Доклады Академии наук СССР
1955, Том 102, № 2

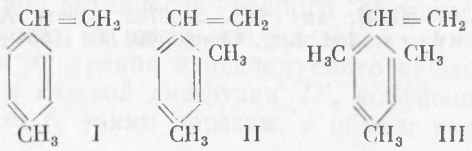
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. М. КОТОН и Т. Г. СМОЛЮК

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛИРОВАННЫХ (В ЯДРЕ) СТИРОЛОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 14 XII 1954)

Метилированные (в ядре) стиролы изучены недостаточно (1), хотя начинают находить все большее применение в промышленности (2). Мы поставили своей задачей изучить влияние числа и взаимного расположения метильных групп, находящихся в бензольном кольце стирола, на способность к полимеризации и на свойства получаемых полимеров. С этой целью были синтезированы: *п*-метилстирол (I), 2,4-диметилстирол (II) и 2,4,6-триметилстирол (III)



В отличие от других авторов, мы синтезировали метилированные стиролы, исходя из бромидов соответствующих углеводородов (толуол, *м*-ксилол и мезитилен), которые по реакции Гриньяра переводились в

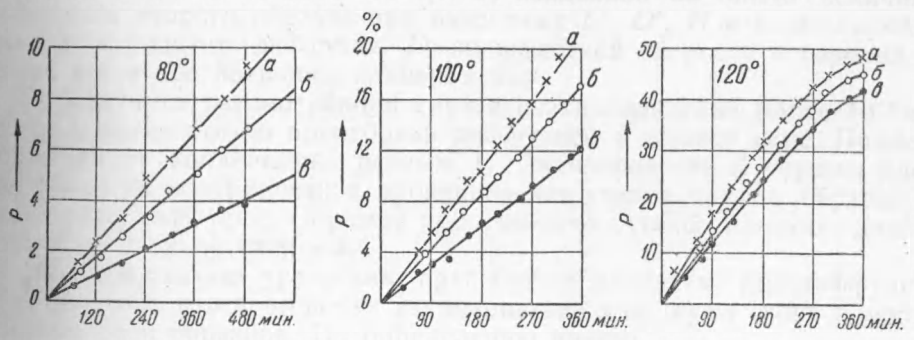


Рис. 1. *а* — метилстирол; *б* — диметилстирол; *в* — стирол

карбинолы; последние над Al_2O_3 дегидратировались в соответствующие стиролы. Мономеры были 99,5—99,6% чистоты и имели следующие физические константы: *п*-метилстирол: т. кип. 68—70° (21 мм), n_D^{20} 1,5415; 2,4-диметилстирол: т. кип. 75—76° (12 мм), n_D^{20} 1,5405; 2,4,6-триметилстирол: т. кип. 103—104° (25 мм), n_D^{20} 1,5305. Кинетика полимеризации метилированных стиролов изучалась при 80, 100 и 120° дилатометрическим путем (ртутный дилатометр конструкции Ефимова).

Изучение кинетики полимеризации (см. рис. 1) показывает, что *п*-метилстирол полимеризуется легче, чем 2,4-диметилстирол, в то время как 2,4,6-триметилстирол не полимеризуется совсем как в от-

сутствие инициаторов, так и при введении 0,5% перекиси бензоила (20 суток при 80 и 150°). Только в присутствии эфирата трехфтористого бора наблюдается образование низкомолекулярного полимера. Переосажденные полимеры имели следующие значения характеристической вязкости: стирол 1,45; *п*-метилстирол 1,40; 2,4-диметилстирол 0,4.

Вычислены энергии активации процесса полимеризации метилированных стиролов, которые имели следующие значения: *п*-метилстирол 16 ккал/мол. и 2,4 диметилстирол 17,5 ккал/мол.

Таким образом, с увеличением числа метильных групп в бензольном кольце стирола снижается способность к полимеризации замещенных стиролов, повидимому, вследствие возникающих пространственных затруднений.

Ииститут высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. П. Шорыгин, Н. В. Шорыгина, ЖОХ, 5, 555 (1935); C. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 68, 1085 (1946); F. Buck, R. Coles, G. Kennedy, F. Morton, J. Chem. Soc., 1949, 2377, 2389; A. Pauw, G. Smets, Bull. Soc. Chim. Belg., 59, 629 (1950); Chem. Abstr., 45, 7373 (1951); В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, ЖОХ, 22, 113 (1952); Matsui, Chem. Abstr., 44, 9186 (1950). [2] Ам. пат. 2555298; Chem. Abstr., 45, 8297 (1951); ам. пар. 2600782; Chem. Abstr., 46, 8418 (1952); J. Dixon, K. Saunders, Ind. Eng. Chem., 46, 652 (1954); Kunst., 44, 114 (1954).