

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXXI. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ
 2-АМИНОМЕТИЛСТИРОЛОВ И ИХ ГИДРОХЛОРИДОВ

Г. М. ПОГОСЯН и А. Т. МКРТЧЯН

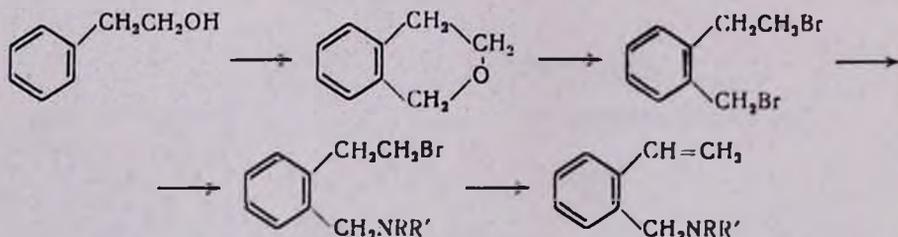
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 XII 1973

Изучена радикальная полимеризация ряда 2-аминометилстиролов в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) при 80°. Установлено, что увеличение длины алкильных заместителей у азота приводит к понижению как скорости полимеризации, так и температуры стеклования.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 5.

В продолжение исследований по синтезу [1] и полимеризации 4-аминометилстиролов в настоящей работе изучены изомерные им 2-аминометилстиролы и их гидрохлориды. Синтез указанных мономеров осуществляется, исходя из β-фенилэтанола, по схеме:



Изохроман получался хлорметилированием β-фенилэтанола с последующей циклизацией образующегося при этом хлорметил-β-фенилэтилового эфира [2] и с помощью 40% раствора бромистого водорода в уксусной кислоте превращался в 2-β-бромэтилбензилбромид [3]. Аминирование последнего проводилось с помощью избытка диметил-, диэтил-, дибутиламинов, а также пиперидина и морфолина в растворе сухого бензола. Так как образующиеся β-бромэтил-2-аминометилбензолы весьма склонны к солеобразованию, они без очистки вводились в реакцию дегидробромирования под действием метанольного раствора едкого кали при 70°.

Строение полученных 2-аминометилстиролов подтверждено методом ИК спектроскопии, а некоторые физико-химические свойства их приведены в табл. 1.

Таблица 1

2-Аминометилстиролы

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %						Гидрохлориды, т. пл., °С
						С		Н		N		
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH ₃	CH ₃	52,8	64—65/3	1,5381	0,9547	81,43	81,95	9,11	9,36	8,82	8,68	158—159
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	53,4	87—89/2	1,5237	0,9276	82,29	82,47	10,18	10,11	7,60	7,39	156—158
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	53,6	108—109/1,5	1,5078	0,9106	82,96	83,20	11,12	11,09	5,90	5,71	оксалат 98—99
(CH ₃) ₂		55,3	109—110/3	1,5482	0,9708	83,51	83,40	9,52	9,40	7,13	6,95	197—198
O(CH ₂) ₄		56,7	111—113/4	1,5495	1,0413	76,63	76,81	8,50	8,43	6,61	6,89	208—209

Полимеризация мономеров проводилась в массе при 80° в присутствии ДАК. В табл. 2 приведены результаты блочной полимеризации 2-аминометилстиролов и некоторые свойства полученных полимеров. Для оценки способности синтезированных мономеров к полимеризации исследована зависимость выхода полимера от продолжительности процесса при 80° в присутствии 0,5 мол. % ДАК. Как видно из рис. 1, в изученных условиях максимальная глубина полимеризации 2-диалкиламинометилстиролов, в зависимости от величины *n*-алкильной группы, составляет 8—51%, причем по скорости полимеризации мономеры образуют следующий ряд: N(CH₃)₂ > N(C₂H₅)₂ > N(C₄H₉)₂.

Таблица 2

Полимеризация 2-аминометилстиролов в присутствии 0,5 мол. % ДАК при 80° в течение 15 час.

Мономер	Выход полимера, %	[η] полимера, дЛ/г	T _c полимера, °С
2-Диметиламинометилстирол	67,9	0,13	127
2-Диэтиламинометилстирол	57,2	0,10	124
2-Дибутиламинометилстирол	50,0	0,08	Каучуко-подобный
2-N-Пиперидилметилстирол	81,6	0,33	162
2-N-Морфолилметилстирол	75,5	0,54	183

Изучение термомеханических свойств полимеров показало (см. рис. 2 и табл. 2), что с увеличением длины углеводородного остатка температура стеклования (T_c) понижается. Наибольшее значение T_c имеет полимер 2-N-морфолилметилстирола. Аналогичное явление наблюдалось также при изучении термомеханических свойств полимеров 4-аминометилстиролов.

Полимеризация гидрохлоридов 2-аминометилстиролов проводилась в водном растворе в присутствии ДАК при 80°. Условия полимеризации

и некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 3. На примере гидрохлорида 2-N-морфолилметилстирола (табл. 4) показано, что увеличение концентрации мономера приводит к повышению скорости полимеризации.

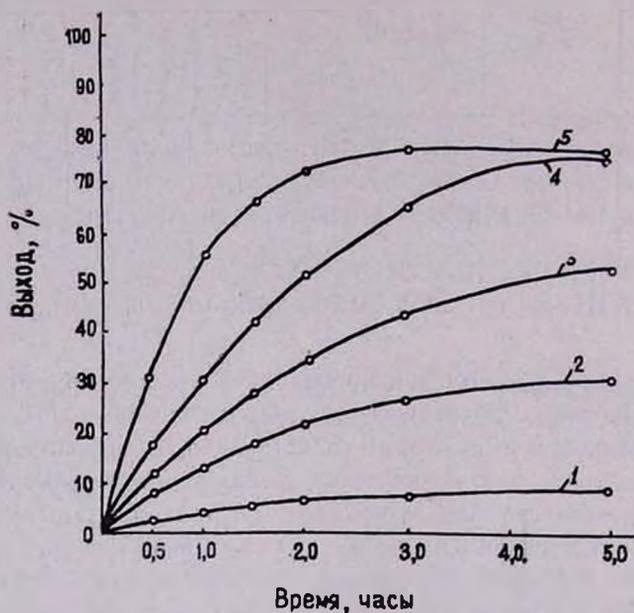


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации 2-аминометилстиролов от продолжительности реакции; в массе, инициатор — ДАК 0,5 мол. % (от мономера), температура — 80°. 1 — 2-дибутиламинометилстирол, 2 — 2-диэтиламинометилстирол, 3 — 2-диметиламинометилстирол, 4 — 2-N-пиперидилметилстирол, 5 — 2-N-морфолилметилстирол.

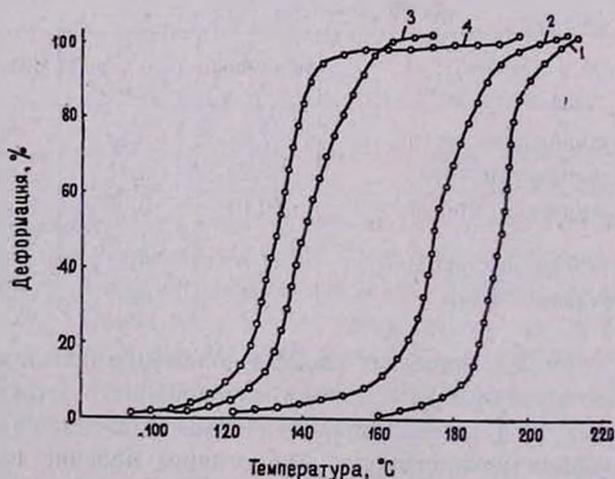


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 2-аминометилстиролов. 1 — 2-N-Морфолилметилстирол, 2 — 2-N-пиперидилметилстирол, 3 — 2-диметиламинометилстирол, 4 — 2-диэтиламинометилстирол.

С целью изучения влияния характера инициирования указанная соль полимеризовалась в присутствии 1 мол. % ДАК, персульфата калия или перекиси бензоила при 80° в 33% водном растворе 2,5 часа; при этом установлен следующий ряд иницирующей способности: ДАК > персульфат калия > ПБ.

Таблица 3
Полимеризация гидрохлоридов 2-аминометилстиролов в присутствии 1 мол. % (от мономера) ДАК в 33% водном растворе при 80° в течение 2,5 час

Мономер	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл./г	Т. разм. полимера, °С
2-Диметиламинометилстирол	46,5	0,11	290—310
2-Диэтиламинометилстирол	37,7	0,10	230—245
2-Дибутиламинометилстирол	19,3	0,06	200—215
2-N-Пиперидилметилстирол	71,4	0,12	225—240
2-N-Морфолилметилстирол	77,8	0,22	195—210

Таблица 4
Полимеризация гидрохлорида 2-N-морфолилметилстирола в различных концентрациях мономера в водном растворе в присутствии 1 мол. % ДАК при 80°

Концентрация мономера, %	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Время реакции, часы	Выход полимера, %	Время реакции, часы	Выход полимера, %
10	0,5	12,4	2,5	50,0	2,5	19,5*
33	0,5	24,0	2,5	77,8	2,5	36,4*
50	0,5	31,0	2,5	86,5	2,5	49,5*

* В присутствии 0,5 мол. % ДАК.

Полимеры 2-аминометилстиролов представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в петролейном эфире и низших спиртах. Полимеры гидрохлоридов 2-аминометилстиролов растворяются в воде и спирте.

Экспериментальная часть

2-Аминометилстиролы. Смесь 27,8 г (0,1 моля) 2-β-бромэтилбензилбромид в 15 мл сухого бензола (толуола) и 0,1 моля соответствующего амина нагревалась с обратным холодильником при 60—70° 3—5 час. В случае диметил- и диэтиламинов реакция проводилась в запаянной ампуле. Выпавший осадок гидробромид амина отфильтровывался, промывался сухим эфиром, растворялся в 100 мл метанола, содержащего 0,1 г гидрохинона, подщелачивался раствором 14 г (0,25 моля) едкого кали в 50 мл метанола и нагревался на водяной бане при 70° 3 часа. Метанол

отгонялся при работающей мешалке, остаток обрабатывался водой, тщательно экстрагировался эфиром, сушился сульфатом магния. После удаления растворителя продукт перегонялся в вакууме.

Физико-химические константы, выходы и данные элементного анализа полученных 2-аминометилстиролов и их гидрохлоридов приведены в табл. 1.

Полимеризация. Полимеризация мономеров проводилась в массе или в растворе ампульным методом [4]. Полимеры очищались 2-кратным осаждением из бензольных растворов метиловым спиртом, отфильтровывались и после повторного осаждения сушились при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса.

Температуры стеклования полученных полимеров определялись на приборе, сконструированном Цетлиным с сотр. [5], экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс (табл. 2, рис. 2). При определении T_c прилагаемая нагрузка была равной $0,34 \text{ кг/см}^2$.

Измерение характеристической вязкости проводилось в вискозиметре Оствальда при 20° , для растворов полимеров 2-аминометилстиролов— в толуоле, а для гидрохлоридов полимеров— в подкисленном водном растворе.

ՄՏԻՐՈՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXXI. ՄԻ ՔԱՆԻ 2-ԱՄԻՆՄԵԹԻԼՄՏԻՐՈՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԻԿՐՈՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ա. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Մինիթեզվել և քնութագրվել է մի շարք 2-ամինամեթիլստիրոլներ և ուսումնասիրվել է նրանց ռադիկալային պոլիմերիզացիան ազոիզոպրոպիոնի և փինիտրիլի ներկայությամբ 80° -ում: Կինետիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ազոտի մոտ ալկիլ տեղակալիչի մեծացումը բերում է րստացված մոնոմերների պոլիմերացման արագության նվազեցման:

Պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանի որոշման նպատակով ուսումնասիրված է նրանց թերմոմեխանիկական հատկությունները և ցույց է տրված, որ նրանց պոլիմերների շարքում ածխաջրածնային մնացորդի շղթայի մեծացմամբ սուպակեցման ջերմաստիճանը նվազում է:

STYRENES DERIVATIVES

XXXI. SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME 2-AMINOMETHYL STYRENES AND THEIR HYDROCHLORIDES

G. M. POGHOSSIAN and A. T. MKRTCHIAN

2-Aminomethylstyrenes have been synthesised and their polymerization in the presence of dinitrile azobutiric acid have been studied.

It showed the rate of polymerization decreases by increasing the length of alkyl substituents of nitrogen. The thermomechanical properties have been studied and it has been shown that the glass temperature of the polymers decreases as the length of hydrocarbon residue is increased.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, А. Т. Мкртчян, С. Г. Мицоян, Арм. хим. ж., 24, 451 (1971).
2. A. Rieche, E. Schmitz, Chem. Ber., 89, 1259 (1956).
3. F. Cologe, P. Boisdé, Bull. Soc. chim. France, 1956, 1337.
4. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян, С. Г. Мицоян, Высокомолекулярное соединение, Б12, 142 (1970).
5. Б. Л. Цетлин, В. Н. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Завод. лаб., 22, 352 (1956).