

УДК 541.64:620.183:547.586.5

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА ТРАНС-КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Л.В.Медякова, Э.А.Ибадов, А.Ч.Аббасова

*Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана  
AZ 5004 Сумгайыт, ул С. Вургуна, 124; e-mail:ipoma@science.az*

*Проведена и исследована радикальная полимеризация аллилового эфира транс-коричной кислоты в бензоле при температурах 60-80 °С и 120 °С при низких конверсиях. Установлено, что синтезированные сополимеры линейного строения и, в зависимости от температуры полимеризации, имеют различную микроструктуру. Сделан вывод о более высокой реакционной способности коричной С=C связи по сравнению с аллильной.*

**Ключевые слова:** радикальная полимеризация, аллилциннамат, циклизация

Известно, что мономеры с двумя полимеризационноспособными кратными связями в молекуле в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации образуют макромолекулы со звеньями циклического и линейного строения [1-5]. Эти полимерные продукты характеризуются ценными практическими свойствами, из которых наиболее важным является чувствительность к различным видам энергетических излучений. В частности, поливиниловый эфир транс-коричной кислоты широко ис-

пользуется в технологии микроэлектроники в качестве негативного резиста [6]. Сведения об аналогичном применении (со)полимеров аллилового эфира транс-коричной кислоты отсутствуют.

Объектом и целью настоящего исследования является аллиловый эфир транс-коричной кислоты, его радикальная полимеризация в различных условиях, изучение строения макромолекул и механизма их образования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллиловый эфир транс-коричной кислоты (аллилциннамат-АЦ) синтезирован конденсацией аллилового спирта с коричной кислотой (3:1) в среде бензола при 80 °С в присутствии катализатора – концентрированной серной кислоты. После соответствующей очистки реакционную смесь

подвергали вакуумной перегонке и отбирали фракцию с Т. кип. 150 °С/15 Торр,  $d_4^{20}$  1.0510,  $n_D^{20}$  1.5312.

Инициаторы радикальной полимеризации (ДАК, ПБ, ПТБ) были очищены перекристаллизацией из растворов в метаноле или хлороформе.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полимеризацию АЦ осуществляли в растворах бензола или толуола в присутствии инициаторов ДАК и ПБ при 60-80 °С и ПТБ при 120 °С. Для получения линейных полимеров конверсию ограничивали 14-16%. Полимеры очищали трехкратным пересаживанием в спирты. После высушива-

ния они имели характеристики: Т.пл. 160-163 °С и 182-186 °С,  $[\eta]$  в бензоле при 25 °С 0.2-0.4 дл/г. Для полимера, полученного при 80 °С, найдено: С 77.02, 77.13; Н 6.80, 6.73.

Для  $C_{12}H_{12}O_2$  вычислено: С 76.56, Н 6.44.

Определение остаточной ненасыщенности химическими методами проводили бромированием полимера бромид-броматным методом, определяя общее содержание двойных связей, а количество аллильных групп – по методике [7].

В интервале температур 60-80°C содержание общей ненасыщенности составляло ~50%, а аллильных связей – 40-43%.

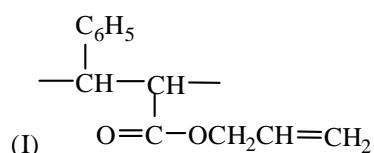
Полимеры, полученные при 120°C, имели общую ненасыщенность ~43%, а аллильных групп – ~33%. Количественное определение двойных связей проводили также методом ИК-спектроскопии по полосам деформационных колебаний  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -групп (930  $\text{cm}^{-1}$ ) и валентных колебаний коричневых  $\text{C}=\text{C}$  связей (1630  $\text{cm}^{-1}$ ). Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Определение ненасыщенности поли-АЦ

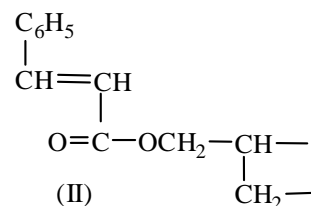
Соединение	Т, °С	Общая ненасыщенность, %	Найдено связей, %			
			Аллильных		Коричневых	
			Бромированием	По ИК-спектрам	Бромированием	По ИК-спектрам
АЦ	–	100.0	49.5	50.0	50.5	50
Поли-АЦ	60-80	49-50	42	40	7-8	10
	120	43	33	33.5	10	9.5

Из данных таблицы видно, что линейные полимеры существенно различаются по структуре в зависимости от температуры полимеризации.

Количественное определение содержания аллильных двойных связей по полосе поглощения 930  $\text{cm}^{-1}$  показало, что линейный полимер состоит, в основном из звеньев (I), т.е. полимеризация осуществляется по коричневым двойным связям и



I >> II

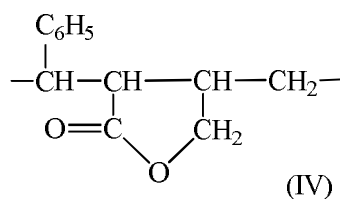
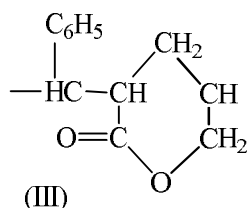


только 7-10% аллильных двойных связей участвует в полимеризации. Так как суммарная ненасыщенность составляла ~50%, то каждое мономерное звено в полимерной цепи содержит одну двойную связь.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что линейный полимер (температура полимеризации 60-80°C) состоит из звеньев (I) и (II).

В ИК-спектре полимера, синтезированного при 120°C, обнаружена полоса поглощения 1770  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в пятичленном лактоне, появление которого возможно при циклополимеризации с образованием структур (III) и (IV):

тнм колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в пятичленном лактоне, появление которого возможно при циклополимеризации с образованием структур (III) и (IV):



Следовательно, 7% коричных С=C связей включаются в образование циклических звеньев.

На основании полученных резуль-

татов можно заключить, что коричные двойные связи при полимеризации АЦ более реакционноспособны, чем аллильные.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Творогов Н.Н. Кинетический анализ радикально-цепной реакции с двумя активными центрами. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. А. № 6. С. 950-962.
2. Воробьева А.И., Онина С.А., Мусина И.Д. и др. Сополимеризация N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с винил-2-гидроксиэтилсульфидом и виниловым эфиром этиленгликоля. // Высокомолек. соед. 2004. Б. Т. 46. № 2. С. 364-368.
3. Tüzün N.S., Aviente V.C., Avci D.E. Diállilamonyum monomerlerini siklopolimerizasyon tepkimelerinin hesapsal yöntemlerle incelenmesi. / XV Ulusal kimya kongresi. İstanbul. 2001. FK-S. 42.
4. Butler G.B. Studies in cyclopolymerization. // J. Polym. Sci. A. 1970. V. 8. N 2. P. 545-561.
5. Butler G.B. Cyclopolymerization and cycloco-polymerization. // Accounts Chem. Rev. 1982. V. 15. N 11. P. 370-378.
6. Боков Ю.С. Фото-, электро- и рентгенорезисты. Москва: Радио и связь. 1982. С.34.
7. Гиндин Л., Медведев С., Флешлер Е. Исследование полимеризации аллил-акрилата. // Журнал общей химии. 1949. Т. 19. № 11. С. 1696-1699.

#### *TRANS-DARÇIN TURŞUSUNUN ALLİL EFİRİNİN RADİKAL POLİMERLƏŞMƏSİ*

*L.V.Medyakova, E.A.İbadov, A.C.Abbasova*

*Trans-darçin turşusunun allil efirinin benzolda radikal polimerləşməsi 60-80°C və 120°C temperaturda və aşağı konversiyalarda aparılıb və tədqiq edilib. Müəyyən edilib ki, sintez olunmuş sopolimerlər xətti quruluşa və polimerləşmə temperaturundan asılı olaraq müxtəlif mikrostruktura malikdirlər. Belə nəticəyə gəlinib ki, allil ikiqat rabitəsinə nisbətən darçin C=C rabitəsi daha çox reaksiyaqabiliyyətlidir.*

*Açar sözlər: allil spirti, darçin turşusu, radikal polimerləşmə*

#### *RADICAL POLYMERIZATION OF ALLYL ETHER OF TRANS-CINNAMIC ACID*

*L.V.Medyakova, E.A.Ibadov, A.Ch.Abbasova*

*The radical polymerization of allyl ether of trans-cinnamic acid in benzene at temperature 60-80°C and 120°C at low conversions has been carried out. It has been established that the synthesized copolymers of linear structure depending on polymerization temperature have various microstructure. A conclusion about high reactivity of cinnamic C=C bond in comparison with allyl one has been made.*

*Keywords: radical polymerization, allylcinnamate, cyclization*

*Поступила в редакцию 14.02.2012.*