

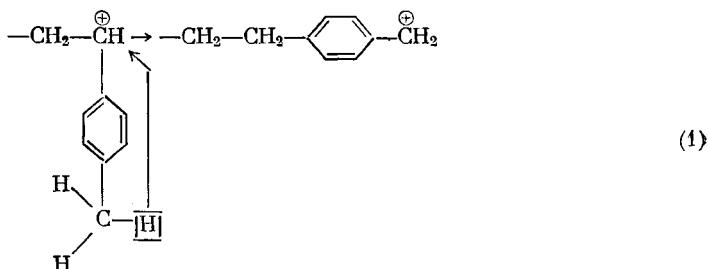
УДК 66.095.26:678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИЗОМЕРИЗАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА

*Н. Д. Прищепа, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель,
М. В. Шишкина*

Одной из новых возможностей регулирования химического строения макромолекулярной цепи является изменение структуры мономерного звена в ходе полимеризации. Этот процесс, обычно называемый изомеризационной полимеризацией *, заключается в осуществлении акта роста полимерной цепи с одновременной миграцией подвижного атома водорода или группы атомов. В настоящее время опубликован ряд работ, посвященных изучению изомеризационной полимеризации некоторых винильных мономеров [1—10].

Весьма интересной является задача нахождения путей изомеризационной полимеризации стирола и его производных с целью получения полимеров структуры типа $-\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-$, где $n > 1$. Попытка реализации такого процесса была ранее предпринята в нашей лаборатории на примере стирола [11]. Нам представлялось, что для проведения изомеризационной полимеризации более подходящим объектом служит не стирол, а его производное — *n*-метилстирол. Это связано с тем обстоятельством, что в растущем катионе поли-*n*-метилстирола (ПМС) в результате гиперконъюгации связь C—H ослаблена, вследствие чего можно ожидать миграции водорода в *n*-положение:



Нами была поставлена серия опытов по полимеризации *n*-метилстирола в присутствии эфирата фтористого бора в среде толуола и хлористого этила в интервале температур от -130 до 0° . Структуру полимеров изучали при помощи ИК-спектроскопии и ЯМР. О наличии в ПМС фрагментов аномальной структуры можно судить по увеличению содержания групп CH_2 и соответственно по уменьшению содержания групп CH_3 (схема 1).

При изучении ИК-спектров некоторых образцов полимеров было отмечено увеличение интенсивности полос поглощения 2860 и 2925 см^{-1} , отно-

* Иногда такой процесс называют конверсионной полимеризацией.

сящихся к валентным колебаниям С—Н метиленовых групп. За критерий содержания аномальной структуры в ПМС принята величина $\alpha = D_{2860} / D_{3020}$ (3020 относится к характеристическим колебаниям групп С—Н в фенильном кольце).

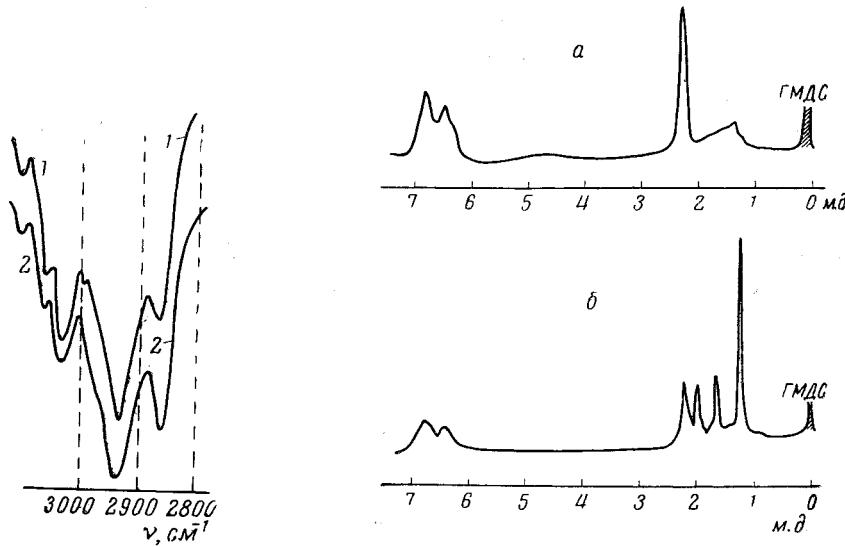


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПМС:
1 — $\alpha = 0,93$; 2 — $\alpha = 1,935$

Рис. 2. Спектр ЯМР образца ПМС:
а — $\alpha = 0,86$; б — $\alpha = 1,62$

Исследование ИК-спектров образцов полимеров, полученных в интервале температур от -130 до 0° , показало, что при понижении температуры полимеризации отношения D_{2860} / D_{3020} и D_{2925} / D_{3020} увеличиваются (рис. 1); степень превращения мономера при этом резко падает (см. таблицу).

Наличие аномальной структуры в синтезированном нами ПМС было подтверждено при помощи ЯМР. Спектры ЯМР снимали на приборе Hitachi с рабочей частотой 60 Мгц в 10–15 %-ном растворе в CCl_4 при 34° . В качестве эталона использовали гексаметилдисилоксан.

На рис. 2, а и б приведены спектры ЯМР образцов ПМС с α , равной 0,86 и 1,62. В обоих спектрах присутствует сигнал с химическим сдвигом 2,25 м.д., характерный для метильных и метиновых групп, связанных с бензольным кольцом [12, 13]. В спектре второго образца (рис. 2, б), где согласно данным ИК-спектроскопии возвращается содержание групп CH_2 , заметно увеличивается интенсивность сигнала с химическим сдвигом 1,28 м.д., в то время как интенсивность сигнала с химическим сдвигом 2,25 м.д. уменьшается.

Сигнал с химическим сдвигом 1,28 м.д. относится к метиленовым группам в парафиновой цепи [12]; в данном случае он может быть отнесен к

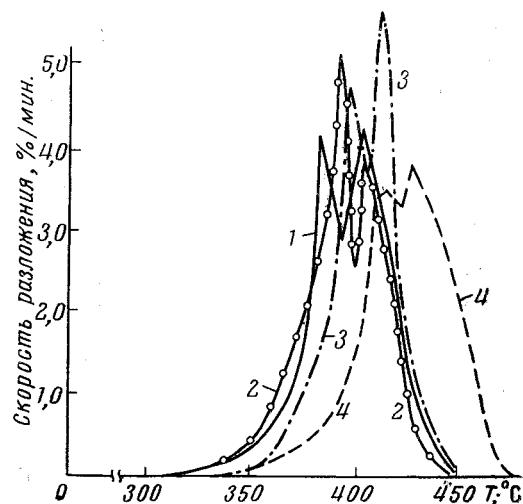
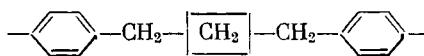


Рис. 3. Термогравиметрические кривые разложения образцов ПМС:
1 — $\alpha = 0,83$; 2 — $\alpha = 1,00$; 3 — $\alpha = 1,10$;
4 — $\alpha = 1,35$

Влияние температуры полимеризации на степень превращения *n*-метилстиrolа, характеристическую вязкость и содержание фрагментов аномальной структуры в полимере
 (Катализатор — $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $[\text{M}] = 0,185$ моль/л; $[\text{K}] = 0,0152$ моль/л)

Растворитель	Время полимеризации, часы	Темпера-тура по-лимериза-ции, °С	Степень превраще-ния моно-мера, %	$[\eta]_{\text{толуол}}$ $\frac{25^\circ}{\phi_{\text{н.в}}}$	D_{2860}	D_{2925}	D_{3020}	$\frac{D_{2860}}{D_{3020}}$	$\frac{D_{2925}}{D_{3020}}$
Толуол	24	-78	0,21	0,36	0,412	0,699	0,213	1,935	3,28
	24	-60	0,64	0,33	0,590	1,544	0,544	1,086	2,84
	24	-30	2,64	0,28	0,522	1,425	0,623	0,837	2,29
	24	0	16,50	0,07	0,497	1,358	0,599	0,830	2,27
Хлористый этил	9	-130	0,17	--	0,415	0,613	0,138	3,000	4,480
	9	-78	2,30	1,75	0,699	1,544	0,465	1,500	3,330
	9	-50	21,00	1,29	0,372	0,672	0,398	0,935	1,690
	9	-30	37,00	0,65	0,183	0,342	0,195	0,928	1,700

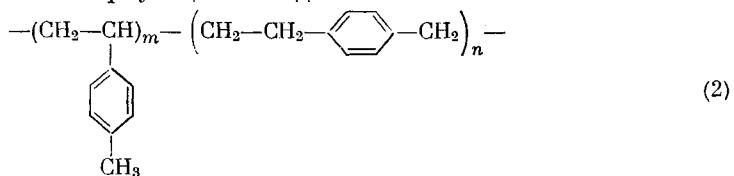
группам с CH_2 , находящимся в центре 1,3-дифенилпропановой структурной единицы



В области более слабого поля пики с химическими сдвигами 6,8 и 6,48 м.д. принадлежат протонам фенильного кольца ПМС [14].

При помощи спектров ЯМР возможно оценить содержание фрагментов аномальной структуры в полимере. В спектре образца с $\alpha = 0,86$ отношение интегральной интенсивности пика с химическим сдвигом 2,25 м.д. (3 протона группы $\text{CH}_3 + 1$ протон группы CH) к сумме интегральных интенсивностей пиков с химическим сдвигом 6,48 и 6,8 м.д. (4 протона бензольного кольца) равно единице, что соответствует ПМС обычной структуры. В случае образца с $\alpha = 1,62$ это отношение равно 0,65, т. е. в этом полимере содержится около 35% фрагментов аномальной структуры. Некоторые из полученных нами образцов ПМС имели картину дифракции рентгеновских лучей, характерную для частично кристаллического полимера.

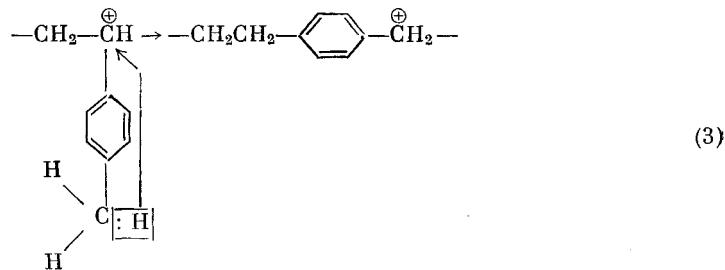
Мы полагаем, что кристалличность полимера, полученного в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, обусловлена не изотактичностью обычной структуры ПМС, а наличием в полимерной цепи достаточно длинных фрагментов $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}$, так как именно в этих образцах по данным ИК-спектроскопии и ЯМР содержалось повышенное количество групп CH_2 . По-видимому, отрезки цепей с такой структурной единицей обладают большей способностью к кристаллизации, вследствие меньших стерических затруднений по сравнению с обычной структурой ПМС. Кроме того, появление кристалличности возможно только в том случае, когда аномальная структура входит в полимерную цепь в виде блоков:



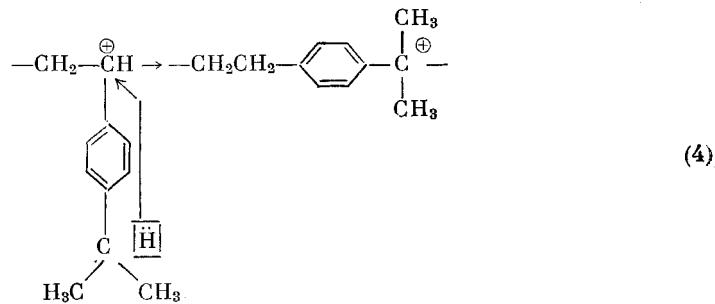
Для подтверждения наличия в полимере элементов структуры, отличных от структуры обычного ПМС, мы использовали также метод деструктивного термического анализа. С этой целью было исследовано разложение в вакууме ряда полученных образцов ПМС при постепенном (2 град/мин) повышении температуры до 450° . Разложение проводили на пружинных кварцевых весах в вакууме 10^{-4} мм. Были изучены образцы с различным содержанием аномальной структуры: $\alpha = 0,83; 1,0; 1,1; 1,35$. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 3 в виде термогравимет-

рических кривых разложения изученных образцов. Как видно из рис. 3, увеличение содержания фрагментов аномальной структуры в образцах приводит к постепенному смещению максимальной скорости разложения в более высокотемпературную область. Таким образом, в этой же последовательности увеличивается общая термостойкость полимеров, что, вероятно, связано с включением ароматических ядер в основную цепь макромолекулы.

Можно было бы предположить, что процесс, приводящий к получению ПМС, включает отрыв и миграцию гидрид-иона (подобно тому, как это имеет место при изомеризационной полимеризации 4-метилфенилдиазометана [15]):



Если это предположение верно, изомеризационная полимеризация *n*-изопропилстиrolа должна проходить легче, чем в случае *n*-метилстиrolа:



Однако согласно данным ИК-спектроскопии и ЯМР все образцы поли-*n*-изопропилстиrolа, полученного нами в широком интервале температур (от -130 до 22°), имели обычную структуру. Это дает основания считать, что изомеризация растущего катиона ПМС осуществляется не посредством миграции гидрид-иона. Вероятнее всего, в этом случае получение полимера аномальной структуры происходит при помощи образования промежуточного комплекса.

Выводы

- При помощи ИК-спектроскопии показано, что при низкотемпературной катионной полимеризации образующийся полимер содержит повышенное количество метиленовых групп.
- Наличие фрагментов аномальной структуры в поли-*n*-метилстиrolе подтверждено при помощи метода ЯМР.
- Показано, что поли-*n*-метилстиrol, содержащий фрагменты аномальной структуры, обладает частично кристаллической структурой.
- При помощи термогравиметрического метода показано, что поли-*n*-метилстиrol, содержащий фрагменты аномальной структуры, более термостоек, чем обычный полимер.
- Высказаны некоторые соображения по поводу механизма изомеризационной полимеризации *n*-метилстиrolа.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, E. Dreherr, Liebig's ann. Chem., **517**, 73, 1935.
2. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. Ф. Богомолова, Ю. Я. Гольдфарб, Докл. АН СССР, **111**, 121, 1956.
3. S. Juguchi, M. Iwamoto, J. Polymer Sci., **B2**, 1035, 1964.
4. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, Makromolek. Chem., **53**, 28, 1962.
5. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, Makromolek. Chem., **64**, 1, 1963.
6. W. R. Edwards, N. F. Chamberlain, J. Polymer Sci., **A1**, 2299, 1963.
7. J. P. Kennedy, W. Naegle, J. J. Elliot, J. Polymer Sci., **B3**, 729, 1965.
8. A. D. Ketley, R. J. Ehrlig, J. Polymer Sci., **A2**, 4461, 1964.
9. R. L. Meier, J. Chem. Soc., 1950, 3656.
10. J. Boor, E. A. Youngman, M. Dimbat, Makromolek. Chem., **90**, 26, 1966.
11. Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова, М. В. Шишкина, М. М. Кусаков, Ф. В. Кореневская, В. В. Щекин, Нефтехимия, **2**, 705, 1962.
12. Г. Конвой, Успехи органической химии, **2**, изд-во «Мир», 1965, стр. 255.
13. F. A. Bovey, G. V. D. Tiers, G. Filipovich, J. Polymer Sci., **38**, 73, 1959.
14. F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson, L. C. Snyder, J. Chem. Phys., **42**, 3900, 1965.
15. Б. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, П. Ш. Буренко, Высокомолек. соед., **5**, 1597, 1963.

STUDY OF ISOMERIZATION POLYMERIZATION OF SOME STYRENE DERIVATIVES

*N. D. Prishchepa, Yu. Ya. Gol'dfarb, B. A. Krentsel,
M. V. Shtshkina*

Summary

An shown by IR-spectroscopy and by NMR poly-*p*-methylstyrene obtained by low temperature polymerization in presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ contains some units of anomalous structure. Increase of methylene groups content is accompanied by decrease of methyl and methin groups. The polymer with fragments of anomalous structure is partly crystalline and have enhanced thermostability. The mechanism of isomerization polymerization with proton migration-decrease of polymerization temperature, monomer and catalyst concentration facilitates formation of poly-*p*-methylstyrene of anomalous structure.