценафтина

Мономер	Брутто-формула	Т. кип., °С/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR <sub>D</sub>		Найдено, %			Вычислено, %		
					найдено	вычислено	С	Н	О **	С	Н	О
I	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O	145/16	0,95	1,556	65,513	59,093	83,65	8,34	8,01	84,50	7,33	8,17
II	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	186/12	1,02	1,568	73,605	69,505	78,77	8,76	12,47	80,67	5,89	13,44
III	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	54 *	—	—	—	—	73,57	6,55	14,88	79,24	5,66	15,10

\* Температура плавления.

\*\* Содержание кислорода определено по разности.

Инициаторы — ДАК и перекись бензоила — очищали перекристаллизацией из метанола; т. пл. этих соединений составляли соответственно 102 и 103,5°. Эфират трехфтористого бора готовили согласно методике [17]. Полимеризацию мономеров осуществляли в ампулах, запаянных под вакуумом. Термостатирование реакционной массы осуществляли с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Реакция полимеризации по свободно-радикальному механизму протекала в конденсированной фазе при 100° в течение 80 час.; количество инициатора составляло 2 вес. %.

Реакцию ионной полимеризации проводили при концентрации катализатора 0,5 вес. %, продолжительности 40 час. и 80°.

Продукты реакции представляли собой вязкую темную массу. После охлаждения ампулы вскрывали, содержимое растворяли в бензole и осаждали метиловым спиртом; операцию переосаждения повторяли три-четыре раза. Выпавший осадок в виде порошка сушили до постоянного веса при 40°. Выход полимеров моногидренилового эфира при радикальной полимеризации составлял 30—40 вес. %, при ионной полимеризации — 65—75 вес. %. Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрически, температуру плавления — в капилляре.

Полимеры, полученные как по радикальному, так и по ионному механизмам, представляют собой порошки желтого или светло-коричневого цвета. Моногидрениловый и оксигидрениловый эфиры дают полимеры, растворимые в широком круге органических растворителей — бензоле, ацетоне, уксусной кислоте, четыреххлористом углероде и др., но нерастворимые в воде, метиловом, этиловом и изобутиловом спиртах. Плавятся полимеры в интервале температур 165—175°. Средневязкостный молекулярный вес полимеров находится в пределах 3000—8000.

Дивиниловый эфир диоксиаценафтина образует нерастворимый в обычных органических растворителях полимер с т. пл. 210—230°.

Одной из особенностей исходных мономеров является склонность к термополимеризации, проявляющаяся уже при синтезе. С целью уточнения этого факта была проведена полимеризация согласно описанной выше методике винилового эфира 3-оксиаценафтина при 100° в течение 180 час. Был выделен полимер, аналогичный по свойствам полимерам, полученным в присутствии инициаторов, но с меньшим выходом (18%).

Интересно отметить, что при хранении моногидренилового эфира на свету в течение двух лет при комнатной температуре также было выделено небольшое количество полимера, не отличающегося по внешнему виду, растворимости, молекулярному весу и температуре плавления от полимеров, полученных другими методами. Вероятно, в данном случае происходит фотополимеризация.

ИК-спектры синтезированных полимеров исследовали на спектрометре UR-20 в диапазоне 400—4000  $\text{cm}^{-1}$ . В интервалах частот 400—700, 700—1800, 1800—4000  $\text{cm}^{-1}$  применяли соответственно призмы из KBr, NaCl и LiF. Спектральные образцы из всех полимеров готовили в виде таблеток с KBr.

Сняты ИК-спектры серии образцов полимеров моногидренилового эфира оксиаценафтина, синтезированных методами ионной и радикальной полимеризации, термо- и фотополимеризации. Полимеры дивинилового эфира диоксиаценафтина изучены в виде двух образцов, полученных методами радикальной и ионной полимеризации.

## Обсуждение результатов

Получение в данной работе полимеров с инициаторами радикальной полимеризации свидетельствует о способности виниловых эфиров оксиацена полимеризоваться по радикальному механизму.

Согласно механизму, предложенному Шостаковским для реакции простых виниловых эфиров с ионными катализаторами типа  $\text{HX}$ , начало полимеризации дает оксониевый комплекс  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} \dots \text{HX}$ ,

$\text{Ar}$

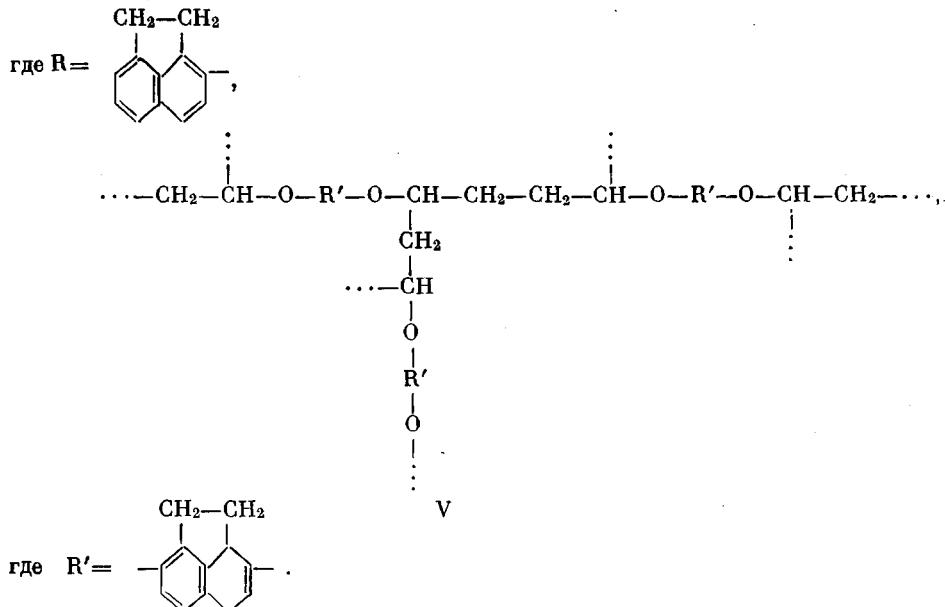
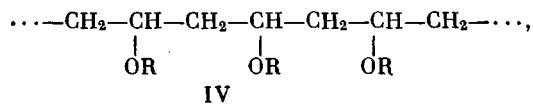
при изомеризации образует катион  $\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{CH}} - \text{OAr}$ , начинающий процесс

$$\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{CH}} - \text{OAr} + \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OAr} \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{OAr}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{CH}} - \text{OAr}$$

Инициирование полимеризации виниловых мономеров типа арилвиниловых эфиров в присутствии эфирата трехфтористого бора, видимо, осуществляется катионом  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  [18].

Представления о механизме полимеризации виниловых эфиров оксиаценафтина подтверждаются результатами исследования молекулярной структуры полученных полимеров методом ИК-спектроскопии (рис. 1—3, табл. 2).

В соответствии с химическим строением исходных мономеров I и II, а также в соответствии с наиболее вероятным механизмом реакции, молекулярное строение образующихся полимеров можно изобразить соответственно в виде линейной макромолекулярной цепи (IV) и пространственной решетки (V)



Строение полимера, полученного на основе оксивинилового эфира диоксиаценафтина, должно быть тождественно линейной структуре IV; при этом специфическую роль должны играть также гидроксильные группы.

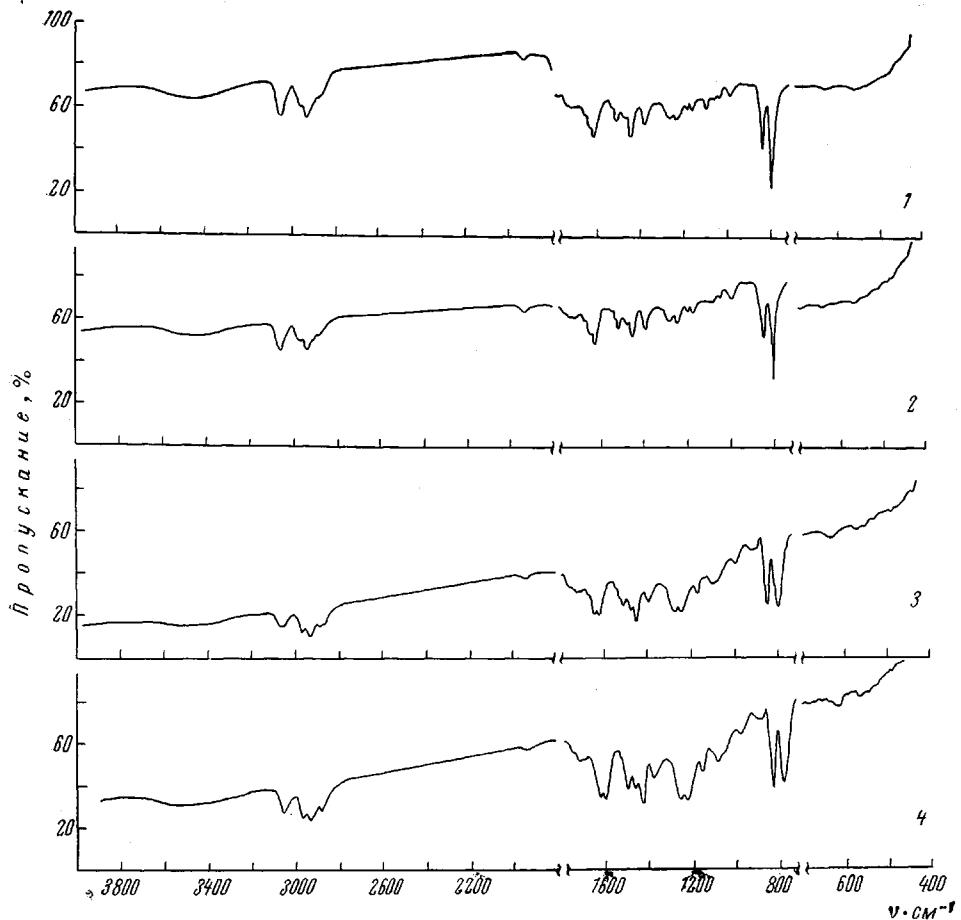


Рис. 1. ИК-спектры полимеров моновинилового эфира оксиаценафтина, полученных при радикальной (1), фото-(2), ионной (3) и термополимеризации (4)

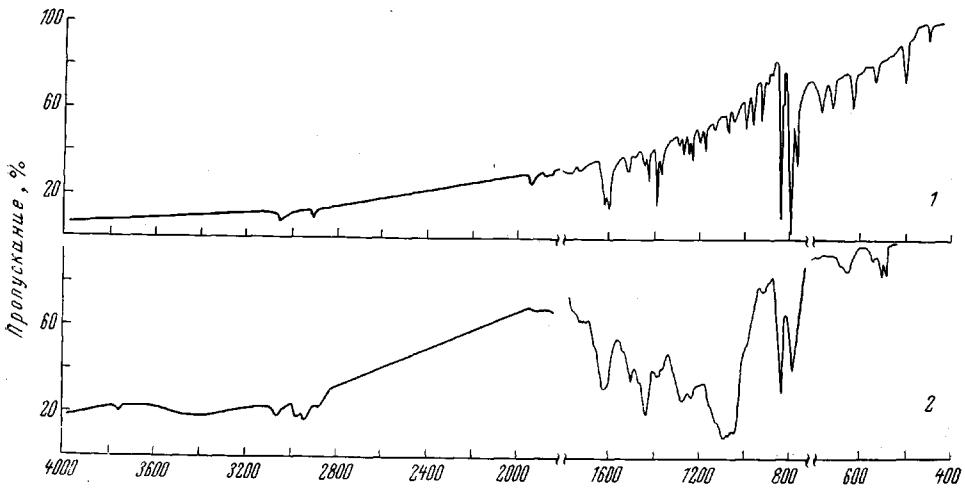


Рис. 2. ИК-спектры полимеров дивинилового эфира 3,8-диоксиаценафтина, полученные при радикальной (1) и ионной полимеризации (2)

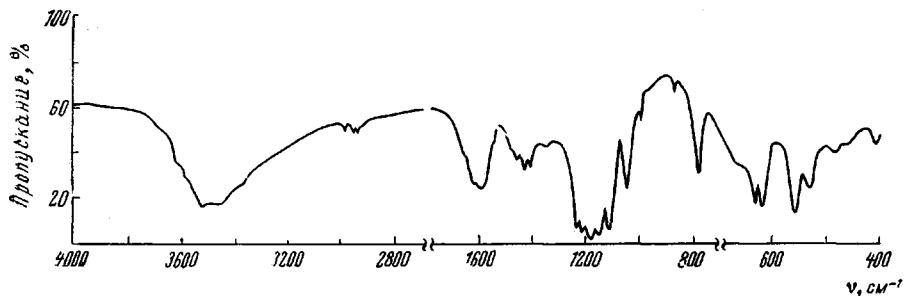


Рис. 3. ИК-спектр полимера оксивинилового эфира 3,8-диоксиценафтина

Для характеристики физико-химических свойств, в том числе реакционной способности, полимеров моновинилового эфира оксиценафтина существенный интерес представляет вопрос о наличии или отсутствии двойных связей в полимерах. Анализ ИК-спектров показывает, что макромолекулы имеют определенную ненасыщенность, являющуюся следствием пе-

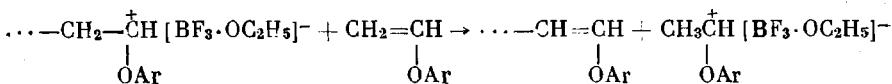
Таблица 2

**Интерпретация ИК-спектров полимеров моновинилового эфира оксиценафтина, полученных различными методами полимеризации**

радикальная полимеризация	ионная полимеризация	термополимеризация	фотополимеризация	Отнесение частот *
—	740 п	760 п	—	
785 о. с	780 о. с	782 о. с	785 о. с	$\delta_{\perp}$ (3—CH) <sub>ap</sub> .
823 с	828 о. с	828 ос.	823 с	$\delta_{\perp}$ (2—CH) <sub>ap</sub>
890 о. сл	890 сл. ш	890 сл. ш	890 о. сл	$\delta_{\perp}$ (—CH=CH <sub>2</sub> )
970 сл	970 сл	970 сл	970 сл	$\delta_{\perp}$ (—CH=CH <sub>2</sub> ) + $S_{\text{u}}$
1020 о. сл	—	—	1020 о. сл	$\beta\text{CH}$
1050 о. сл	1060 сп	1050 п	1050 о. сл	
1088 сп	1080 сп	1080 сп	—	
1155 сп	1155 сп	1153 сп	1155 сл	
1175 сл	—	—	1177 сл	
1225 сп	1228 с	1225 о. с	1225 сп	$\nu_{ac}$ (=C—O—C)
1255 сп	1260 с	1260 о. с	1255 сп	$\nu_z$ (=C—O—C)
1370 с	1377 сп	1377 сп	1374 с	
1436 с	1431 с	1433 с	1430 с	$\delta\text{CH}_2$
1460 сл	1460 сп	1460 сп	1462 сл	$\gamma_s(\text{CH}_2)$
1497 сп	1498 сп	1498 с	1497 сп	$S_{ap}$
1663 о. с	1600 о. с	1601 о. с	1604 с	$S_{ap}$
1620 сп	1623 о. с	1623 о. с	1623 сп	$S_{ap}$
1650 п	1650 п	1650 п	1650 п	$\nu(C=C)$
1640 п	1640 п	1640 п	1640 п	
1700 сл. ш	1703 сл	1705 сл. ш	1700 сл. ш	$S_{ap}$
1935 сл	1930 о. сл	1935 о. сл	1935 сл	Обертоны
2860 п	2860 сп	—	2860 п	$\nu(\text{---CH})$
2875 п	2875 сп	2875 сп	2880 п	$\nu_c(\text{CH}_2)$
—	—	—	2900 п	
2930 с	2930 с	2930 с	2930 с	$\nu_{ac}(\text{CH}_2)$
2960 сп	2962 сп	2963 сп	2960 сп	$\nu_{ac}(\text{CH}_2)$
3050 с	3050 сп	3054 с	3050 с	$\nu(C—H)_{ap}$
3450 сп. ш	3450 о. сл. ш	3500 сл. ш	3430 сл. ш	$\nu(O—H)_m$

\*  $\delta_{\perp}$  ( $n$  — CH)<sub>ap</sub>,  $\delta_{\perp}$  (—CH=CH<sub>2</sub>) — соответственно неплоские деформационные колебания атомов водорода ароматических колец и винильных групп,  $\beta$  — плоские деформационные колебания,  $\nu_d$  — валентные и деформационные колебания,  $S_{ap}$  — валентные колебания кольца,  $S_u$  — колебания пятичленного кольца; м — маятниковые колебания; с — сильная, о. с — очень сильная, сл — слабая, о. сл — очень слабая, ш — широкая, п — перегиб.

редачи цепи через мономер



Доказательством присутствия двойных связей являются: наличие в ИК-спектрах слабых перегибов при  $1640$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих  $\nu_{\text{C=C}}$ , и слабых (или очень слабых) полос в области  $890$ — $895 \text{ см}^{-1}$ , характеризующих концевую винильную группу. Ненасыщенность полимерных молекул была доказана также иодометрическим титрованием.

На рис. 2 приведены ИК-спектры полимеров дивинилового эфира 3,8-диоксиаценафтина, полученных методами радикальной и ионной полимеризации. В ИК-спектрах двух полимеров наблюдаются коренные отличия во всех областях характеристических частот: неплоских и плоских деформационных колебаний ароматических колец и ароматических СН-связей, валентных колебаний эфирных группировок и СН-связей. Это свидетельствует о различных механизмах ионной и радикальной полимеризации дивинилового эфира, а также о различных молекулярных структурах соответствующих полимеров.

ИК-спектр полимера оксивинилового эфира диоксиаценафтина (рис. 3) иллюстрирует специфические особенности структуры данного полимера, вызванные наличием ОН-групп. Широкая и интенсивная полоса  $\nu_{\text{OH}}$  в области  $3500 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании ОН-группами межмолекулярных водородных связей.

Синтезированные и исследованные полимеры обладают ценными физико-механическими свойствами и нашли эффективное применение в промышленности для изготовления стеклопластиков, изоляционных лаков, эмалей, в производстве регенерата, а также в других областях новой техники.

### Выводы

1. Осуществлена полимеризация виниловых эфиров оксиаценафтина по свободно-радикальному и ионному механизмам. Мономеры обладают большей реакционной способностью в реакции ионной полимеризации.

2. Исследованы ИК-спектры полимеров виниловых эфиров оксиаценафтина, полученных при различных методах инициирования полимеризации.

Украинский заочный политехнический институт

Поступила в редакцию  
13 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 80.
2. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 990.
3. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1085.
4. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 368.
5. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 919.
6. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, В. А. Круглова, Высокомолек. соед., 3, 1155, 1961.
7. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 911.
8. S. Okamura, T. Higashimura, K. Fujii, Chem. High Polymers Japan, 45, 438, 1958.
9. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, Г. П. Манцеводо, Р. В. Красовский, Высокомолек. соед., 3, 1150, 1961.

10. П. П. Шорыгин, Т. Н. Шкурина, М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1011.
  11. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, О. Г. Яшина, Л. П. Махно, Ю. Л. Фролов, Химия и химич. технология, 4, 626, 1961.
  12. А. В. Калабина, Е. Ф. Гречкин, Т. И. Бычкова, А. Х. Филиппова, Н. А. Тюкавкина, Л. Т. Ермакова, Синтез и свойства мономеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 267.
  13. Ю. Л. Фролов, А. В. Калабина, Сб. Спектроскопия. Методы и применение, изд-во «Наука», 1964, стр. 171, 173.
  14. Ю. К. Максютия, Ю. Л. Фролов, А. В. Калабина, В. А. Шевелева, Сб. Применение молекулярной спектроскопии в химии, изд-во «Наука», 1966, стр. 172.
  15. А. И. Левченко, Р. А. Мороз, Химич. пром-сть Украины, 1963, № 2, 34.
  16. А. И. Левченко, Р. А. Мороз, Е. И. Задолокин, В. В. Белоглазова, Авт. свид. 259 873; Бюлл. изобретений, 1970, № 3, стр. 30.
  17. И. В. Андреева, Ж. прикл. химии, 32, 1855, 1959.
  18. D. D. Eley, Trans. Faraday Soc., 53, 1028, 1957.
- 

**POLYMERIZATION OF VINYL ETHERS  
OF HYDROXYACENAPHTHENE AND THE IR-SPECTROSCOPIC STUDY  
OF THE STRUCTURE OF MACROMOLECULES**

**A. I. Levchenko, T. N. Plev, N. I. Shishkina, S. V. Timoshenko**

**Summary**

Vinyl ethers of hydroxyacenaphthene have been polymerized by the radical and ionic polymerization mechanisms. The molecular weights of the synthesized polymers range from 3000 to 5000. Their structure has been studied by IR-spectroscopy.

---