

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 5

1967

УДК 66.095.26 : 678.(744 + 746) : 678-13

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
С ДИАКРИЛОВЫМ И ДИМЕТАКРИЛОВЫМ ЭФИРАМИ
2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА *

Б. Н. Трушин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак

Величина обменной емкости, селективность и скорость ионного обмена синтетических полимеризационных ионообменников в значительной мере определяется физико-химическими свойствами полимерного «каркаса». Последним обычно служат трехмерные сополимеры, получаемые сополимеризациейmono- и дивинильных соединений. Ассортимент как тех, так и других, в особенности диенов, пока довольно ограничен. В то же время известно, как показано рядом работ, что именно от природы диена, взятого в качестве мостикообразователя, зависят сорбционные характеристики ионообменника [1]. Сополимеризация моновинильных соединений с длинноцепочечными диенами приводит к образованию крупноячеистых и упругих сополимеров, склонных к значительному набуханию, но недостаточно прочных к механическому воздействию. Напротив, применение ароматических диенов приводит к получению жестких структур. Примером может служить дивинилбензол, который является почти единственным ароматическим диеном, используемым в промышленном синтезе ионообменников. Недавно в литературе появились сообщения о синтезе и применении еще мало исследованных диенов: дивинилового эфира гидрохинона [2] и диакрилового и диметакрилового эфиров 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана [3]. Если первый является простым виниловым эфиром, то второй и третий — сложные эфиры, карбонильные группы которых сопряжены с π-связями ароматических бензольных ядер, что обуславливает их высокую химическую стойкость как к нуклеофильным, так и электрофильным реагентам. Поэтому очень интересно было выявить возможность сополимеризации указанных выше диенов с моновинильными соединениями и целесообразность использования полученных на их основе сополимеров в синтезе ионообменников.

Нами изучалась сополимеризация стирола с диакриловым и диметакриловым эфирами 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) сначала блочным методом, а затем и суспензионным. Цель работы заключалась в выявлении «спивающих» свойств указанных соединений и возможности образования достаточно прочных сферических гранул.

Экспериментальная часть

Стирол промывали от гидрохинона 10%-ным водным раствором едкого натра и подвергали перегонке в вакууме; отбирали фракцию с т. кип. 52—53°/50 мм и n_{D}^{20} 1,5470.

Диакриловый и диметакриловый эфиры 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (АФП и МФП) получали взаимодействием хлорангидридов

* 2-е сообщение из серии «Синтез и исследование высокомолекулярных анионитов с новыми спивающими агентами».

соответствующих непредельных кислот с дианом в щелочной среде при 10° (ацилированием по Шоттен-Бауману). Реагенты брали в следующих соотношениях: 1 моль диана, 4 моля хлорангидрида одной из указанных кислот и 6 молей едкого калия (ч.д.а.) и к полученному раствору при интенсивном перемешивании и охлаждении каплями добавляли хлорангидрид. Полученный порошкообразный продукт хорошо промывали водой и перекристаллизовывали из этилового спирта.

Таблица 1

Элементарный состав АФП и МФП

Вещество	АФП			МФП		
	С	Н	О	С	Н	О
Найдено, %	75,47	7,25	17,38	76,51	7,28	16,21
Вычислено, %	75,0	7,17	17,83	76,0	7,22	16,78

Полученные АФП и МФП представляют собой бесцветные кристаллы, причем у МФП они более крупные; т. пл. 86 и 66° соответственно. Выход продуктов по диану в обоих случаях не превышал 70% от теоретич.

Результаты элементарного анализа полученных продуктов приведены в табл. 1. Хлорангидрид акриловой кислоты получали взаимодействием без-

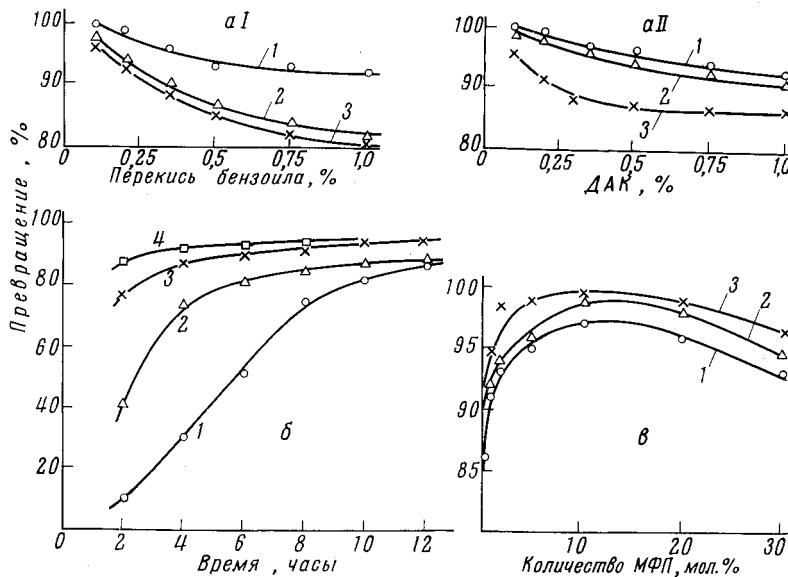


Рис. 1. Зависимость степени превращения стирола и МФП в сшитый сополимер:

а — от характера и количества инициатора (1 мол.-% МФП, продолжительность реакции 12 час.); аI — перекись бензоила, аII — ДАК; 1 — 70°; 2 — 80°; 3 — 90°;

б — от времени и температуры реакции (1 мол.-% МФП, инициатор — 0,5 вес.-% перекиси бензоила); 1 — 60°; 2 — 70°; 3 — 80°; 4 — 90°;

в — от соотношения мономеров и температуры реакции (продолжительность реакции 6 час., инициатор — 0,5 вес.-% перекиси бензоила); 1 — 70°; 2 — 80°; 3 — 90°

водной акриловой кислоты (т. кип. 71,5°/50 мм, n_D^{20} 1,4222) и взятого в небольшом избытке (5%) пятихлористого фосфора, который растворяли в первой при охлаждении. Реакционную массу осторожно нагревали до кипения и отгоняли хлорангидрид акриловой кислоты. После двухкратной перегонки т. кип. 75,2°, n_D^{20} 1,4344; выход по акриловой кислоте 82% от теоретич.

Хлорангидрид метакриловой кислоты. Хлористый бензоил (т. кип. 198°, n_D^{20} 1,5536) и обезвоженную метакриловую кислоту (т. кип. 72°/14 мм, n_D^{20} 1,4315) помещали в трехгорлую колбу, содержимое доводили до кипения и отбирали фракцию с т. кип. 95—100°. После вторичной перегонки полученный продукт имел т. кип. 97—99°, n_D^{20} 1,4439. Выход по метакриловой кислоте 68% от теоретич.

Блочную сополимеризацию проводили в ампулах, которые освобождали от кислорода воздуха вакуумированием при замораживании содержимого сухим льдом и заполнении чистым азотом, свободным от кислорода, при комнатной температуре.

Сополимеризацию в суспензии проводили в цилиндрическом сосуде со сферическим дном и мешалкой, врачающейся с постоянной скоростью. Объемное соотношение стирол : вода равнялось 1 : 6. В качестве стабилизатора эмульсии применяли рас-

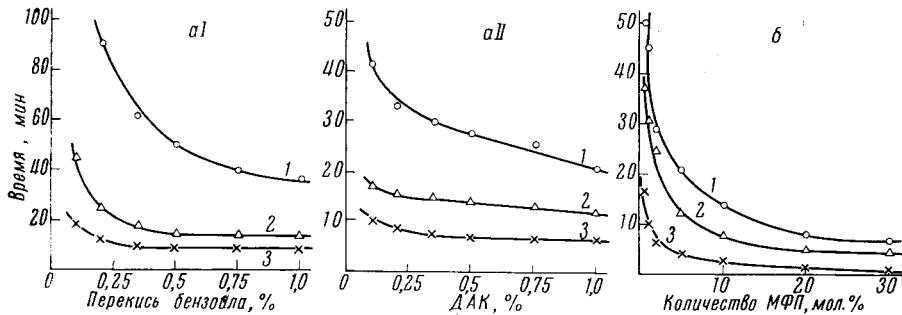


Рис. 2. Зависимость индукционного периода реакции сополимеризации стирола и МФП:

a — от вида и количества инициатора (МФП — 1 мол. %); aI — перекись бензоила; aII — ДАК; 1 — 70°; 2 — 80°; 3 — 90°; б — от соотношения мономеров : инициатор — перекись бензоила (0,5 вес. %): 1 — 70°; 2 — 80°; 3 — 90°

твр 1 вес. % поливинилового спирта в воде. В качестве инициаторов применяли перекись бензоила (ПБ) и динитрил азотомасляной кислоты (ДАК).

Растворив в стироле диен и инициатор, вливали полученный раствор в реакционную колбку с водным раствором поливинилового спирта. При перемешивании нагревали реакционную смесь до 80° на водяной бане; по истечении 6 час. реакцию заканчивали. Полученные гранулы сначала отмывали водой от поливинилового спирта и метанолом от остатков мономера, а затем сушили в вакууме до постоянного веса.

Для определения степени превращения мономеров в сополимер полученные образцы экстрагировали горячим бензолом в течение 48 час.

При гомополимеризации АФП и МФП в присутствии 0,5 вес. % ДАК за 6 час. при 90° были получены трехмерные полимеры с высоким выходом — 76,3 и 74,6% от теоретич. соответственно.

Результаты, полученные при экстрагировании продуктов сополимеризации, в зависимости от вида применяемого инициатора и его количества, соотношения исходных мономеров, а также продолжительности и температуры реакции представлены на рис. 1, а — б. При исследовании отме-

Таблица 2

Степень превращения мономеров при суспензионной сополимеризации в зависимости от характера и содержания сшивющего агента

Характер и количество сшивющего агента			Характер и количество сшивющего агента		
количество, мол. %	МФП	АФП	количество, мол. %	МФП	АФП
0,5	76,8	81,0	1,0	81,9	80,2
0,5	80,0	80,7	2,0	80,2	88,4
1,0	79,3	85,6	2,0	86,4	80,9

чили также время индукционного периода (время застудневания реакционной массы) (см. рис. 2, а и б).

Для подтверждения наличия в структуре полученных сополимеров атомных группировок, характерных для примененных диенов, с нескольких полученных образцов были сняты ИК-спектры; предварительно образцы экстрагировали бензолом в течение 120 час. Во всех спектрах отчетливо просматривалась полоса поглощения, характерная для сложно-эфирной группы (1735 cm^{-1}).

Сuspensionную сополимеризацию проводили с обоими диенами. Каких-либо затруднений при ее проведении мы не встретили. В обоих случаях получались очень прочные сферические гранулы. Фракция с диаметром гранул 0,25—1,0 мм обычно составляла около 90 %. Степень превращения мономеров в сополимер оказалась несколько ниже, чем при блочной сополимеризации. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Поскольку используемые нами диены довольно сильно отличаются по

величине молекулы от многих других диенов, применяемых для спшивки полистирола, было интересно определить их набухаемость в органических растворителях. Полученные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Зависимость относительной набухаемости сополимеров в диоксане от характера и содержания спивающего агента

Количество, мол. %	Относительная набухаемость	
	АФП	МФП
0,5	4,0	4,9
1,0	2,8	3,9
2,0	2,3	3,0

Таблица 4

Набухаемость различных сополимеров
(Количество спивающего агента 2,0 мол. %)

Сополимер, гранулы диаметром 0,5—1,0 мм	Относительная набухаемость		Максимальное поглощение бензола, м.л./г сополимера (по Догадкину)
	в бензоле	в ацетоне	
Стирол — ТГМ-3*	4,11	1,60	7,5
Стирол — МФП	2,81	1,83	6,4
Стирол — АФП	2,68	1,73	5,8
Стирол — ДВБ (55 %-ный) **	2,90	1,62	4,5

* ТГМ-3 — триэтиленгликольдиметакрилат.
** ДВБ — дивинилбензол.

Выходы

1. Изучена реакция сополимеризации стирола с диакриловым и диметакриловым эфирами 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана весовым методом. Выход трехмерного сополимера при определенных условиях достигает почти теоретического. Образование указанных сополимеров подтверждено ИК-спектроскопией.

2. Сuspensionные сополимеры стирола и указанных диенов могут быть применены в синтезе ионообменников, так как они обладают высокими химическими и механическими свойствами, а также способностью сорбировать органические растворители.

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

Поступила в редакцию
21 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Б. Зубакова, Диссертация, 1963.
- А. Б. Калабина, Л. Я. Царик, Л. Я. Бодюх, Ю. К. Максютин, Высокомолек. соед., 7, 1758, 1965.
- М. Г. Корчёвой, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 7, 150, 1965.

COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH DIACRYLIC AND DIMETHACRYLIC ESTERS OF 2,2-DI-(4-OXIPHENYL) PROPANE

B. N. Trushin, A. B. Davankov, V. V. Korshak

Summary

Styrene copolymerization with diacrylic and dimethacrylic esters of 2,2-di-(4-oxiphenyl)propane has been studied in mass and in suspension. The yield of tridimensional copolymer may reach 100%. IR-spectra confirm presence of ester groups in the copolymers. The suspension copolymers can be used as ion exchange materials due high chemical and mechanical properties and sorbtion of organic solvents.