

УДК 66.095.26+678.744+678.746

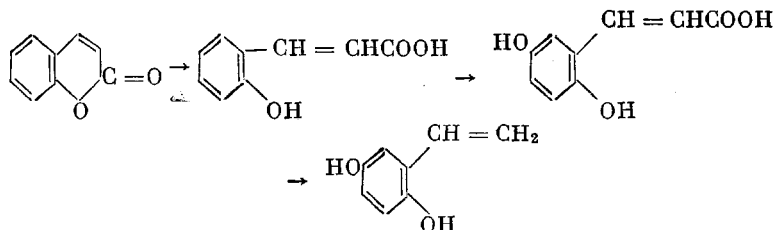
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИБЕНЗОАТА ВИНИЛГИДРОКИНОНА  
С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

*В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Б. М. Хлебников*

В последние годы внимание исследователей привлекает сополимеризация производных винилгидрохинона с различными винильными мономерами, поскольку наличие звеньев винилгидрохинона и его производных открывает перед исследователями широкие возможности. Так, в серии работ, проведенных Кассиди и сотрудниками [1, 2, 4, 8], винилгидрохинон использовали для получения сшитых электрообменных смол. Ушаков с сотрудниками [3] показал, что винилгидрохинон может быть использован для синтеза растворимых высокомолекулярных ингибиторов.

Целью настоящей работы является проведение сополимеризации дибензоата винилгидрохинона (ДБВГ) с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами. Изучаемые пары мономеров не описаны в литературе и представляют интерес.

Винилгидрохинон получали по схеме, предложенной Кассиди [4]:



Окисление *o*-кумаровой кислоты проводили по методу Элбса персульфатом калия в щелочной среде.

Декарбонизацию осуществляли нагреванием диоксикоричной кислоты при 220° и остаточном давлении 0,02 мм. Очищенный перекристаллизацией из бензола винилгидрохинон имел т. пл. 111°. Бензоилирование проводили по методу Шоттен-Баумана действием хлористого бензоила в сильно щелочной среде при комнатной температуре.

Полученный ДБВГ очищали растворением в теплом спирте и осаждением в воду. Сушку ДБВГ проводили на воздухе в течение нескольких суток, затем над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и в вакууме при комнатной температуре.

АК и МАК после двукратной перегонки в вакууме имели следующие показатели преломления: АК  $n_D^{20}$  1,421, МАК  $n_D^{20}$  1,431.

Сополимеризацию ДБВГ с АК и МАК проводили в запаянных трубках Карриуса в среде толуола в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, взятом в количестве 1% от веса исходной смеси мономеров, при 60°. Удаление O<sub>2</sub> осуществляли трехкратной промывкой специально очищенным азотом.

Продолжительность различных опытов менялась в пределах от 40 мин. до 2 час. Выделенные сополимеры промывали толуолом и эфиром, растворяли в диметилформамиде и осаждали, в зависимости от содержания ДБВГ, одним из следующих растворителей: уксусной кислотой, дихлорэтаном, петролейным эфиром. Сушку полимеров проводили в вакууме при 60°.

Глубину превращения определяли по выходу полимера. Состав сополимера определяли на основании данных элементарного анализа.

На основании полученных результатов, представленных в табл. 1, были рассчитаны по методу Майо и Льюиса [7] относительные активности ( $r_1$  и  $r_2$ ), которые оказались равными для пары АК ( $r_1$ ) — ДБВГ ( $r_2$ ):  $r_1 = 0,44 \pm 0,13$ ;  $r_2 = 0,95 \pm 0,002$ ; для пары МАК ( $r_1$ ) — ДБВГ ( $r_2$ ):  $r_1 = 1,91 \pm 0,23$ ;  $r_2 = 0,91 \pm 0,25$ .

Таблица 1

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси  
МАК и АК ( $M_1$ ) и ДБВГ ( $M_2$ )

Число ммоль в исходной смеси		$\frac{M_1^0}{M_2^0}$	Выход сополимера, %	Содержание углерода в сополимере, %	Состав сополимера, мол. %		Число ммоль в оставшейся смеси		$\frac{M_1}{M_2}$
$M_1^0$	$M_2^0$				$M_1^1$	$M_2^1$	$M_1$	$M_2$	
МАК ( $M_1$ ) — ДБВГ ( $M_2$ )									
6,493	1,3619	4,7676	25,79	61,99	90,52	9,48	4,466	1,116	4,002
4,1314	1,9866	2,0796	13,39	64,5	83,6	16,4	3,259	1,844	1,766
1,0433	1,1324	1,0433	4,09	71,0	59,5	40,5	0,835	0,896	0,932
АК ( $M_1$ ) — ДБВГ ( $M_2$ )									
8,7388	1,1485	7,6089	6,94	67,2	72,62	27,38	8,263	1,0465	7,895
6,5541	1,5796	4,1492	17,24	60,55	63,23	36,77	5,9095	1,2133	4,870
2,4056	2,4034	1,0001	23,80	72,00	50,75	49,25	1,8861	1,8203	1,007

Для пары ДБВГ — АК относительная реакционная способность АК к радикалу ДБВГ ( $1/r_2$ ) равна 1,05.

Относительная реакционная способность ДБВГ к радикалу АК ( $1/r_1$ ) равна 2,4. Для пары ДБВГ — МАК относительная реакционная способность МАК к радикалу ДБВГ равна 1,08, а мономера ДБВГ к радикалу МАК — 0,5.

Таблица 2

Факторы активности мономеров

Мономеры	$Q$	$e$
ДБВГ *	1,61	0,05
Акриловая кислота	1,58	1,0
Метакриловая кислота	2,0	0,7
Стирол	1,0	-0,8

\* Значения  $Q$  и  $e$  представляют собой средние величины, вычисленные по результатам сополимеризации ДБВГ с АК и МАК.

Для определения факторов активности ДБВГ, т. е. его индивидуальных характеристик, была использована схема  $Q - e$ , предложенная Алфреем Прайсом [5], связывающая удельную активность ( $Q$ ) и полярность продукта присоединения радикала ( $e$ ) с относительными активностями ( $r_1$  и  $r_2$ ) следующими уравнениями:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)], \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)].$$

Значения  $Q$  и  $e$  для АК и МАК были заимствованы из данных о сополимеризации этих мономеров со стиролом, полученных Чепином и сотрудниками [6].

Удельная активность ( $Q$ ) ДБВГ, рассчитанная по данным о сополимеризации с АК, равна 1,43; полярность  $e = 0,06$ . Из данных о сополимеризации ДБВГ с МАК  $Q = 1,80$ ,  $e = 0,04$ .

Численные значения  $Q - e$  для исследуемых мономеров приведены в табл. 2.

На основе приведенной схемы  $Q - e$  с учетом полуколичественного характера схемы можно сделать некоторые выводы.

Введение в стирол сложноэфирных бензоатных групп приводит к ослаблению электронодонорных свойств бензольного кольца, что подтверждает изменение положения на схеме  $Q - e$  ( $e$  изменяется от  $-0,8$  до  $0,05$ ). Удельная активность при этом несколько увеличивается. Замещение водорода при двойной связи в акриловой кислоте на метильную группу суммарно ослабило электрооакценторный характер карбоксильной группы, что привело к изменению значения  $e$  (для АК  $e = 1,0$ , для МАК  $e = 0,7$ ) и некоторому увеличению удельной активности МАК.

### Выводы

1. Проведена сополимеризация дибензоата винилгидрохинона с акриловой и метакриловой кислотами и определены относительные активности в присутствии динитрила азонзомасляной кислоты при  $60^\circ$ .

2. Рассчитаны факторы активности (по схеме  $Q - e$ ) для дибензоата винилгидрохинона.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
2 XII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Cassidy, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 402, 1949.
2. I. H. Updegraff, H. G. Cassidy, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 409, 1949.
3. С. Н. Ушаков, О. М. Климова, О. С. Карчмарчик, Э. М. Смольская, Докл. АН СССР, **143**, 231, 1962.
4. H. Kamagava, H. G. Cassidy, J. Polymer Sci., A1, **1**, 1971, 1963.
5. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Соплимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
6. E. S. Charin, G. E. Ham, C. K. Mills, J. Polymer Sci., **4**, 597, 1949.
7. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
8. H. G. Cassidy, M. Ezrin, I. H. Updegraff, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1615, 1953.

### COPOLYMERIZATION OF VINYLHYDROQUINONE DIBENZOATE WITH ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS

*V. F. Kazanskaya, O. M. Klimova, B. M. Khlebnikov*

#### Summary

The copolymerization of vinylhydroquinone dibenzoate (VHD) with acrylic and methacrylic acids has been carried out by a radical mechanism. The monomer activity ratios have been determined according to Mayo and Lewis' integral method. The values of  $Q - e$  for VHD have been calculated from the experimental data, using the procedure of Alfrey and Price. The specific activity of VHD is of the same order of magnitude as that of styrene. Owing to the electron acceptor nature of the substituents, VHD has a positive  $e$  value.