

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXVIII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 4-АМИНОМЕТИЛСТИРОЛОВ И ИХ СОЛЕЙ

А. Т. МКРТЧЯН, Г. А. ЖАМКОЧЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

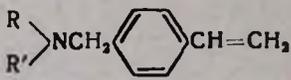
Поступило 26 X 1973

Изучена радикальная полимеризация некоторых 4-аминометилстиролов и их солей. Кинетические исследования показали, что с увеличением длины алкильных заместителей у азота наблюдается понижение скорости полимеризации и характеристической вязкости полимеров. Изучены термомеханические свойства полученных полимеров.

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

Изучена полимеризация 4-аминометилстиролов и их солей, полученных по [1]. Полимеризация проводилась в массе в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80°. Условия полимеризации и некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 1,

Таблица 1
 Полимеризация 4-аминометилстиролов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80°;
 продолжительность полимеризации $t=15$ час

		Выход полимера, %	[η] полимера, дл/г	T_c полимера, °С	[η] гидроклоридов полимеров, дл/г
R	R ₁				
CH ₃	CH ₃	82,4	1,09	Каучукоподобный	0,27
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	77,3	0,90	121	0,14
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	61,3	0,29	Каучукоподобный	—
HOCH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	86,6	0,08	.	0,42
(CH ₂) ₅		76,5	1,30	124,5	0,28
O(CH ₂) ₄		88,1	1,16	167	0,56

из которой видно, что утяжеление алифатических остатков приводит к уменьшению значений характеристической вязкости [η] полимеров. На рис. 1 изображена кинетика полимеризации мономеров в массе. Из сопоставления кинетических кривых видно, что 4-диалкиламинометилстиролы по скорости полимеризации образуют ряд: $N(CH_3)_2 > N(C_2H_5)_2 > N(C_4H_9)_2$. Следует отметить, что при полимеризации диалкиламино-

метилстиролов в массе образуются исключительно растворимые полимеры. На рис. 2 представлены термомеханические кривые полимеров 4-аминометилстиролов. Из него видно, что полимер 4-N-морфолилметилстирола имеет наибольшее значение температуры стеклования (T_g), что можно объяснить, по-видимому, возможностью образования водородных связей.

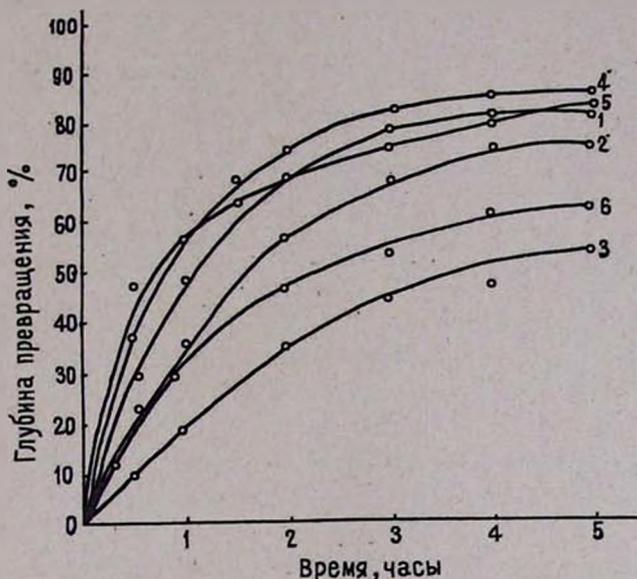


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации 4-аминометилстиролов от продолжительности реакции; в массе, инициатор — ДАК 0,5 мол. % (от мономера), температура — 80°. 1 — 4-Диметиламинометилстирол; 2 — 4-диэтиламинометилстирол; 3 — 4-дибутиламинометилстирол; 4 — 4-N-морфолилметилстирол; 5 — 4-N-бутил-N-(β -оксиэтил)аминометилстирол; 6 — 4-N-пиперидилметилстирол.

Полимеризация гидрохлоридов и оксалатов 4-аминометилстиролов проводилась в воде и спирте в присутствии 1 мол. % ДАК при 80° (табл. 2). Из таблицы видно, что соли аминометилстиролов полимеризуются быстрее аминометилстиролов. На двух примерах (оксалат 4-дибутиламинометилстирола и гидрохлорид 4-N-пиперидилметилстирола) показано, что скорость полимеризации в воде значительно выше, чем в спирте. Как и следовало ожидать, увеличение концентрации инициатора приводит к повышению скорости полимеризации.

С целью изучения влияния характера инициирования указанные соли были подвергнуты полимеризации в присутствии 1 мол. % ДАК, персульфата калия и перекиси бензоила при 60° в 33% водных растворах в течение 1 часа; установлен следующий ряд иницирующей способности: ДАК > персульфат калия > ПБ.

Определение характеристических вязкостей $[\eta]$ проводилось в вискозиметре Оствальда при 20°; для растворов полимеров 4-аминометил-

Таблица 2

Полимеризация гидрохлоридов и оксалатов 4-аминометилстиролов
в присутствии 1 мол. % ДАК при 80°: $t' = 0,5$ час

$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ NCH_2 \\ \diagup \\ R' \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH=CH_2$		Раствори- тель	Выход полимера, %		
			концентрация мономера, %		
R	R ₁		10	33	50
Оксалат CH ₃	CH ₃	Вода	91,0	—	97,8
Гидрохлорид C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Вода	72,2	75,2 61,3*	79,0
Оксалат C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Вода	49,5	83,5	—
		Спирт	—	74,2	—
Оксалат HOCH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	Вода	86,0	—	91,5
Гидрохлорид (CH ₃) ₃		Вода	84,6	90,0 72,3*	95,2
		Спирт	—	71,5	—
Оксалат O(CH ₂) ₄		Вода	82,9	90,6	96,7

* Инициатор 0,5 мол. %.

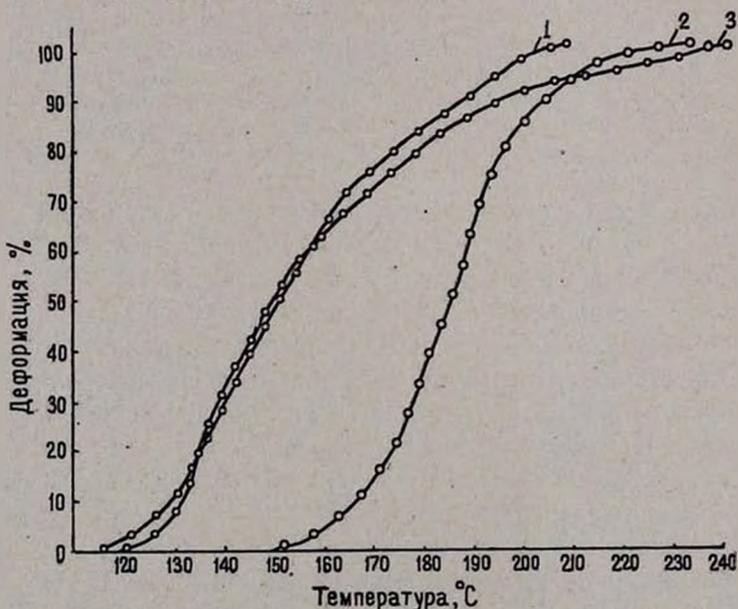


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 4-аминометилстиролов. 1 — 4-N-Пиперидилметилстирол, 2 — 4-N-морфолилметилстирол; 3 — 4-диэтиламинометилстирол.

стиролов в толуоле, а для гидрохлоридов—в подкисленном водном растворе. Термомеханические свойства очищенных образцов полимеров 4-аминометилстиролов изучались на приборе Цетлина с сотр. [2].

Полимеры 4-аминометилстиролов представляют собой белые порошки, растворяющиеся в хлорсодержащих и ароматических углеводородах и не растворяющиеся в петролейном эфире и низших спиртах. Полимеры гидрохлоридов и оксалатов 4-аминометилстиролов растворяются в воде и спирте.

ՍՏԻՐՈՒԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXVIII. ՄԻ ՔԱՆԻ 4-ԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՂԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Ա. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Նպատակ ունենալով հետազոտել 4-ամինոմեթիլստիրոլների պոլիմերացման ընդունակությունը, ինչպես նաև ստանալ անիոնափոխանակիչ խեժեր, իրականացրել ենք մի քանի 4-ամինոմեթիլստիրոլների և նրանց աղերի ուղիկալային պոլիմերացումը, որը տարվել է մասսայում 0,5 մոլ. % ազոդոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ 80°-ում: Ցույց է տրվել, որ ազոտի մոտ ալկիլ տեղակալիչների մեծացմամբ մոնոմերների պոլիմերացման արագությունը և բնութագրական մածուցիկությունը նվազում է: Հաստատվել է, որ նշված պայմաններում ամինոմեթիլստիրոլների աղերը ավելի արագ են պոլիմերվում, քան ամինոմեթիլստիրոլները:

POLYMERIZATION OF SOME 4-AMINOMETHYLSTYRENES AND THEIR DERIVATIVES

A. T. MKRTCHIAN, G. H. ZHAMKOCHIAN and G. M. POGHOSSIAN

The polymerization of some 4-aminomethylstyrenes has been carried out and the thermomechanical properties and the characteristic viscosities of the polymers obtained thereof have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погоссян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мицоян, Арм. хим. ж., 24, 451 (1971).
2. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).