

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XVII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛ-4'-АЛКОКСИДИФЕНИЛМЕТАНОВ

Г. М. ПОГОСЯН, А. Т. МКРТЧЯН, Л. М. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

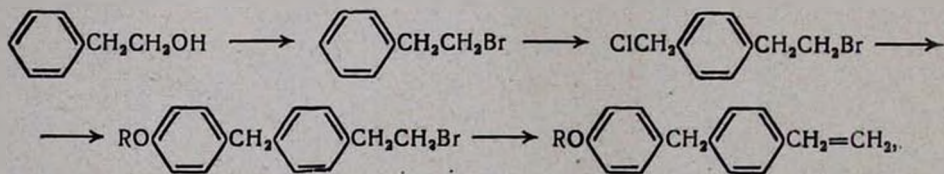
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 1 VIII 1969

Синтезирован и охарактеризован ряд 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Изучена их радикальная полимеризация; показано, что с удлинением углеводородного остатка алкокси группы повышается скорость полимеризации мономеров. Определены характеристическая вязкость и температура стеклования полученных полимеров.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 3.

До настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о получении и полимеризации алкоксисбензильных производных стирола. Из этого ряда описан лишь 4-бензилстирол, который под действием ультрафиолетовых лучей образует полимер с температурой размягчения 105—110° [1]. Продолжая изучение влияния различных заместителей на способность к полимеризации ядернозамещенных стиролов и свойства полимеров, в настоящей работе исследованы синтез и полимеризация некоторых 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Синтез мономеров осуществляли по следующей схеме:



где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁.

Хлорметилированием β-фенилэтилбромидом, приготовленного действием 40%-ной бромистоводородной кислоты на β-фенилэтиловый спирт, получен 4-β-бромэтилбензилхлорид, который при взаимодействии с алкоксисбензолами в присутствии каталитических количеств треххлористого железа образует соответствующие 4-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны. Дегидробромированием полученных 4-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметанов с помощью спиртового раствора едкого кали синтезированы 4-винил-4'-алкоксидифенилметаны.

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в одинаковых условиях— в массе при 80° в присутствии 0,5 мол. % динитрила азо-

изомасляной кислоты (рис. 1). Для сравнения способности к полимеризации и свойств полученных полимеров в тех же условиях изучена полимеризация 4-бензилстирола. Как видно из полученных данных, наибольший выход и наивысшее значение характеристической вязкости $[\eta]$ и температуры стеклования (T_g) имеет поли-4-бензилстирол; вопреки ожиданию, в ряду алкоксизамещенных бензилстиролов по мере увеличения длины цепи алкоксильной группы повышается их способность к полимеризации. Аналогичная закономерность имеет место и при полимеризации алкоксипроизводных 4-бензилстирола в растворе; 4-винил-4'-амилоксидифенилметан в растворе толуола полимеризуется значительно быстрее по сравнению с его метоксианалогом (рис. 1б). Таким

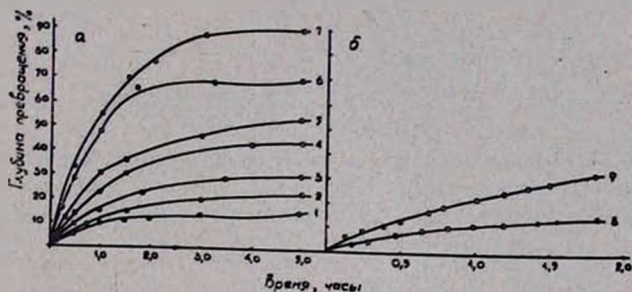


Рис. 1. а) Зависимость глубины превращения 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов от продолжительности реакции в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°. 1 — 4-винил-4'-метоксидифенилметан; 2 — 4-винил-4'-изобутоксидифенилметан; 3 — 4-винил-4'-этоксидифенилметан; 4 — 4-винил-4'-пропоксидифенилметан; 5 — 4-винил-4'-бутоксидифенилметан; 6 — 4-винил-4'-амилоксидифенилметан; 7 — 4-бензилстирол.

б) Зависимость глубины превращения в толуоле dilatометрическим методом при 80°, концентрация мономера 1 моль/л; концентрация ДАК $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 8 — 4-винил-4'-метоксидифенилметан; 9 — 4-винил-4'-амилоксидифенилметан.

образом, в ряду изученных 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов по реакционной способности наблюдается аномальный порядок: $C_6H_{11}O > C_4H_9O > C_3H_7O > C_2H_5O > CH_3O$; способность к полимеризации тем больше, чем сильнее стерические препятствия алкоксильных групп мономеров. Аномальное поведение 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов объясняется, по-видимому, внутримолекулярным взаимодействием заместителей фенильных групп мономера, что приводит к искажению углов плоскостей между ароматическими кольцами [2]. Вполне вероятно, что с утяжелением алкоксильных остатков из-за повышения пространственного эффекта угол между фенильными кольцами увеличивается и тем самым доступность винильной группы для атаки растет.

При изучении термомеханических свойств (рис. 2) и вязкостей полученных полимеров найдено, что увеличение углеводородного остатка

алкокси группы приводит к понижению T_c и $[\eta]$ поли-4-винил-4'-алкоксидифенилметанов. Таким образом, введение алкоксильной группы в пара-положение поли-4-бензилстирола уменьшает как T_c , так и $[\eta]$ его алкоксипроизводных.

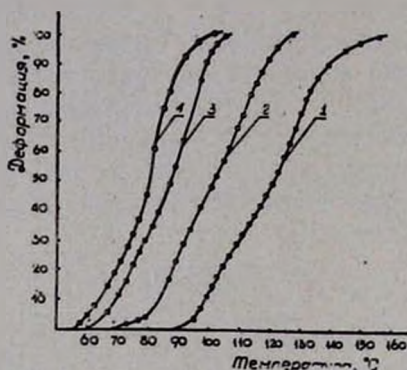


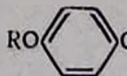
Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов: 1 — 4-бензилстирол; 2 — 4-винил-4'-метоксидифенилметан; 3 — 4-винил-4'-этоксидифенилметан; 4 — 4-винил-4'-бутоксидифенилметан.

Очищенные образцы полученных полимеров, за исключением полимеров 4-винил-4'-пропокси- и 4-винил-4'-амилоксидифенилметанов, представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в низших спиртах и петролейном эфире.

Экспериментальная часть

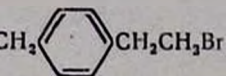
4-(β-Бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны. 23,4 г (0,1 моля) 4-β-бромэтилбензилхлорида, 0,5 моля соответствующего алкоксибензола и 0,06 г хлорного железа, растворенного в 0,6 мл сухого нитробензола перемешивали на масляной бане при 110° в течение 1 часа; при этом наблюдалось бурное выделение хлористого водорода. Затем содержимое колбы охлаждали и экстрагировали петролейным эфиром. Экстракт промывали 12,5%-ной соляной кислотой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой, сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получены соответствующие 4-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметаны, выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа которых приведены в таблице 1.

4-Винил-4'-алкоксидифенилметаны. К перемешиваемой смеси 0,1 моля 4-(β-бромэтил)-4'-алкоксидифенилметана в 100 мл метанола и 50 мг 4-трет-бутилпирокатехина по каплям добавляли раствор 6,7 г (0,12 моля) едкого кали в 50 мл метанола. Реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 1 часа, удаляли метанол, выпавшую соль растворяли в небольшом количестве воды, продукт экстрагировали

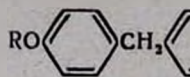


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}
CH ₃	73,2	189—91/3	C ₁₆ H ₁₇ BrO	1,5892
C ₂ H ₅	71,7	182—84/1	C ₁₇ H ₁₉ BrO	1,5818
C ₃ H ₇	69,1	187—90/1	C ₁₈ H ₂₁ BrO	1,5730
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	74,2	176—78/1	C ₁₈ H ₂₁ BrO	1,5855
C ₄ H ₉	66,3	193—95/1	C ₁₉ H ₂₃ BrO	1,5691
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	70,0	190—92/1	C ₁₉ H ₂₃ BrO	1,5770
C ₅ H ₁₁	69,1	208—10/2	C ₂₀ H ₂₅ BrO	1,5648
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	73,1	192—93/1	C ₂₀ H ₂₅ BrO	1,5625

Таблица 1

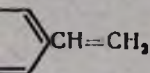


d_4^{20}	MR _D		А н а л и з, %					
	найде- но	вычис- лено	С		Н		Br	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,2689	81,08	78,30	63,46	62,96	5,81	5,56	25,40	26,18
1,2329	86,38	82,91	64,55	63,95	5,98	5,90	25,02	25,03
1,2047	91,15	87,53	64,99	64,87	6,00	6,35	24,29	23,97
1,2193	91,66	87,53	65,25	64,87	6,02	6,35	23,90	23,97
1,1905	93,35	92,15	66,01	65,70	6,57	6,67	23,48	23,01
1,2314	93,46	92,15	65,95	65,70	6,43	6,67	24,00	23,01
1,1729	100,35	96,77	66,93	66,48	6,85	6,97	22,40	22,11
1,1721	100,04	96,77	66,35	66,48	6,87	6,97	22,39	22,11



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}
CH ₃	65,0	148—50/1	C ₁₈ H ₁₆ O	1,5903
C ₂ H ₅	68,0	151—53/1	C ₁₇ H ₁₈ O	1,5829
C ₃ H ₇	63,5	158—60/1	C ₁₈ H ₂₀ O	1,5757
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	64,2	163—65/1	C ₁₈ H ₂₀ O	1,5812
C ₄ H ₉	70,0	156—57/6	C ₁₉ H ₂₂ O	1,5690
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	64,5	158—59/1	C ₁₉ H ₂₂ O	1,5750
C ₅ H ₁₁	63,7	179—81/1	C ₂₀ H ₂₄ O	1,5650
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	67,1	172—74/1	C ₂₀ H ₂₄ O	1,5617

Таблица 2



d_4^{20}	$M R_D$		А н а л и з, %			
	найде- но	вычис- лено	С		Н	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
1,0613	71,67	70,06	85,60	85,67	7,46	7,23
1,0538	75,49	75,68	85,40	85,64	7,69	7,74
1,0334	80,77	79,30	85,52	85,67	8,25	7,98
1,0557	79,68	79,30	85,30	85,67	7,52	7,98
1,0165	85,85	83,92	85,34	85,63	7,92	8,32
1,0292	85,44	83,92	95,59	85,63	8,35	8,32
1,0124	90,21	88,53	85,49	85,66	8,60	8,62
1,0050	90,44	88,53	85,42	85,66	9,16	8,62

эфиром и сушили сульфатом натрия. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получены соответствующие 4-винил-4'-алкоксидифенилметаны, выходы, физико-химические константы и данные элементарного анализа которых приведены в таблице 2.

Полимеризация. Свежеперегнанные мономеры полимеризовали в массе в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения в ампулу соответствующего мономера и инициатора ее перед запаиванием охлаждали смесью льда и соли, продували азотом и откачивали в вакууме. Продувание азотом и откачивание повторяли несколько раз. Запаивание ампулы нагревали в термостате при выбранной температуре.

Образовавшиеся полимеры осаждали из бензольных растворов метиловым спиртом. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса. Характеристические вязкости полученных полимеров определяли вискозиметром Оствальда при 20° для растворов полимеров в толуоле (табл. 3).

Таблица 3

Полимеризация 4-винил-4'-алкоксидифенилметанов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80° (продолжительность полимеризации 15 час)

М о н о м е р	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г	T_c полимера, $^\circ\text{C}$
4-Бензилстирол	92,8	0,91	93
4-Винил-4'-метоксидифенилметан	32,1	0,31	80
4-Винил-4'-этоксидифенилметан	41,9	0,16	66
4-Винил-4'-пропоксидифенилметан	44,6	0,09	каучукоподобный
4-Винил-4'-бутоксидифенилметан	57,5	0,09	61
4-Винил-4'-амилэксидифенилметан	71,8	0,10	каучукоподобный

Определение температуры стеклования полученных полимеров проводили в приборе, сконструированном Цетлиным с сотрудниками [3]. Термомеханические кривые, показывающие деформацию образца полимера в зависимости от температуры, сняты при нагрузке $0,34 \text{ кг/см}^2$. Температуру стеклования определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс.

ՄՏԻՐՈՒԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XVII. 4-ՎԻՆԻԼ-4'-ԱԼԿՕՔՍԻԴԻՓԵՆԻԼՄԵՏԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

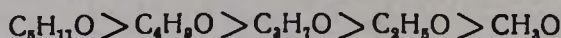
Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Լ. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Նպատակ ունենալով հետազոտել մի շարք 4-ալկօքսիբենզիլ տեղակալված ստիրոլների պոլիմերանալու ընդունակությունը, իրականացրել ենք 4-վինիլ-

-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների սինթեզ, ուսումնասիրել պոլիմերացման ռեակցիայի որոշ օրինաչափություններ և ստացված պոլիմերների մի քանի հատկությունները: 4-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների սինթեզը 64—70% ելքով իրականացվել է հետևյալ կերպ՝ β-ֆենիլէթանոլ → β-ֆենիլէթիլբրոմիդ → 4-β-բրոմէթիլբենզիլբրոմիդ → 4-β-բրոմէթիլ-4'-ալկոկսիդիֆենիլմեթան → 4-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթան:

Ստացված մոնոմերների պոլիմերացումն ուսումնասիրվել է զանգվածում և լուծույթում, ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ և ցույց է տրվել, որ 4-վինիլ-4'-ալկոքսիդիֆենիլմեթանների ալկոքսի խմբի մեծացմանը զուգընթաց մեծանում են պոլիմերվելու արագությունը և ըստ ռեակցիոնունակության նվազման նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝



Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները և ապակեցման ջերմաստիճանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. S. Marvel, D. W. Hein, J. Am. Chem. Soc., 70, 1895 (1948).
2. P. Bothorel, Ann. chim. [13], 4, 669 (1959).
3. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).