

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

1959

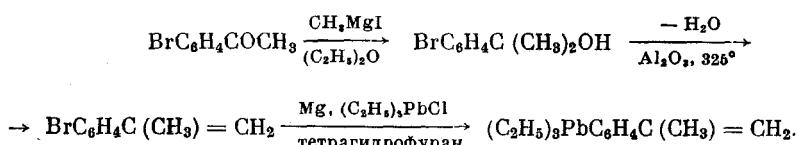
№ 7

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-ТРИЭТИЛПЛЮМБИЛ-
 α -МЕТИЛСТИРОЛА*B. V. Коршак, A. M. Полякова, E. C. Тамбовцева*

Ранее [1] нами исследовалась полимеризация *n*-триэтилстанил- α -метилстирола под давлением в присутствии различных инициаторов радикального типа. Было установлено, что наилучшие результаты достигаются в случае применения в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (АДН). В этих условиях получен полимер с $[\eta]$, равной 0,766 (в толуоле при 20°).

В настоящем сообщении описываются синтез и полимеризация *n*-триэтилплюмбил- α -метилстирола.

Синтез осуществлен по схеме:



Полимеризацию полученного *n*-триэтилплюмбил- α -метилстирола проводили под давлением 6000 атм в присутствии АДН. В результате полимеризации получен бесцветный твердый продукт с $[\eta]=0,46$. Термомеханические свойства полимера представлены на рис. 1,а. Для сравнения приведена термомеханическая кривая для полимера *n*-триэтилстанил- α -метилстирола, полученного в аналогичных условиях (рис. 1,б).

Экспериментальная часть

Синтез *n*-бром- α -метилстирола из *n*-бромацетофенона был описан ранее [1].

Триэтилхлорсвинец был приготовлен по методу Калингерта [2] и применялся свежеполученным после перекристаллизации из эфира.

n-Триэтилплюмбил- α -метилстирол. 1,22 г (0,05 г атома) магния в виде тонкой свеженарезанной стружки загружали в четырехгорлую колбу и заливали 15 мл тщательно высущенного тетрагидрофурана. Добавляли несколько капель (не более 0,3 г) йодистого метила и постепенно из капельной воронки приливали раствор 9,85 г (0,05 моля) *n*-бром- α -метилстирола в 15 мл тетрагидрофурана; температура реакционной смеси достигала 50–60°. Для завершения реакции смесь нагревали до кипения в течение часа, после чего в токе сухого азота при 50° постепенно приливали раствор 10,5 г (0,03 моля) хлористого триэтилсвинца в 25 мл тетрагидрофурана; по окончании приливания раствора смесь нагревали до кипения в течение 4 час. Реакционную смесь гидролизовали раствором хлористого аммония при охлаждении льдом, органический слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром. Объединенный экстракт сушили сернокислым натрием, после чего эфир и тетрагидрофуран отгоняли в вакууме. Оставшееся масло разбавляли небольшим количеством

сухого эфира и охлаждали сухим льдом. Выпавший осадок удаляли фильтрованием и вымораживание повторяли дважды. Остаток фракционировали в вакууме при 3 мм. После трехкратной перегонки выделен мономер в виде бесцветной жидкости с температурой кипения 148—149°/3 мм, выход 30% теоретического, d_4^{20} 1,527; n_D^{20} 1,5796; MR_D , найд 89,64; MR_D , выч 90,00¹.

Найдено %: С 43,98; 43,95; Н 5,96; 5,89; Pb 49,77; 50,08
 $C_{15}H_{24}Pb$. Вычислено %: С 43,77; Н 5,88; Pb 50,35

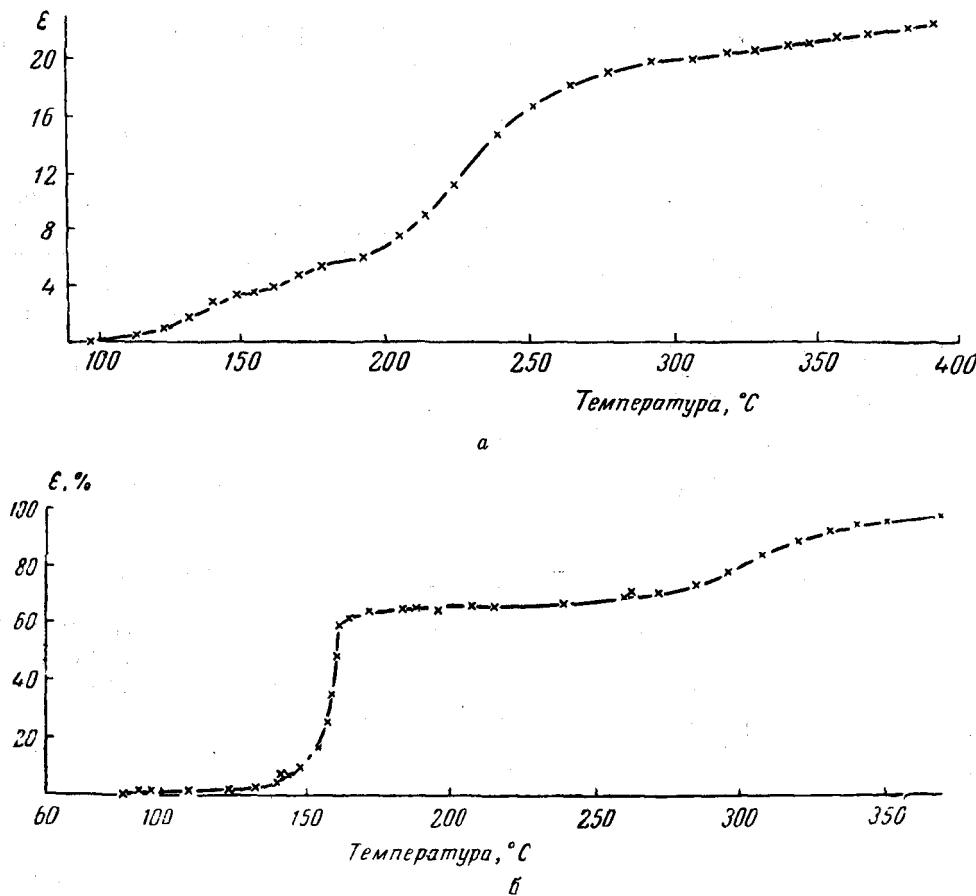


Рис. 1. Зависимость деформации образца полимера от температуры:
 а — полимер *n*-триэтилплюмбил-*α*-метилстирола, [б — полимер *n*-триэтилстанил-*α*-метилстирола

П о л и м е р и з а ц и я. Полимеризацию *n*-триэтилплюмбил-*α*-метилстирола проводили в свинцовых ампулах под давлением 6000 атм в присутствии 0,28 мол. %. АДН в течение 6 час. при 80°. Ампулы помещали в реактор, заполненный маслом; давление создавали с помощью гидрокомпрессора. Количество загружавшегося в ампулу мономера составляло ~2 мл. Продукт полимеризации имел вид тягучей массы; его растворяли в бензole и осаждали метиловым спиртом. Выделенный в виде бесцветного порошка продукт сушили в вакууме до постоянного веса при 55°. Выход переосажденного полимера ~50% от взятого в реакцию мономера.

Найдено %. С 44,86; 44,67; Н 5,88; 6,02; Pb 48,94; 48,87
 $C_{15}H_{24}Pb$. Вычислено %: С 43,77; Н 5,88; Pb 50,35

¹ Атомная рефракция Pb вычислена из данных для $(C_2H_5)_3PbC_6H_5$ и равна 20, 40.

Относительную вязкость раствора полимера в толуоле измеряли при помощи вискозиметра Оствальда при 20°. Характеристическую вязкость ($[\eta]$) находили графически из данных об удельной вязкости. Зависимость деформации образцов полимера от температуры (см. рис. 1, а) была определена на приборе Цетлина [3], с диаметром пуансона 4 мм при нагрузке 100 г.

В тех случаях, когда мономерный *p*-триэтилплюмбил- α -метилстирол не был полностью освобожден от примеси кристаллического продукта перед фракционированием, после полимеризации получали каучукоподобный, нерастворимый в обычных органических растворителях полимер. Кристаллический продукт, играющий в данном случае роль спивающего агента, оказался 4,4'-дизопропенилдифенилом.

Выводы

Синтезирован *p*-триэтилплюмбил- α -метилстирол; получен его полимер и исследованы свойства последнего.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, А. М. Полякова, Е. С. Тамбовцева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1959, 742.
2. G. Calingaert, F. J. Dykstede, H. Sharipov, J. Amer. Chem. Soc., 67, 190, 1945.
3. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов и др., Заводск. лаборатория, 22, 352, 1956.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF *p*-TRIETHYLPLUMBYL- α -METHYL-STYRENE

V. V. Korshak, A. M. Polyakova, E. S. Tambovtseva

Summary

p-Triethylplumbyl- α -methylstyrene has been synthesized and its polymerization investigated. The polymer has been isolated. Its thermomechanical properties and intrinsic viscosity have been determined.