

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

*Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян*

Несмотря на большое число исследований в области синтеза и полимеризации производных 4-винилбензойной кислоты [1—4], 2-винилбензойная кислота и ее производные оставались до сих пор почти не изученными. Нам казалось необходимым восполнить этот пробел и исследовать полимеризацию различных производных 2-винилбензойной кислоты.

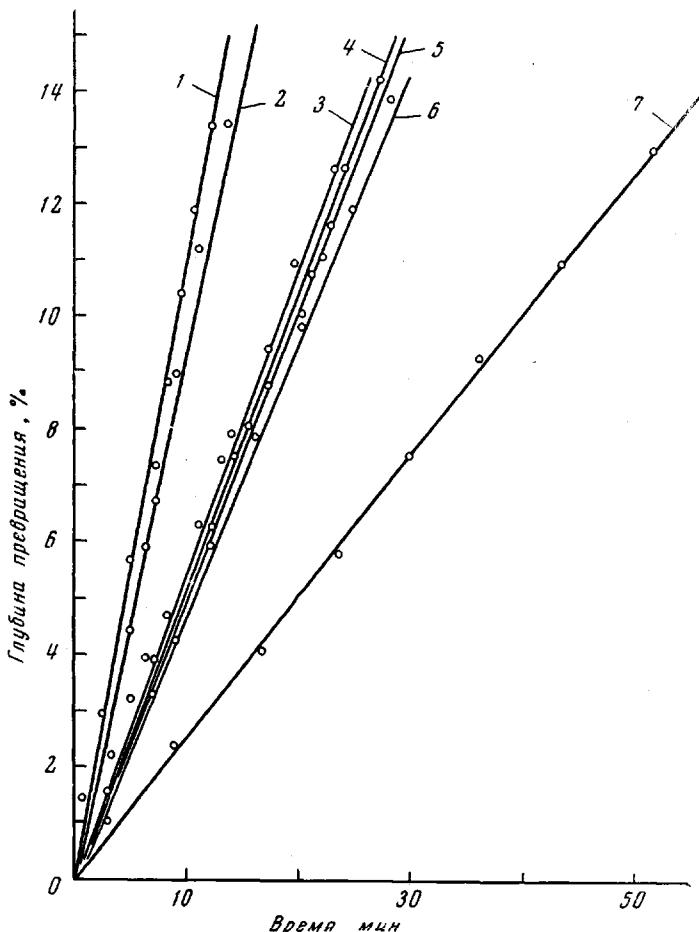


Рис. 1. Начальные скорости полимеризации 2-ВБК и ее производных:

1 — фениламид, 2 — метиламид, 3 — метиловый эфир, 4 — амид,  
5 — фениловый эфир, 6 — 2-ВБК, 7 — диметиламид

Ранее нами был осуществлен синтез 2-винилбензойной кислоты (2-ВБК) и некоторых ее производных [5]. В настоящей работе приводятся результаты радикальной полимеризации 2-ВБК, хлорангидрида, метилового и фенилового эфиров, амида, а также N-метил-, N,N-диметил- и N-фениламидов. Полимеризацию упомянутых мономеров проводили в растворе в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты

(ДАК). Условия полимеризации, а также некоторые свойства полученных полимеров приведены в таблице. С целью сравнения реакционной способности производных 2-ВБК изучение полимеризации проводили также дилатометрическим методом в одномолярном растворе в присутствии  $5 \cdot 10^{-3}$  моль / л ДАК при  $80^\circ$ . Полимеризацию эфиров 2-ВБК осуществляли в растворе в толуоле, а самой кислоты и ее амидов — в растворе в диметил-

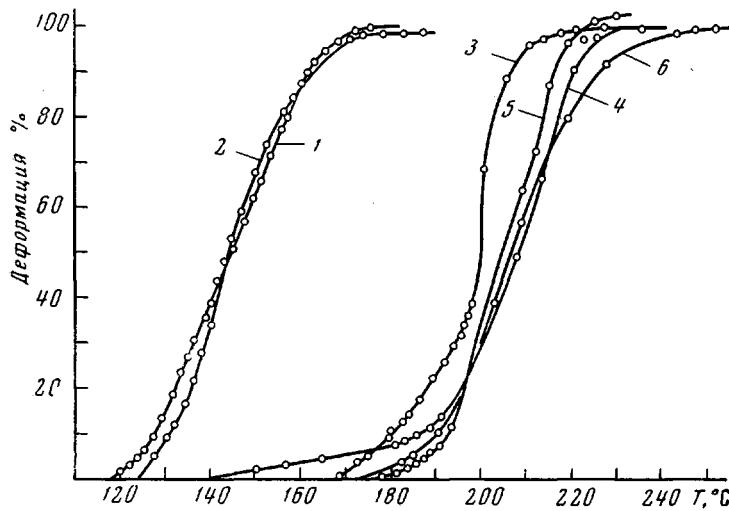
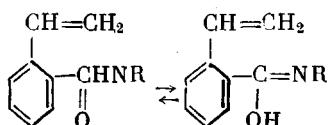


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 2-ВБК и ее производных:

1 — фениловый эфир, 2 — метиловый эфир, 3 — 2-ВБК, 4 — метиламид,  
5 — фениламид, 6 — диметиламид

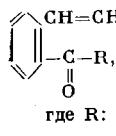
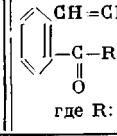
формамиде. В аналогичных условиях для хлорангидрида 2-ВБК нам не удалось получить воспроизводимых результатов, очевидно, вследствие дезактивации инициатора под влиянием высокоактивной хлорангидридной группы. При сопоставлении полученных кинетических кривых (см. рис. 1) видно, что 2-ВБК, ее незамещенный амид, метиловый и фениловый эфиры полимеризуются почти с одинаковой скоростью, в то время как замещенные амиды по скорости полимеризации заметно отличаются друг от друга и образуют ряд: фениламид  $>$  метиламид  $>$  диметиламид. Следует отметить, что N-монозамещенные амиды 2-ВБК полимеризуются значительно быстрее, чем ее эфиры, незамещенный или дизамещенные амиды. Причины такого поведения, по-видимому, является большая склонность монозамещенных амидов по сравнению с незамещенным амидом к кето-енольной таутомерии:



Образовавшийся радикал енольной формы вследствие слабого сопряжения меньше стабилизован и, следовательно, обладает большой способностью к полимеризации. Среди изученных нами производных 2-ВБК самая высокая скорость полимеризации наблюдается у N-фениламида, у которого тенденция к образованию енольной формы больше.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые полученных полимеров. Термомеханические свойства очищенных образцов полимеров определяли на приборе, сконструированном Цетлиным с сотрудниками [6]. Полимеры 2-ВБК и ее амидов обладают достаточно высокой термостойкостью

**Полимеризация 2-ВБК и ее производных в 50%-ном растворе в диметилформамиде (ДМФА) или в толуоле (Т) в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80° (Продолжительность реакции 4 часа)**

 где R:	Раствори-тель	Выход полими-ра, %	[η] полими-ра, дл/г	T <sub>c</sub> полими-ра, °С	 где R:	Раствори-тель	Выход полими-ра, %	[η] полими-ра, дл/г	T <sub>c</sub> полими-ра, °С
OH	ДМФА	57,0	0,46	177	NH <sub>2</sub>	ДМФА	84,0	0,17	—
Cl	Т	66,0	0,09	—	NHCH <sub>3</sub>	ДМФА	80,0	0,30	189
OCH <sub>3</sub>	Т	69,0	0,14	130	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ДМФА	36,0	0,12	190
OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Т	52,0	0,08	124	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ДМФА	92,0	0,15	191

и их температура стеклования ( $T_c$ ) значительно выше  $T_c$  полимеров эфирных производных. Нужно отметить, что  $T_c$  полимеров хлорангидрида и незамещенного амида нам не удалось определить, так как при проведении определения происходит структурирование с образованием нерастворимых и неплавких полимеров.

Полученные полимеры 2-ВБК и ее производных представляют собой белые порошки. Полимеры хлорангидрида и эфирных производных растворимы в ароматических и хлорсодержащих углеводородах, а полимерные амиды растворимы в диметилформамиде.

### Экспериментальная часть

Мономеры — 2-ВБК и ее производные — синтезировали по ранее описанной методике [5]. Полимеризацию мономеров проводили ампульным и дилатометрическим методами в растворах в толуоле или диметилформамиде. Измерение скорости полимеризации проводили в дилатометрах с калиброванными капиллярами. Мономеры, содержащие соответствующие количества инициатора и растворителя, предварительно освобождали от растворенных газов методом замораживания и оттаивания в вакууме ( $10^{-1}$ — $10^{-3}$  мм). Заполнение дилатометра производили в глубоком вакууме, применяя для этой цели специальное устройство («гребенку»). Заполненные дилатометры помещали в проточный термостат, в котором поддерживали желаемую температуру с точностью  $\pm 0,01$ — $0,05$ . Нулевую отметку в капилляре устанавливали с момента движения мениска в обратном направлении (уменьшение объема). Пересчетный коэффициент при данной температуре вычисляли определением (методом осаждения) количества полимера, образовавшегося в двух параллельных опытах.

Измерение  $[\eta]$  проводили в вискозиметре Оствальда при 25° для растворов полимеров хлорангидрида и эфиров в толуоле и 2-ВБК и амидов в диметилформамиде. При определении  $T_c$  полученных полимеров прилагаемая нагрузка была равной 0,34 кГ/см<sup>2</sup>.  $T_c$  определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс.

### Выводы

Проведена радикальная полимеризация 2-винилбензойной кислоты и некоторых ее производных в присутствии  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л динитрила азотизомасляной кислоты при 80° в растворах в толуоле и диметилформамиде. Установлено, что в изученных условиях 2-винилбензойная кислота, ее незамещенный амид, метиловый и фениловый эфиры полимеризуются почти с одинаковой скоростью. По скорости полимеризации N-замещенные амиды заметно отличаются друг от друга и образуют ряд: фениламид > метиламид > диметиламид. Высказано предположение, что причиной высокой скорости полимеризации N-монозамещенных амидов 2-винилбензойной кислоты по сравнению с другими производными является большая склонность монозамещенных амидов к кето-енольной тautомерии. Определены характеристические вязкости и температуры стеклования полученных полимеров.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
12 V 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2250, 1945; 68, 2106, 1946.
  2. Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 760.
  3. Н. В. Адррова, К. К. Хоменкова, А. М. Дубнова, М. М. Котон, Ж. общ. химии, 32, 2267, 1962; 34, 1545, 1964; Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 195.
  4. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян, С. Г. Мацоян, Г. С. Колесников, Изв. АН АрмССР, 18, 418, 421, 1965; Высокомолек. соед., 7, 707, 828, 1965; Б9, 218, 1967.
  5. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Ж. органич. химии, 6, 139, 1970.
  6. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

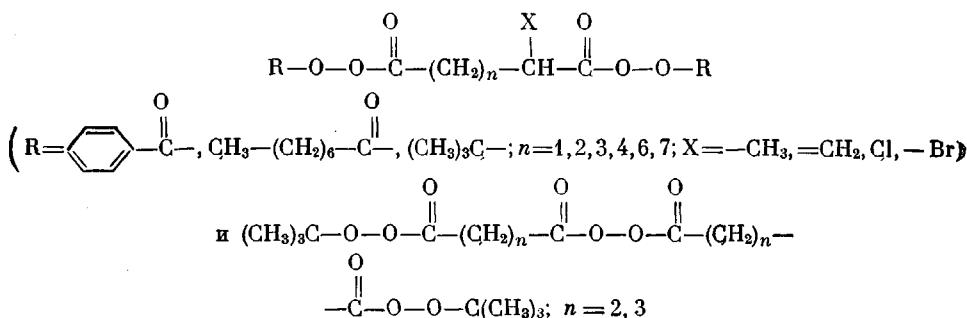
УДК 678.74:66.095.264

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИПЕРЕКСНЫХ И ТРИПЕРЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

**С. С. Иванчев, Т. А. Толпигина, А. И. Присяжнюк,  
В. И. Галибей**

Одним из возможных методов синтеза блок-сополимеров является использование в качестве инициаторов полимеров с активными перекисными концевыми группами. В литературе опубликовано несколько способов введения концевых перекисных групп в полимер [1, 2]. Учитывая существенные недостатки этих методов, нам казалось интересным рассмотреть возможность использования ди- и триперекисных соединений для получения полимеров, содержащих перекисные группы, и блок-сополимеров на их основе.

Применение для этой цели симметричных диперекисных соединений с одинаковыми по устойчивости перекисными группами [3, 4] оказалось недостаточно эффективным. Содержание О—О-групп в среднем на одну макромолекулу полимера при глубине превращения 30—40% составляло всего 0,3—0,4 и уменьшалось с глубиной конверсии. Поэтому нами были исследованы содержащие неодинаковые по термической устойчивости перекисные группы ди- [5, 6] и триперекисные соединения общего строения:



В случае диперекисей различие в устойчивости двух перекисных групп достигается введением заместителя в  $\alpha$ -положение к ацильной группе одной из них [7], в случае триперекисей — различным строением перекисных групп (диацильная и две перэфирных перекисных группы).

Кинетические параметры термического разложения рассмотренных нами перекисей приведены в табл. 1. Существенное различие в константах