

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

## СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 2

1963

---

### ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА

#### I. НЕКОТОРЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА

*A. B. Даванков, И. Санто, П. М. Лило]*

$\alpha$ -Метилстирол является производным стирола и изомером винилтолуола. По способности к полимеризации он значительно уступает стиролу и винилтолуолу, что обусловлено наличием метилзаместителя в винильной группе, экранирующего двойную связь. Штаудингер и Брайш [1] установили, что под влиянием тепла  $\alpha$ -метилстирол лишь тримеризуется. В настоящее время найдено достаточное число методов получения полимеров и сополимеров  $\alpha$ -метилстирола. Некоторые из этих веществ находят широкое применение в промышленности, чему способствует рост промышленного производства изопропилбензола, являющегося исходным веществом для синтеза  $\alpha$ -метилстирола. Из изопропилбензола производятся многочисленные ценные исходные материалы, применяемые в производстве каучуков и промышленности пластических масс [2]. К ним в первую очередь относятся: фенол, ацетон, гидроперекись изопропилбензола и  $\alpha$ -метилстирол.

Для гомополимеризации  $\alpha$ -метилстирола некоторые авторы употребляли катализаторы Фриделя—Крафтса [3—5]; опыты проводили при низкой температуре, в отсутствие влаги и кислорода. Другие инициаторы тоже вызывают полимеризацию  $\alpha$ -метилстирола, например, металлический натрий [6], натрийнафталин [7], органические соединения щелочных элементов [8], восстановительно-окислительные системы [9] и др. В особых условиях, например при высоком давлении [10, 11] и под влиянием ионизирующих излучений [9], протекает полимеризация без добавления инициаторов.

Сополимеризация  $\alpha$ -метилстирола с многими мономерами осуществляется сравнительно легко. Особенно большое значение приобрели сополимеры  $\alpha$ -метилстирола в резино-технической промышленности [12, 13].

Нами были изучены условия сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом и с некоторыми производными малеиновой кислоты и гомополимеризация  $\alpha$ -метилстирола в присутствии малых количеств йода.

Известно, что металлический йод возбуждает многие химические реакции. Кракау [4] нашел, что йод, бром и сера в малом количестве инициируют полимеризацию стирола. Следует отметить, что эти вещества, употребленные в большом количестве, являются ингибиторами радикальной полимеризации. Японские исследователи полимеризовали  $\alpha$ -метилстирол в присутствии йода. Нами было установлено, что небольшие количества йода при комнатной температуре вызывают повышение вязкости  $\alpha$ -метилстирола вследствие гомополимеризации. Из полученного полимера йод экстрагировали метиловым спиртом, а непревращенный мономер отгоняли от полимера в вакууме.

Жидкий полимер, полученный из  $\alpha$ -метилстирола в присутствии 2% йода, в течение десяти дней достиг характеристической вязкости 0,03.

Блочная сополимеризация  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом была осуществлена в ампулах в присутствии кристаллической перекиси бензоила в качестве инициатора. Применили  $\alpha$ -метилстирол, перегнанный в вакууме. Отбирали фракцию с т. кип. 38—40°/4—6 мм. Дивинилбензол содержал 20% ДВБ (примеси — диэтилбензол, этиловинилбензол).

В ряде опытов было установлено, что реакция сополимеризации в присутствии перекиси бензоила происходит медленно. Это наблюдалось и при суспензионной сополимеризации в водной среде; образовавшиеся гранулы имели неправильную форму.

Хорошие результаты были получены в присутствии динитрила азотизомасляной кислоты (порофора). В этом случае твердые гранулы сополимера имели правильную сферическую форму [14].

Сополимеризацию проводили в стеклянном цилиндрическом сосуде, снабженном обратным холодильником и механической мешалкой (300—350 об/мин) при 95—100°. Смесь мономеров в присутствии инициатора дисперсировали в 4%-ном водном растворе поливинилового спирта (ПВС). Через 2—3 часа от начала реакции образуются гранулы сополимера; однако получение их в достаточно твердом виде требует продолжительного нагревания. После окончательного затвердевания гранул их отсыпывали на воронке Бюхнера, промывали спиртом, горячей дистиллированной водой, обрабатывали острым водяным паром и сушили при 60—70°. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Условия и результаты гранульной сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом

$\alpha$ -Метилстирол, г	Дивинилбензол		Инициатор (порофор), г	4%-ный раствор ПВС, мл	Продолжительность реакции, часы	Выход сополимера, %	Гранулометрический состав сополимера, %			
	г	% от смеси мономеров					до 0,5 мм	0,5—1,0 мм	1,0—2,0 мм	>2 мм
9,8	0,2	2	0,3	60	60	Твердые гранулы не образуются				
10	0,21	2	0,3	10	48	То же				
9,6	0,4	4	0,3	60	60	82	100	—	—	—
56,4	3,6	6	1,8	360	35	81	47,5	24,0	26,0	2,5
27,6	2,4	8	0,9	150	32	84	9,5	23,5	61,0	6,0
9,0	1,0	10	0,3	60	18	62	21,0	59,0	12,0	8,0
11,8	1,2	10	0,36	60	20	84	9,7	27,8	41,7	20,8
16,8	3,2	16	0,6	120	7	100	—	10,6	86,4	3,0

Сополимеры испытывали на набухаемость в различных органических растворителях в аппарате Догадкина при 20°. Относительную набухаемость выражали процентным отношением объема сополимера в набухшем состоянии к объему его в воздушно-сухом состоянии. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что с увеличением числа поперечных связей в сополимере набухание гранул в органических растворителях уменьшается.

Было изучено влияние концентрации порофора на скорость сополимеризации. К реакционной смеси, содержащей 16 или 10% дивинилбензола, добавляли порофор в различных количествах. Полученные растворы нагревали в закрытых пробирках на водяной бане. За несколько минут жидкую реакционную смесь достигла состояния геля. Влияние концентрации инициатора на скорость сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом изображено графически на рисунке.

В присутствии уксусной кислоты или малеинового ангидрида скорость

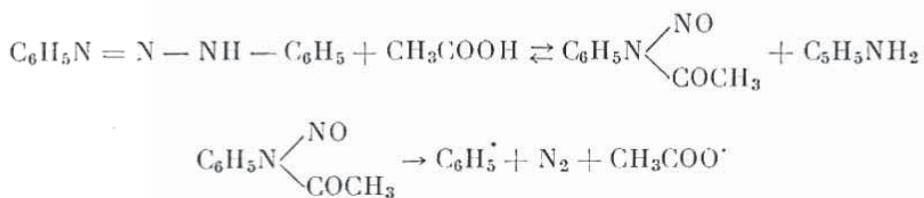
реакции сополимеризации увеличивается; результаты опытов приведены в табл. 3. Можно предположить, что органические кислоты и их ангидриды содействуют распаду порофора. Аналогичные явления наблюдались Виноградовым [5] в случае аминодиазобензола. Под влиянием уксусной

Таблица 2

Зависимость набухаемости сополимеров  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом в органических растворителях от степени «сшивости»

Содержание ДВБ в сополимере, %	Набухаемость (%) в			
	бензоле	дихлорэтане	$\text{CCl}_4$	монохлорметилю- вом эфире
4	152	178	181	193
6	150	173	170	175
8	127	113	133	134
10	118	144	153	162

кислоты диазоаминонензол может распадаться с образованием нитро-зацетанилида по следующей схеме:

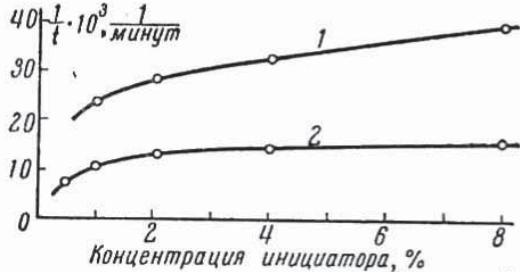


Полимеризация вызывается образовавшимися свободными радикалами.

По структуре диазоаминонензол весьма похож на динитрил азоизомасляной кислоты, и реакция инициирования может протекать аналогичным образом.

Следует отметить, что вещества, имеющие ненасыщенные связи, например малеиновый ангидрид, реагируют не только с инициатором, но вследствие возникновения свободных радикалов, и с молекулами мономеров с образованием сополимера. Нами исследовалась сополимеризация  $\alpha$ -метилстирола с малеиновым ангидрилом в различных условиях. Было установлено, что сополимеризация имеет место и в отсутствие инициаторов. Радикальные инициаторы (перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты) ускоряют реакцию.

Блочную сополимеризацию проводили в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. В случае применения растворителя для сополимеризации опыты проводили в трехгорлой круглодонной колбе, спареннойной холодильником и механической мешалкой. В свежепергнанном  $\alpha$ -метилстироле растворяли кристаллический малеиновый ангидрид и кристаллический инициатор. Смесь нагревали на водяной бане при заданной температуре, затем вязкий или твердый продукт растворяли в ацетоне и осаждали полимер, добавляя воду. Полученные полимеры фильтровали и сушили в вакуум-сушильном шкафу. Условия получения сополимеров указаны в табл. 4.



Влияние концентрации инициатора на скорость сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом. ( $t$  — время образования геля, мин.):  
 1—16% ДВБ; 2—10% ДВБ

Таблица 3

Влияние маленинового ангидрида на процесс сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола  
с дивинилбензолом

$\alpha$ -метилстирол, мл	ДВБ, мл	Количество						Продолжительность сополимеризации, мин.	
		порофор		малениновый ангидрид		уксусная кислота			
		г	%	г	%	г			
2	1	0,03	1	—	—	—	—	75	
2	1	0,03	1	0,007	0,25	—	—	72	
2	1	0,03	1	0,15	0,5	—	—	65	
2	1	0,03	1	0,03	1,0	—	—	50	
2	1	0,03	1	—	—	0,05	—	70	

Таблица 4

Условия и результаты сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола  
с малениновым ангидридом

$\alpha$ -Метилстирол, г	Малениновый ангидрид, г	Ацетон, мл	Перекись бензоила, г	Порофор.	Температура, °С	Продолжительность реакции, часы	[η]
2,5	2,5	—	—	—	60	3	0,14
1,0	4,0	—	0,2	—	75	10 мин.	0,18
2,5	2,5	—	0,5	—	60	3	0,08
23,6	19,6	—	0,4	—	60	7	0,12
23,6	19,6	100	—	0,4	60	7	0,13
11,8	19,6	100	—	0,3	60	7	0,14
23,6	9,8	100	—	0,3	60	7	0,41

При проведении последующих опытов было установлено также, что и сложные эфиры малениновой кислоты — метил-, этил-, пропил-, бутилмалеинаты сополимеризуются с  $\alpha$ -метилстиролом с образованием твердых бесцветных стеклообразных продуктов. Несмотря на то, что малениновый ангидрид сам не полимеризуется, а  $\alpha$ -метилстирол полимеризуется под влиянием радикальных инициаторов с трудом, совместная полимеризация этих мономеров осуществляется сравнительно легко.

### Выводы

Изучены условия сополимеризации  $\alpha$ -метилстирола с дивинилбензолом, малениновым ангидридом и эфирами малениновой кислоты.

Получены сополимеры в виде блоков и гранул правильной сферической формы.

Установлена зависимость степени набухания гранульных сополимеров от количества входящего в их состав дивинилбензола в качестве спивающего агента.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
26 VIII 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, F. Breusch, Ber., 62, 442, 1929.
2. И. И. Юкельсон, Технология основного органического синтеза, Госхимиздат, 1958, стр. 315.
3. A. B. Herschberger, Reid R. G. Geligman Industr. and Engng Chem., 37, 1073, 1945.
4. А. А. Кракау, ЖРФХО, 10, 237, 1878.
5. П. А. Виноградов, Ж. общ. химии, 26, 2882, 1956.

6. G. D. Jones, R. E. Friedrich, T. E. Werkeman, L. R. Zimmerman, Industr. and Engng. Chem., 48, 2123, 1956.
  7. D. I. Worsfold, S. Wywater, J. Polymer Sci., 26, 299, 1957.
  8. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев. Высокомолек. соед., 1, 1258, 1959.
  9. G. G. Lowry, J. Polymer Sci., 31, 187, 1958.
  10. В. В. Коршак, А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. Ф. Мирнов, Г. И. Никитин, Докл. АН СССР, 99, 785, 1954.
  11. R. H. Sapirgo, R. P. Liustead, D. M. Neurits, J. Chem. Soc., 1937, 1784.
  12. Я. Н. Прохофьев, М. Н. Фарберов, В. А. Шабричева. Высокомолек. соед., 2, 185, 1960.
  13. О. Б. Литвиц. Основы технологии синтеза каучуков, Госхимиздат, М., 1959, стр. 360.
  14. А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, С. Я. Борзенкова, Научные доклады Высшей школы, Химия и хим. техн., 1958, 369.
- 

## HIGH MOLECULAR DERIVATIVES OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE.

### I. SOME POLYMERS AND COPOLYMERS OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE

*A. B. Davankov, I. Santo, P. M. Lilo*

#### Summary

The conditions of the suspension and block copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene with divinyl benzene, maleic anhydride and maleic acid esters in the presence of various initiators and catalysts have been investigated. Conditions were found for the synthesis of solid copolymers of these compounds in the form of transparent blocks. Solid copolymer granules could not be obtained under conditions of benzoyl peroxide initiated suspension (granular) copolymerization of  $\alpha$ -methylstyrene, but the reaction took place normally in the presence of azoisobutyric acid. Granules of regular spherical shape were observed to form three hours after the start of the reaction, but further heating was required for complete hardening. The dependence of the granulometric composition of the copolymers and the degree of their swelling in organic solvents upon their divinylbenzene content has been determined.

---