

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3-ВИНИЛ-(БЕНЗИАЗОЛИНТИОНА-2) С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*A. A. Ким, Л. В. Завьялова, Н. К. Рожкова,
А. С. Банк, М. А. Аскаров*

Синтез 3-винил-(бензтиазолинтиона-2) (3-ВБТТ) осуществляли взаимодействием бензтиазолинтиона-2 в толуоле с α -хлоракриловой кислотой. Структура полученного мономера доказывалась методами ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и данными элементного анализа.

Исследована сополимеризация 3-винил-(бензтиазолинтиона-2) с метил(МА)- и метилметакрилатом (ММА) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при 60°. Состав сополимеров определен спектрофотометрически. Константы сополимеризации МА и 3-ВБТТ имели значения $r_1 = 2,64$, $r_2 = 0,35$, $Q_2 = 0,1$, $e_2 = -0,29$ и для MMA и 3-ВБТТ $r_1 = -5,88$, $r_2 = 0,11$, $Q_2 = 0,1$, $e_2 = -0,32$.

Установлено, что 3-ВБТТ имеет меньшую склонность к чередованию при сополимеризации с МА, чем его изомер — 2-винилтиобензтиазол (2-ВТБТ), что объясняется различием в структуре и полярности.

Ранее было установлено, что непредельные производные 2-меркапто-бензтиазола можно использовать в качестве сомономеров при химической стабилизации поливинилхлорида и полиметилметакрилата [1]. В связи с получением стабилизованных полимеров нами изучена сополимеризация 3-ВБТТ с МА и MMA в присутствии инициатора радикального типа.

В литературе отсутствуют сведения о полимеризации 3-ВБТТ; имеются лишь данные о синтезе, полимеризации и сополимеризации его изомера — 2-ВТБТ. Так, Шостаковский с сотрудниками винилированием 2-меркапто-бензтиазола в щелочной среде получили 2-ВТБТ, который затем сополимеризовали с MMA и стиролом [2]. Кроме того, проведена полимеризация 2-ВТБТ и осуществлен ряд полимераналогичных превращений на основе полученного полимера [3].

3-ВБТТ получали по методу [4]. После испарения растворителя кристаллическую массу обрабатывали раствором щелочи для отделения непрореагированного бензтиазолинтиона-2. Получен 3-ВБТТ с выходом 85%, т. пл. 56—57° (перекристаллизован из этанола), содержание азота для $C_8H_7NS_2$ найдено — 7,22%, вычислено — 7,25%. В ИК-спектре присутствуют пики поглощения: 1630 см^{-1} , характерный для группы $\text{CH}_2 = \text{CH}-$, и 1340 см^{-1} , соответствующий колебаниям $\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

В спектре ЯМР, снятом относительно тетраметилсилона, содержится двухпротонный квартет от группы $=\text{CH}_2$ при $\delta = 5,33$ — $5,62$ м.д., однопротонный триплет от группы $-\text{CH}=$ при $\delta = 6,7$ — $6,98$ м.д. и четырехпротонный мультиплет протонов ароматического кольца при $\delta = 7,02$ — $7,24$ м.д. Максимум поглощения в УФ-спектре 3-ВБТТ при $\lambda = 330$ нм свидетельствует о N-замещении в молекуле бензтиазолинтиона-2 (рис. 1).

МА и MMA после многократной промывки 5%-ной щелочью, водой сушили и перегоняли, отбирая фракции: МА 62°/400 ммр , $n_D^{20} 1,4116$; MMA 82°/400 ммр , $n_D^{20} 1,4160$. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты, перекристаллизованный из спирта, с т. пл. 103°.

Смесь мономеров помещали вместе с 0,02 вес.% инициатора в ампулы, дегазировали до 10^{-3} ммр и термостатировали при $60 \pm 0,1^\circ$. Образовавшиеся сополимеры (конверсия до 6—8%) четырехкратно осаждали из ацетонового раствора метанолом для полного удаления непрореагировавших мономеров.

Состав сополимеров определяли по оптической плотности растворов в хлороформе при $\lambda = 330$ нм , учитывая, что для 3-ВБТТ $\epsilon = 2,5 \cdot 10^4$ л/моль·см (рис. 1). Константы сополимеризации рассчитывали по дифференциальному уравнению составов сополимеров графическим методом Файнемана — Росса [5] (рис. 2).

Из литературных данных видно, что данные по сополимеризации 3-ВБТТ с MMA, приведенные Хартом в [6], на самом деле относятся и к сополимеризации системы 2-ВТБТ — МА [3]. В последней работе 2-ВТБТ подвергли изомеризации нагреванием при 120° 30 час., причем одновременно с образованием 3-ВБТТ происходила термическая полимеризация мономера. Условия сополимеризации 2-ВТБТ и МА позволяют заключить, что изомеризации мономера при этом не происходит [3].

Константы сополимеризации 3-ВБТТ с МА и ММА

M_1	M_2	r_1	r_2	$1/r_1$	$r_1 r_2$	Q_2	e_n
МА *	2-ВТБТ	0,40	1,0	10,0	0,40	1,68	-0,92
МА	3-ВБТТ	2,64	0,35	0,38	0,92	0,10	-0,29
MMA	»	5,88	0,41	0,17	0,65	0,10	-0,32

* Данные [3, 7]; для МА и MMA $Q_1 = 0,42$ и $0,74$; $e_1 = 0,6$ и $0,4$ [7].

Как видно из таблицы, активность 2-ВТБТ при сополимеризации с МА значительно выше, чем у 3-ВБТТ.

Ранее при полимеризации MMA и МА в присутствии аллильных производных было обнаружено, что ингибирующая активность, свойственная 2-аллилтиобензтиазолу, полностью исчезает при перемещении аллильной группы в положение 3 (3-аллилбензтиазолинион-2) [8]. Существенное влияние на это оказывает взаимодействие неспаренного электрона на аллильного радикала с неподеленной парой электронов атомов азота или серы. В случае винильных производных 2-меркаптобензтиазола наблюдается близкая по характеру картина. Результаты расчетов констант Q и e по схеме Алфрея — Прайса пока-

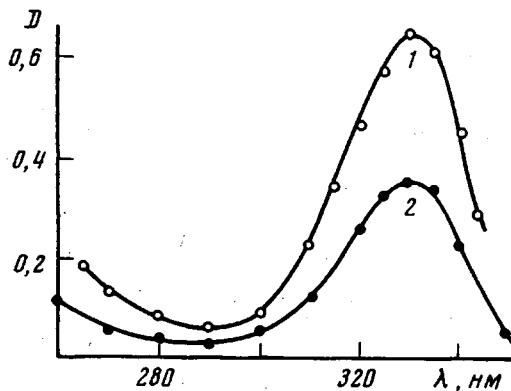


Рис. 1

Рис. 1. УФ-спектры в хлороформе:
1 — 3-ВБТТ, $c = 2,58 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 — сополимер МА : 3-ВБТТ (99,34 : 0,66 мол.%), $c = 0,17$ г/л

Рис. 2. Зависимость $F(1 - f)$ от F_f^2 для расчета констант сополимеризации:
1 — MMA : 3-ВБТТ, 2 — МА : 3-ВБТТ

зывают, что двойная связь в 2-ВТБТ обладает большей полярностью и, следовательно, реакционной способностью, чем у 3-ВБТТ.

Относительная активность 2-ВТБТ к радикалу МА на конце растущей цепи значительно больше, чем у 3-ВБТТ ($1/r_1$), что находится в соответствии со схемой

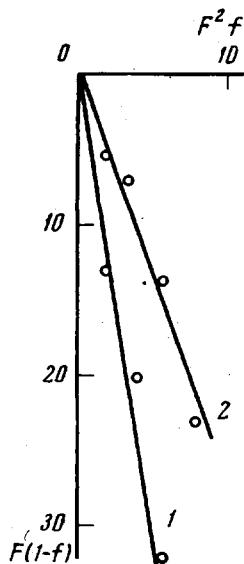
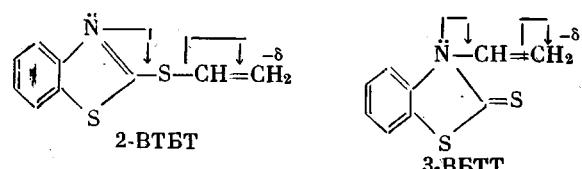


Рис. 2

из которой видно, что меньшее сопряжение винильной связи с ядром во втором случае приводит к снижению ее реакционной способности.

Из величин произведения констант сополимеризации можно видеть, что 2-ВТБТ имеет большую склонность к чередованию в цепи при сополимеризации с МА, чем 3-ВБТТ. Это обусловлено различием в полярности винильных мономеров и МА, составляющем 1,52 и 0,89 для 2-ВТБТ и 3-ВБТТ соответственно [9].

Данные по сополимеризации ММА с 3-ВБТТ подтверждают эти выводы и свидетельствуют о снижении реакционной способности винильного производного 2-меркаптобензтиазола при миграции непредельной группы из положения S в N.

Институт химии
АН УзбССР

Поступила в редакцию
29 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Saidov, E. Shakirova, M. Askarov, A. Bank, J. Polymer Sci., C40, 199, 1973.*
2. *M. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1250.*
3. *R. J. Kern, J. Polymer Sci., 43, 549, 1960.*
4. Авт. свид. 412197, 1974.
5. *M. Fineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.*
6. *R. Hart, Makromolek. Chem., 40, 143, 1961.*
7. *Л. Дж. Янг, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 597.*
8. *Б. Д. Саидов, А. С. Банк, М. А. Аскarov, ВИНИТИ, Деп. № 3241-71, 1971.*
9. *T. Алфрей, Л. Янг, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 65.*

УДК 541(64 + 24) : 547.458.81

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕНИЛКАРБАНИЛАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ

*Л. Н. Андреева, П. Н. Лавренко, Э. У. Уринов,
Л. И. Кузенко, В. Н. Цветков*

Не так давно были опубликованы работы [1], в которых возникновение жесткости молекул производных целлюлозы рассматривали как проявление сильного влияния объемных эффектов. В связи с этим к анализу конформаций молекул производных целлюлозы были применены методы [2], свободные от модельных предположений гидродинамических теорий и термодинамических свойств растворов,— изучение двойного лучепреломления в механическом и электрическом полях. В результате была убедительно доказана высокая не только равновесная, но и кинетическая жесткость молекул эфиров целлюлозы вне связи с влиянием объемных эффектов. Совсем недавно в работе [3] авторы цитированных в [1] исследований также склонились к выводу о практическом отсутствии объемных эффектов в указанных полимерных системах.

В данной работе приведены гидродинамические свойства макромолекул фенилкарбанилата целлюлозы в широкой области молекулярных весов и в различных растворителях с целью получения количественных молекулярных параметров эфира целлюлозы, характеризующих жесткость его макромолекул.