

При дозе $1 \cdot 10^5$ рад пик при -85° выражен более отчетливо, чем при больших дозах. При дозе $2 \cdot 10^6$ рад этот пик сглаживается; полимеризация продолжается в области температур выше -85° , и на термограмме исчезает пик плавления. Выход полимера в этих условиях превышает 25%.

Нам представляется наиболее вероятным следующее объяснение описанных выше явлений. При медленном замораживании происходит кристаллизация МБ с упаковкой, неблагоприятной для протекания процесса полимеризации. Поэтому при размораживании облученных образцов полимеризация с заметной скоростью протекает только при плавлении мономера. Поскольку при размораживании быстро замороженного и облученного при -196° мономера пост-полимеризация протекает в области температур от -107° вплоть до температуры перехода стекло — кристалл, можно предположить, что стеклообразное состояние твердой фазы МБ благоприятствует полимеризации. Полимеризация при более высокой температуре прекращается из-за образования кристаллической фазы и возобновляется в области плавления. При больших дозах облучения образования кристаллической фазы не происходит, так как в ходе разогрева до -85° образуется значительное количество полимера, препятствующего кристаллизации.

Выводы

1. При любых скоростях замораживания образца полимеризация при -196° непосредственно под пучком γ -квантов не происходит в пределах ошибки эксперимента.

2. При размораживании облученного образца полимер образуется в области плавления, если образец замораживался перед облучением со скоростью $\sim 1^\circ/\text{мин}$. Если скорость замораживания образца перед облучением $600^\circ/\text{мин}$, то полимеризация при размораживании происходит в двух областях: от -107 до -85° (температура кристаллизации) и в области плавления.

Филиал института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
15 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Н. А. Бах, Высокомолек. соед., 4, 728, 1962.
2. C. Chachaty, Theses, Paris, 1962.
3. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
4. И. Г. Гусаковская, Заводск. лаб., 33, 652, 1967.
5. В. И. Гольданский, И. Г. Гусаковская, Е. В. Егоров, Г. В. Королев, В. Б. Рапопорт, Докл. АН СССР, 160, 646, 1965.

УДК 66.095.26:678.746

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 4-АЛКОКСИМЕТИЛСТИРОЛОВ *

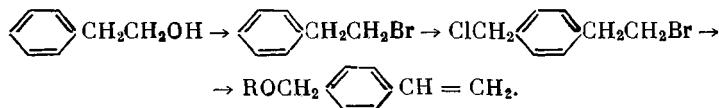
Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, С. Г. Мацоян

Несмотря на большое число работ, посвященных полимеризации ядерно замещенных алкохистироволов, алкохисметилстиролы остались до сих пор почти не изученными. В литературе описан лишь 4-втор. бутохисметилстирол, который был получен дегидратацией 4-*a*-втор. бутохисметилфенилметилкарбонола [1].

Нам казалось необходимым восполнить этот пробел и осуществить синтез и полимеризацию различных алкохисметилзамещенных стиролов.

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

В настоящей работе мы исследовали полимеризацию некоторых 4-алкоксисметилстиролов, для синтеза которых был выбран следующий путь:



Хлорметилированием β -фенилэтилбромида, полученного в свою очередь, действием 40%-ной бромистоводородной кислоты на β -фенилэтиловый спирт, получили 4-(β -бромуэтил)бензилхлорид. Оказалось, что при взаимодействии спиртовых растворов едкого кали с полученным 4-(β -бромуэтил)бензилхлоридом происходит одновременное дегидробромирование и алкоксилирование с образованием соответствующих 4-алкоксисметилстиролов. Таким путем нами были синтезированы и охарактеризованы 4-метокси-, 4-этокси-, 4-пропокси-, 4-бутокси-, 4-амилокси- и 4-гексоксисметилстиролы.

С целью выяснения влияния алкоксильного радикала на способность к полимеризации и изучения некоторых свойств полимеров названных 4-алкоксисметилстиролов проведена их полимеризация в одинаковых условиях. Полимеризацию проводили в массе при 80° в присутствии свободнорадикального инициатора — перекиси бензоила (0,5 мол. %).

Продукты полимеризации очищали двукратным осаждением метиловым спиртом из растворов в бензole. Результаты полимеризации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Полимеризация 4-алкоксисметилстиролов
в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила при 80°
(Продолжительность полимеризации 3 часа)

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OR}$, где R	Выход полимера, %	Т. размягч. полимера, $^\circ\text{C}$	Характеристическая вязкость полимера
CH_3	89,3	200—290	0,35
C_2H_5	77,6	130—160	0,34
C_3H_7	71,7	170—190	0,26
C_4H_9	67,4	195—205	0,26
C_5H_{11}	63,9	180—205	0,24
C_6H_{13}	57,2	Каучукообразный	0,23

Как видно из полученных данных, по реакционноспособности изученные мономеры образуют следующий ряд в зависимости от размеров алкоксирадикала: $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O} > \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} > \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$.

Найдено, что по мере увеличения длины цепи алкоксильной группы 4-алкоксисметилстиролов их способность к полимеризации понижается и при этом молекулярный вес (по характеристической вязкости) образующихся полимеров уменьшается.

Следует отметить, что 4-алкоксисметилстиролы способны полимеризоваться также самоизвольно при комнатной температуре. Так, при стоянии в течение 100 час. 4-амилокси- и 4-гексоксисметилстиролы образуют полимеры с выходом 49,0 и 43,1 % соответственно.

Все переосажденные полимеры 4-алкоксисметилстиролов после высушивания представляют собой хрупкие вещества с температурой размягчения от 130 до 290° , которые хорошо растворимы в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и нерастворимы в петролейном эфире и низших спиртах.

Экспериментальная часть

β -Фенилэтилбромид получали по известному способу [2]. 4- β -Бромэтилбензилхлорид синтезировали по видоизмененной методике Джонса и Готза [3]; выход продукта был повышен с 26 до 64%. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и газовводной трубкой помещали 40 мл сухого CCl_4 , 6 г параформа, 8 г безводного хлористого цинка. При перемешивании через реакционную смесь в течение часа пропускали сильный ток сухого HCl . Затем добавляли 37 г β -бромэтилбензола и продолжали пропускание HCl при 50° в течение 5 час.; при этом добавляли еще 2 г безводного хлористого цинка. На следующий день реакционную смесь промывали водой, раствором соды, экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 40 г смеси *пара*- и *ортого*-изомеров с т. кип. 124–127°/2 мм, из которой путем многократного вымораживания и перекристаллизации выделено 30 г (64,3% от теоретич.) 4-(β -бромэтил)бензилхлорида с т. пл. 49–50°. По литературным данным 4- β -(бромэтил)бензилхлорид имеет т. пл. 49–51° [3].

4-Алкооксиметилстиролы. В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 0,17 моля 4- β -бромэтилбензилхлорида, 0,1 г гидрохинона и раствор 0,5 моля едкого кали в 100 мл соответствующего спирта. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до 60–70° 4 часа. Затем спирт отгоняли при небольшом разряжении, остаток обрабатывали водой, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и после удаления растворителя продукт перегоняли в вакууме.

Физико-химические константы, выходы и анализы полученных 4-алкооксиметилстиролов приведены в табл. 2.

Таблица 2
4-Алкооксиметилстиролы

CH ₂ OR 	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Элементарный состав, %			
					найдено	вычис-лено	найдено		вычислено	
							C	H	C	H
CH ₃	72,8	78–79/5	1,5410	0,9726	47,74	45,95	81,20	8,13	81,04	8,16
C ₂ H ₅	89,3	80–82/4	1,5295	0,9566	52,34	50,58	81,70	8,49	81,44	8,70
C ₃ H ₇	87,4	87–88/3	1,5240	0,9462	56,99	55,19	81,28	9,53	81,77	9,15
C ₄ H ₉	74,3	99–100/4	1,5195	0,9401	61,48	59,81	81,52	9,52	81,05	9,54
C ₅ H ₁₁	78,9	107–108/2	1,5135	0,9298	66,09	64,43	81,93	9,57	82,30	9,86
C ₆ H ₁₃	76,0	124–123/3	1,5126	0,9300	70,55	69,05	82,28	10,03	82,51	10,15

Полимеризацию полученных мономеров и выделение полимеров проводили, как описано раньше [4, 5]. Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20° для растворов в толуоле. Температуру размягчения определяли нагреванием полимеров в капилляре.

Выводы

- Синтезированы и охарактеризованы 4-метокси-, 4-этокси-, 4-пропокси-, 4-бутокси-, 4-амилокси- и 4-гексоксиметилстиролы.
- Изучена радикальная полимеризация 4-алкооксиметилзамещенных стиролов в массе и показано, что по реакционной способности мономеры образуют следующий ряд в зависимости от размеров алкооксирадикала $CH_3O > C_2H_5O > C_3H_7O > C_4H_9O > C_5H_{11}O > C_6H_{13}O$.
- Определены характеристическая вязкость и температура размягчения полученных полимеров.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
8 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

- C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 66, 475, 1944.
- Синтезы органических препаратов, Сб. 1, Изд. иностр. лит., 1949, стр. 105.
- G. D. Jones, S. F. Goetz, J. Polymer Sci., 25, 201, 1957.
- Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., 7, 707, 1965.
- Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., 7, 828, 1965.