

2. Применение указанного метода к растворам ПФИФА в двухкомпонентных растворителях ДМФА — LiCl и DMAA — LiCl свидетельствует о преимущественной адсорбции соли макромолекулярными цепями.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию  
19 I 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 205.
2. Г. Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 332.
3. А. J. Deutsch, W. Brandel, M. Baranowna-Tarasiuk, Z. phys. chem., 235, 1, 1967; 236, 11, 1967.
4. С. С. Базанов, Структурная рефрактометрия, Изд-во МГУ, 1959, стр. 177.
5. W. Heller, J. Phys. Chem., 69, 1423, 1965.
6. W. Heller, J. Polymer Sci., 4, A-2, 209, 1966.
7. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968, стр. 362.
8. М. В. Huglin, J. Appl. Polymer. Sci., 9, 3963, 1965.
9. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 157.
10. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, 1960, стр. 254.
11. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, А. Б. Пакшвер, Сб. Гетероцепные волокна, изд-во «Химия», 1967, стр. 11.
12. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, А. Б. Пакшвер, Сб. Синтетические волокна, изд-во «Химия», 1969, стр. 58.
13. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова. Тезисы XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, изд-во «Наука», 1969, стр. 104.
14. A. F. Diorio, E. Lippincott, L. Mandelkern, Nature, 195, 1296, 1962.
15. R. A. Cenig, R. E. Richards, Trans. Faraday Soc., 59, 1972, 1963.

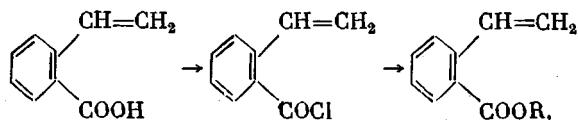
УДК 541.64:678.744

## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ 2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

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

Несмотря на значительные исследования в области синтеза и полимеризации производных 4-винилбензойной кислоты [1—4], 2-винилбензойная кислота и ее производные оставались до сих пор неизученными.

Ранее нами осуществлен синтез и полимеризация 2-винилбензойной кислоты и некоторых ее производных [5, 6]. В настоящей работе описан синтез и полимеризация эфирных и аминоэфирных производных 2-винилбензойной кислоты, синтез которых осуществлен действием хлористого тионила на 2-винилбензойную кислоту и последующим взаимодействием полученного хлорангидрида с соответствующими спиртами в присутствии триэтиламина в растворе абсолютного эфира по схеме



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Физико-химические свойства синтезированных мономеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эфиры 2-винилбензойной кислоты

R	Выход, %	T. кип., °C <sub>жкл</sub>	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ, %						
					найдено	вычислено	найдено			вычислено			
							C	H	N	C	H	N	
CH <sub>3</sub>	70,0	71—73—1	1,5498	1,0844	47,62	45,91	74,19	6,33	—	74,11	6,21	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	81,0	88,5—89,5/1	1,5329	1,0519	51,97	50,58	75,12	7,03	—	74,96	6,86	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85,3	108—110/3	1,5269	1,0278	57,14	55,20	75,88	7,41	—	75,76	7,30	—	—
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	82,9	90—91/3	1,5281	1,0489	55,84	55,20	75,70	7,24	—	75,76	7,30	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	67,5	117—118/2	1,5200	1,0129	61,30	59,92	76,54	7,79	—	76,43	7,89	—	—
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72,4	103—104/1	1,5210	1,0118	61,48	59,92	76,00	8,11	—	76,43	7,89	—	—
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	66,6	116—118/2	1,5155	1,0038	65,62	64,44	77,11	8,75	—	77,03	8,31	—	—
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	68,3	119—120/2	1,5140	1,0033	65,49	64,44	77,01	8,53	—	77,03	8,31	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	64,9	154—156/3	1,5063	0,9861	70,00	69,05	77,03	8,69	—	77,55	8,67	—	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70,0	т. пл. 29—30	—	—	—	—	80,16	5,43	—	80,33	5,39	—	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	* 65,8	166/6	1,5330	1,0445	65,14	63,76	71,08	8,04	6,73	71,20	7,81	6,3	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	** 63,6	153—155/5	1,5380	1,0568	73,19	71,88	72,62	8,40	5,96	72,83	8,56	5,65	—

\* Гидрохлорид — т. пл. 133—134°. Найдено %: N 5,96, Cl 13,58. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub>. Вычислено %: N 6,20, Cl 13,86. Иодметилат — т. пл. 155—156°. Найдено %: 4,20, I 31,86. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>INO<sub>2</sub>. Вычислено %: N 3,89, I 32,04.

\*\* Гидрохлорид — т. пл. 127—128°. Найдено %: N 4,86, Cl 12,75. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>2</sub>. Вычислено %: N 4,93, Cl 12,49. Иодметилат — т. пл. 92—93°. Найдено %: N 3,64, I 32,21. C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>INO<sub>2</sub>. Вычислено %: N 3,59, I 32,00.

Таблица 2

Полимеризация эфиров 2-винилбензойной кислоты в масце  
в присутствии 0,5 мол. % ДАК

(Продолжительность полимеризации 3 часа, 80°)

 COOR, где R	Выход по- лимера, %	$T_c$ , °C	$[\eta]$ *, dL/g
CH <sub>3</sub>	69,0	130	0,14
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,0	124	0,08
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	49,7	118	0,45
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> †	45,7	108	0,36
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	47,4	146	0,48
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76,2	66	0,42
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	79,0	127	0,27
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	43,5	92	0,36
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	77,5	68	0,55
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	58,3	45	0,45
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	77,6	69	0,48

\* В толуоле при 20°.

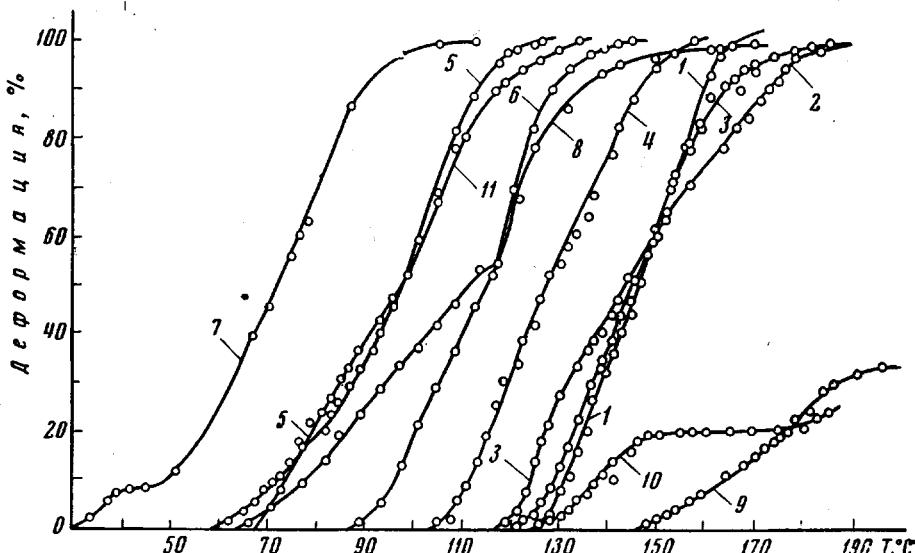
Выход, температура стеклования  $T_c$  и характеристическая вязкость  $[\eta]$  полученных при этом полимеров приведены в табл. 2. С целью сравнения реакционной способности эфиров 2-винилбензойной кислоты полимеризацию проводили также в растворе в толуоле. При сопоставлении полученных кинетических кривых видно, что метиловый и фениловый эфиры полимеризуются почти с одинаковой скоростью, в то время как по мере увеличения длины цепи *n*-алкильной группы эфиров 2-винилбензойной кислоты их способность к полимеризации понижается в ряду CH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> > изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> > изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> > C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. Для количественной оценки реакционной способности на примере метилового и гек-

Таблица 3

## Скорость полимеризации эфиров 2-винилбензойной кислоты по отношению стирола

Мономер	Температура, °С	$v \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$k \cdot 10^4$ , л/моль·сек	$E$ , ккал/моль	Относительная скорость при 80° по сравнению со стиролом
Стирол	80	0,290	4,102		1,00
Метиловый	60	0,325	4,590		3,13
	70	0,488	6,896		
	80	0,910	12,850		
Фениловый	80	0,851	11,980		2,92
Этиловый	80	0,507	7,140		1,74
н-Проциловый	80	0,416	5,860		1,42
н-Бутиловый	80	0,362	5,098		1,24
н-Амиловый	80	0,297	4,190		1,02
н-Гексиловый	60	0,083	1,176	18,81	0,91
	70	0,203	2,859		
	80	0,253	3,723		

силового эфиров 2-винилбензойной кислоты были определены начальные скорости  $v$  при небольших глубинах превращения (до 12%) мономеров и вычислены эффективные константы скоростей  $k$  полимеризации из обычного уравнения цепной полимеризации в жидкой фазе  $v = k [M] \cdot [I]^{1/2}$ .



Термомеханические свойства полимеров \*-CH=CH-COOR:

1 — CH<sub>3</sub>; 2 — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 3 — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 4 — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; 5 — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 6 — C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>; 7 — C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; 8 — (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; 9 — изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; 10 — изо-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; 11 — изо-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

С целью выяснения влияния сложно-эфирной группы изучена полимеризация стирола в аналогичных условиях и вычислены значения относительных скоростей реакции эфиров 2-винилбензойной кислоты по отношению к стиролу. Результаты исследований приведены в табл. 3. Из полученных данных видно, что метиловый и фениловый эфиры 2-винилбензойной кислоты полимеризуются почти в три раза быстрее по отношению

к стиролу, с удлинением цепи  $\eta$ -алкильного остатка эфиров скорость их полимеризации уменьшается, а амиловый и гексиловый эфиры полимеризуются почти с той же скоростью, что и стирол.

Все полученные полимеры эфиров 2-винилбензойной кислоты представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и нерастворимые в петролейном эфире и низших спиртах. С увеличением длины неразветвленного углеводородного остатка эфирной группировки температуры стеклования полимеров поникаются (рисунок).

### Экспериментальная часть

**Э ф и р ы 2 - в и н и л б е н з о й н о й к и с л о т ы.** В колбу с обратным ходильником помещали 0,1 моля соответствующего спирта и 6 мл триэтиламина, растворенного в 50 мл эфира, охлаждали ледяной водой, прибавляли 0,029 моля хлорангидрида 2-винилбензойной кислоты, растворенного в 50 мл абсолютного эфира, и оставляли на ночь. Выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, фильтрат промывали разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме.

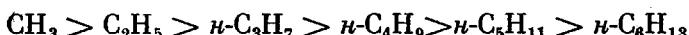
**П о л и м е р и з а ц и я.** Полимеризацию проводили в массе в присутствии 0,5 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты при 80° в растворе (толуол) дилатометрическим методом. Образовавшиеся полимеры очищали двукратным осаждением из бензольных растворов метанолом и сушили при 54° в вакууме (10—20 мм).

$T_c$  полученных полимеров определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханическим методом при нагрузке пуансона 0,34 кГ/см<sup>2</sup>.

### Выводы

1. Синтезированы и охарактеризованы метиловый, этиловый, пропи-ловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, амиловый, изоамило-вый, гексиловый, фениловый,  $\beta$ -диметиламиноэтиловый и  $\beta$ -диэтиламиноэтиловый эфиры 2-винилбензойной кислоты.

2. Проведена радикальная полимеризация синтезированных эфиров в массе и растворе и показано, что по мере увеличения длины цепи  $\eta$ -алкильной группы эфиров 2-винилбензойной кислоты их способность к полимеризации понижается в ряду



3. С увеличением длины неразветвленного углеводородного остатка эфирной группировки температуры стеклования полимеров поникаются.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
19 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Maguel, 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. органич. химии, 32, 2267, 1962; 34, 1545, 1964; Высокомолек. соед., 4, 195, 1963.
4. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Г. С. Колесников, Изв. АН АрмССР, химич. науки, 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. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., Б12, 463, 1969.