

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1965

УДК 66.095.26+678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ 4-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ *

Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян

Несмотря на большое внимание, уделяемое полимеризации различных производных стирола, производные винилбензойных кислот оставались до сих пор малоизученными. Нам казалось необходимым восполнить этот пробел и исследовать полимеризацию различных производных 4-ванилбензойной кислоты.

Таблица 1

Полимеризация эфиров 4-ванилбензойной кислоты в массе
в присутствии 0,5 мол. % инициатора при 80°

<chem>CH=CH2</chem>  COOR, где R	Продолжи- тельность по- лимеризации, часы	Выход полимера, %	Т. размягч. полимера, °С	Мол. вес полимера
CH ₃	13	92,1 *	170—195	272 000
	13	89,0 **		
C ₂ H ₅	4	93,1 *	195—212	--
	4	90,0 **		
C ₆ H ₅	2	89,4 *	155—185	435 000
C ₆ H ₉	0,75	89,4 *	159—180	171 000
изо-C ₄ H ₉	0,5	38,0 *	185—210	250 000
C ₆ H ₁₃	2	64,5 *	140—160	748 100
(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂	7,5	87,1 **	120—156	1 016 000***

* Инициатор — перекись бензоила. ** Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты. *** Молекулярный вес определен вискозиметрическим методом.

В литературе описаны полимеризации метилового [1—3], *d*-втор.бутилового [4] и амилового [3] эфиров 4-ванилбензойной кислоты.

Ранее нами был осуществлен синтез некоторых эфиров 4-ванилбензойной кислоты [5]. В данной работе приводятся результаты полимеризации метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового, изобутилового, гексилового, β -диметиламиноэтилового и β -диэтиламиноэтилового эфиров 4-ванилбензойной кислоты.

Полимеризацию указанных эфиров проводили как в массе до образования твердого блока, так и в растворе в бензоле, нагреванием мономеров в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила [ПБ] при 80°. Метиловый и этиловый эфиры 4-ванилбензойной кислоты были полимеризованы также в массе в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты [ДАК], однако особенных различий в выходах образующихся полимеров, по сравнению с полимеризацией в присутствии ПБ, не наблюдалось.

* 3-е сообщение из серии «Производные стирола».

В табл. 1 приведены результаты, полученные при полимеризации эфиров 4-винилбензойной кислоты в массе в присутствии ПБ и ДАК при 80°. В этой таблице приведены также температуры размягчения и молекулярные веса полученных полимеров. Температуры размягчения очищенных образцов полимеров были определены в капиллярах, а молекулярные веса — осмометрическим методом. Интересно отметить, что при полимеризации эфиров 4-винилбензойной кислоты в массе (кроме метилового эфира) при высоких степенях превращения наблюдается образование трехмерного нерастворимого полимера, что может быть объяснено, по нашему мнению, передачей цепи через полимер. Подобное поведение характерно также для других ароматических мономеров [6].

Таблица 2
Полимеризация эфиров 4-винилбензойной кислоты в растворе в бензоле
(Соотношение мономер : растворитель 1 : 2,5 (по объему), 0,5 мол. % ПБ (от мономера), 80°, продолжительность 2,5 часа)

$\text{CH}=\text{CH}_2$ 	Выход полимера, %	Характеристическая вязкость полимера, дL/g	T. размягч. полимера, °C
COOR, где R			
CH_3	41,7	0,2	172—190
C_2H_5	38,0	(*)	170—205
C_6H_7	48,2	0,16	131—145
изо- C_3H_7	28,5	(**)	180—216
C_4H_9	41,8	0,45	150—180
изо- C_4H_9	28,5	0,3	135—147
C_6H_{13}	40,0	0,27	135—185

* Молекулярный вес, определенный осмометрически, равен 88 500. ** Молекулярный вес, определенный осмометрически, равен 51 600.

как *n*-алкиловые эфиры в изученных условиях мало отличаются друг от друга. Для полимеров этилового и изопропиолового эфиров (полученных в растворе в бензоле) осмометрическим методом

Таблица 3

Полимеризация хлоргидратов β -диметиламиноэтил- и β -диэтиламиноэтиловых эфиров 4-винилбензойной кислоты в растворе
(Соотношение мономер : растворитель 1 : 2 и 1,0 мол. % ДАК, 80°)

$\text{CH}=\text{CH}_2$ 	Растворитель	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %	Характеристическая вязкость полимера, дL/g	T. размягч. полимера, °C
COOR, где R					
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$	Спирт	17,5	86,0	0,63	210—230
HCl	Вода	7,5	14,0		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$	Спирт	17,5	82,0	0,92	180—204
HCl	Вода	7,5	58,0		

были определены молекулярные веса, которые оказались равными 88 500 и 51 600 соответственно. Как и следовало ожидать, при полимеризации эфиров 4-винилбензойной кислоты в растворе получаются полимеры меньшего молекулярного веса, чем в случае полимеризации в массе. В этой таблице приведены также характеристические вязкости, определенные в бензоле при 20°, и температуры размягчения полученных полимеров. В табл. 3 приведены результаты полимеризации хлоргидратов полученных нами двух аминоэфиров 4-винилбензойной кислоты в растворах в спирте и в воде.

Полученные полимеры эфиров 4-винилбензойной кислоты представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах (бензол, толуол, хлороформ и др.). Полимеры хлоргидратов аминоэфиров 4-винилбензойной кислоты растворимы в воде и спирте.

Выводы

Изучена полимеризация метилового, этилового, пропилового, изопропилового, бутилового, изобутилового, гексилового, а также β -диметиламиноэтил- и β -диэтиламиноэтилового эфиров и их хлоргидратов 4-винилбензойной кислоты в присутствии радикальных инициаторов (перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты) в массе и в растворе и охарактеризованы полученные полимеры.

Институт органической
химии АН АрмССР

Поступила в редакцию
27 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2250, 1945.
2. Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 760.
3. М. М. Котон, Н. А. Адррова, К. К. Хоменкова, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 195.
4. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2106, 1946.
5. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Матсоян, Изв. АрмССР, Отд. хим. н., 18, 1965.
6. М. Г. Женевская, Т. В. Шереметева, М. М. Котон, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1964, 331.

POLYMERIZATION OF 4-VINYLBENZOIC ACID ESTERS

G. M. Pogosyan, G. A. Zhamkochyan, S. G. Matsoyan

Summary

The polymerization of the methyl (I), ethyl (II), propyl (III), isopropyl (IV), butyl (V), isobutyl (VI), and hexyl (VII) esters of 4-vinylbenzoic acid as well as its β -dimethylaminoethyl (VIII) and β -diethylaminodioethyl esters and their hydrochlorides in bulk and in solution has been investigated. The molecular weights, intrinsic viscosities and softening temperatures of the resultant polymers have been presented. It has been observed that in the bulk polymerization of the monomers with the exception of I three dimensional insoluble polymers are formed at high degrees of conversion, which can probably be ascribed to chain transfer via the polymer by abstraction of a hydrogen atom from the alkyl ester residue.