

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА 2-АЛЛИЛФЕНОЛА МЕТОДОМ ЯМР**

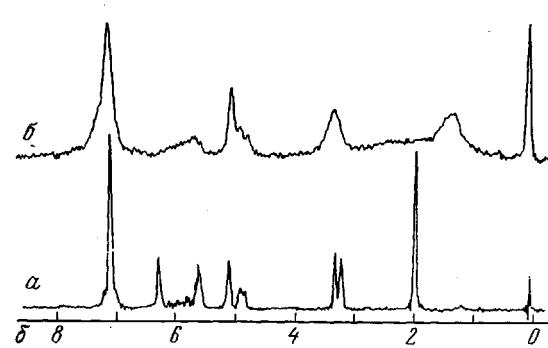
**T. M. Фрунзе, П. В. Петровский, И. П. Ермакова,  
А. М. Евдокимов, А. А. Сахарова**

В последние годы был описан синтез нового мономера для полимеризации — метакрилового эфира 2-аллилфенола [1]. Было показано, что он легко полимеризуется с образованием нерастворимых (очевидно, спищих) продуктов, обладающих высокими температурами размягчения, причем на начальных стадиях полимеризации образуется растворимый полимер, который потом быстро переходит в нерастворимое состояние.

Метакриловый эфир 2-аллилфенола особенно интересен тем, что содержит две непредельные группы, обладающие различной активностью в процессе полимеризации.

Поэтому возможно протекание полимеризации при одновременном участии в процессе полимеризации обеих ненасыщенных группировок с образованием спищих полимеров или путем полимеризации сначала более активных метакрильных групп, а лишь затем — аллильных.

Из литературы известны данные в пользу второго механизма реакции [2], которые были получены на примере аллилметакрилаты химическим методом.



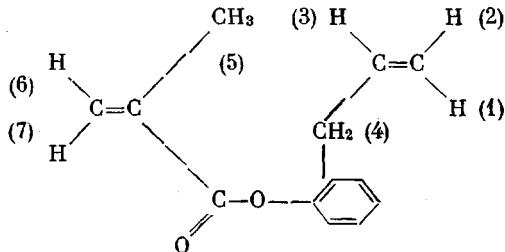
Спектры ЯМР метакрилового эфира 2-аллилфенола (a) и его растворимого полимера (б)

С целью установления механизма реакции для случая ароматического аллилметакрильного соединения было проведено исследование с помощью метода ЯМР.

Метакриловый эфир 2-аллилфенола был заполимеризован в присутствии дипропиогексилпероксидикарбоната при 5—7°. Полимеризация была прервана на стадии образования полностью растворимого полимера (конверсия 6%). Полимер был дважды пересажден метанолом из бензольного раствора и высущен до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре.

Спектры ЯМР мономера и полученного полимера сняты на спектрометре «Перкин — Эльмер R-12» в четыреххлористом углероде с использованием гексаметилдисилоксана ( $\delta = 0,05$  м. д.) в качестве внутреннего эталона.

**Анализ спектра мономера**



в приближении первого порядка позволил получить следующие параметры:  $\delta_1 = 5,02$ ,  $\delta_2 = 5,00$ ,  $\delta_3 = 5,85$ ,  $\delta_4 = 3,24$ ,  $\delta_{\text{Ph}} = 7,09$ ,  $\delta_5 = 1,96$ ,  $\delta_6 = 5,59$ ,  $\delta_7 = 6,25$  м.д.

Как можно видеть из рисунка, в спектре полимера отсутствуют сигналы протонов  $H_{(6)}$  и  $H_{(7)}$  при  $\delta = 5,59$  и  $6,25$  м.д. соответственно, но сохраняются сигналы аллильного фрагмента  $H_{(1)}$ ,  $H_{(2)}$ ,  $H_{(3)}$  и  $H_{(4)}$ .

Это свидетельствует о том, что полимеризация протекает по второму механизму, т. е. сначала полимеризуются метакрильные группы с образованием полимера, содержащего аллильные группировки. Затем происходит полимеризация этих последних, сопровождающаясяшиванием макромолекул. Полимер становится нерастворимым.

Такое протекание реакции резко отличается от наблюдаемого при полимеризации соединений, содержащих непредельные группы одинаковой активности. Так, при полимеризации диметакрилатов различных бисфенолов во всех этих случаях уже на начальных стадиях реакции происходит образование нерастворимых продуктов.

### Выводы

Получены спектры ЯМР для метакрилового эфира 2-аллилфенола и его растворимого полимера. Установлено, что полимеризация метакрилового эфира 2-аллилфенола на первой стадии протекает за счет раскрытия двойных связей метакрильной группы.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 V 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Корчевей, Mat. plast., 2, 208, 1965.
2. E. K. Blout, B. E. Ostberg, J. Polymer Sci., 1, 230, 1946.

УДК 541.64:547 (39+322)

## О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АРБУЗОВА НА СОПОЛИМЕРЕ ВИНИЛХЛОРИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

*З. В. Борисенко, Н. С. Бондарева, В. И. Грачев,  
Е. С. Роскин, Е. Н. Ростовский*

Известно, что первичные галогеналкилы изомеризуют эфиры кислот трехвалентного фосфора на первой стадии аналогично протеканию  $S_N2$ -механизма, а изомеризация этих же эфиров вторичными галогеналкилами стерически затруднена [1]. В отношении перегруппировки Арбузова с вторичными высокомолекулярными галогеналкилами, в частности с поливинилхлоридом, мнения различных авторов носят противоречивый характер. Одни [2, 3] отмечают низкую реакционную способность поливинилхлорида с триэтилфосфитом, другие [4, 5] при изучении стабилизации галогенсодержащих полимеров допускают возможность того, что эффект стабилизирующего действия достигается благодаря протеканию перегруппировки Арбузова. Вполне очевидно, что реакция взаимодействия поливинилхлорида и его сополимеров с органическими фосфитами стерически затруднена, так как хлор стоит у вторичного атома углерода.

Цель данной работы — выяснение основных моментов, которые обусловливают возможность протекания арбузовской перегруппировки на сополимере, содержащем вторичный галоген, и исследование механизма этой реакции.