

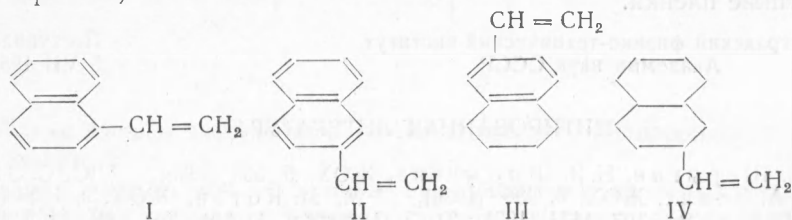
М. М. КОТОН и Т. М. КИСЕЛЕВА

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И СПОСОБНОСТЬЮ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА

(Представлено академиком А. В. Топчевым 6 XI 1952)

Винильные соединения нафталинового ряда давно привлекают к себе внимание исследователей. Наиболее полно исследован 1-винилнафталин (1-3), менее изучены 2-винилнафталин (4), 6-винил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (5) и винилметилнафталин (6). Для винильных производных нафталина характерна склонность к полимеризации, которая протекает настолько быстро, что всегда образуются низкомолекулярные полимеры (3). Некоторые винильные соединения нафталина не могли быть выделены в виде мономеров — так легко они полимеризуются в процессе дегидратации их карбинолов, например 2-метокси-1-винилнафталин (7). Винильные производные фенантрена долгое время не могли быть получены в виде мономеров в силу еще большей склонности к полимеризации (8).

Нам казалось, что такая высокая реакционная способность винильных производных нафталина и фенантрена связана с наличием большого числа двойных связей в молекулах этих соединений, и мы поставили своей задачей показать наличие зависимости между реакционной способностью двойной связи винильной группы и числом сопряжений в ядре нафталина некоторых винильных производных нафталинового ряда. С этой целью был проведен синтез и изучен процесс полимеризации четырех винильных производных нафталина: 1-винилнафталина (I), 2-винилнафталина (II), 6-винил-1,2,3,4-тетрагидронафталина (III) и винилдекагидронафталина (IV) при 100, 110 и 125°.



Как видно из рис. 1, 1-винилнафталин и 2-винилнафталин, имеющие наибольшее число двойных связей в молекуле (I и II), обладают значительной реакционной способностью и полимеризуются с большой скоростью. 6-винил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (III) имеет двойные связи только в одном кольце своей молекулы и полимеризуется со значительно меньшей скоростью. Наконец, винилдекагидронафталин (IV), не имеющий двойных связей в молекуле, не полимеризуется в течение 30-дневного нагревания при 100°.

На примере этих соединений (I—IV) показано, что увеличение числа двойных связей в молекуле приводит к увеличению числа сопряжений, что в свою очередь вызывает большее перераспределение электронного облака, облегчающее раскрытие двойной связи в винильной группе, а следовательно, полимеризацию соединения. Изучение кинетики полимеризации соединений (I—IV) указывает на мономолекулярный процесс.

Энергии активации процесса полимеризации этих винильных производных нафталинового ряда имеют следующие значения: 1-винилнафталин 16,927 ккал/мол,

Таблица 1

| Полимеры | η_{sp}/c для полимеров | |
|------------------------------------|-----------------------------|---------------|
| | блочного | эмульсионного |
| 1-винилнафталин . . . | 0,060 | 0,223 |
| 2-винилнафталин . . . | 0,225 | — |
| 6-винил-1,2,3,4-тетрагидронафталин | 0,217 | 0,808 |
| Винилдекагидронафталин * | 0,012 | — |

* За 1080 час. при 100°.

2-винилнафталин 18,787 ккал/мол, 6-винил-1,2,3,4-тетрагидронафталин 20,985 ккал/мол.

Несмотря на различия в скоростях полимеризации винильных производных нафталина, образующиеся полимеры обладают низкими значениями приведенной вязкости (η_{sp}/c), указывающими на образование низкомолекулярных полимеров, как это видно из табл. 1.

Полимеры, получаемые при блочной полимеризации при 100, 110 и 125° в отсутствие катализаторов 1-винилнафталина, 2-винилнафталина и 6-винил-1,2,3,4-тетрагидронафталина, представляют собой прозрачные, бесцветные термопластические массы, хорошо растворимые в органических растворителях (кроме спиртов), и по испарении растворителей образуют хрупкие пленки.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
5 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина, ЖОХ, 5, 555 (1935). ⁵ Ю. С. Залькинд, С. А. Зонис, ЖОХ, 6, 988 (1936). ³ М. М. Котон, ЖОХ, 9, 1626 (1939). ⁴ D. Sontag, C. R., 197, 1131 (1933); D. T. Mowry, J. Am. Soc., 68, 1105 (1946); S. Yura et al., Chem. Abstr., 42, 2813 (1948). ⁵ D. T. Mowry, M. W. Repoll, W. F. Huber, J. Am. Soc., 68, 1105 (1946); S. Yura, Chem. Abstr., 44, 7816 (1950). ⁶ Брит. пат. 649040, 1951. ⁷ Г. С. Колесников, В. В. Коршак, И. П. Краковная, ЖОХ, 21, 397 (1951). ⁸ C. Price, V. Halpern, J. Am. Soc., 73, 818 (1951).

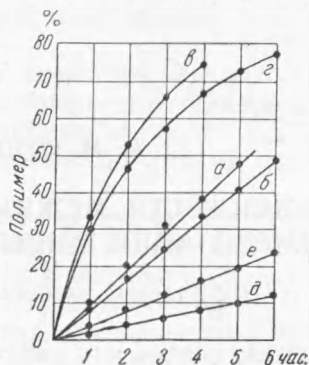


Рис. 1. а — 1-винилнафталин при 100°; б — 2-винилнафталин при 100°; в — 1-винилнафталин при 110°; г — 2-винилнафталин при 110°; д — 6-винил-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин при 100°; е — 6-винил-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин при 110°