

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛ- $\alpha$ -РОДАНВИНИЛКЕТОНА

*Дургарян А. А., Есаян Г. Е., Григорян А. С.*

Серосодержащие полимеры могут быть применены с различной целью [1], в частности в качестве ионообменных и редокс-полимеров [2, 3]. Содержащие серу мономеры, полимеры которых легко превращаются в политиолы, малодоступны [4]. Цель данной работы — разработка метода получения такого мономера и полимера на его основе.

Метил- $\alpha$ -роданвинилкетон (МРВК) получали по методике, приведенной в работах [5, 6]. Для полимеризации МРВК в тщательно очищенную и высушенную стеклянную ампулу со шлифом, предварительно наполненную азотом, помещали 1,0 г (0,0078 моля) МРВК, растворенного в 1 мл бензола и 0,062 г ДАК, затем нагревали при 70° в течение 17 ч. Полученный полимер пересаждали трижды из раствора в ДМФ водой; выход 0,92 г (92%). Найдено, %: N 11,24; C 47,16; H 4,10; S 25,09. Вычислено, %: N 11,02; C 47,24; H 3,94; S 25,20.

**Гидролиз ПМВРК.** К 1,0 г полимера прибавляли раствор 0,54 г едкого калия в 10 мл 50%-ного этилового спирта. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником на водяной бане в течение 24 ч, после чего к раствору добавляли соляную кислоту и воду, раствор фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции, затем спиртом и сушили; выход полимера 0,87 г (87%). Найдено, %: C 63,3; H 6,03; S 10,67. Вычислено, %: C 62,74; H 5,90; S 10,45.

Полученный полимер не растворяется в ацетоне, бензоле, хлороформе, эфире, ДМФ, четыреххлористом углероде, но растворяется в щелочах. Водный раствор натриевой соли полимера дает с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$  голубой, черный и коричневый осадок соответственно.

ПМР-спектры снимали на приборе «Hitachi — Perkin — Elmer» R-20B (60 МГц, внутренний стандарт ГМДС), ИК-спектры — на приборе UR-20.

**Данные ИК-спектроскопии МРВК**

Группа	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	
	раствор	жидкая пленка
S—C=N	2180	2030, 2100, 2180
C=C	1620	1590, 1680
C=CH <sub>2</sub>	—	3040, 1410
C=O	1680—1690	1700—1720

Образование МРВК доказывается данными ИК- (таблица) и ПМР-спектроскопии. ПМР-спектр МРВК сильно изменяется в зависимости от растворителя. В бензоле имеется дублет протонов  $\text{CH}_2$ -группы ( $\delta=5,87$  и  $5,55$  м.д.,  $I=4,1$  Гц) и синглет  $\text{CH}_3$ -группы ( $\delta=1,165$  м.д.), в ацетоне — дублет протонов  $\text{CH}_2$ -группы ( $\delta=6,6$  и  $6,25$  м.д.,  $I=4,1$  Гц), в хлороформе синглет протонов  $\text{CH}_2$ - ( $\delta=6,56$  м.д.) и  $\text{CH}_3$ -группы ( $\delta=2,52$  м.д.).

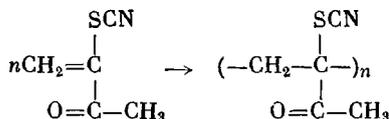
В смеси бензола и хлороформа наблюдаются промежуточные значения сдвигов протонов  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп, а расстояние между дублетами протонов  $\text{CH}_2$ -групп уменьшается с повышением концентрации хлороформа в смеси, фактор  $I$  спин-спинового взаимодействия остается неизменным.

Аналогично ведут себя соединения в смеси бензола и четыреххлористого углерода. Необходимо указать, что с приближением сдвигов протонов  $\text{CH}_2$ -групп спектр типа АХ превращается в тип АВ. Такое влияние растворителей наблюдалось и в других случаях, например в ароматических и гетероциклических соединениях [7, 8]. Это обусловлено образованием водородных связей [8]. В бензоле при общем смещении сдвигов в сильное поле расстояние между сдвигом протона  $\text{CH}_3$ -группы и центром

сдвига протонов  $\text{CH}_2$ -группы не изменяется. Смещение сдвигов в сильное поле в бензоле можно объяснить ориентацией молекул таким образом, что анизотропия бензола влияет на протоны  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп одинаково.

Изменение эквивалентности протонов  $\text{CH}_2$ -группы в зависимости от растворителя можно объяснить или образованием водородных связей или тем, что МРВК существует в нескольких стабильных конформациях (ИК-спектроскопические данные) и стабильность конформеров зависит от растворителя, причем имеет место быстрый переход из одной конформации в другую.

МРВК полимеризуется по радикальному механизму

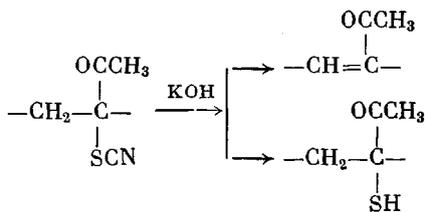


Получение полимера указанной структуры доказывается тем, что в полимере имеется карбонильная ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{S}=\text{C}=\text{N}$ -группа ( $2089-2100$  и  $2160 \text{ см}^{-1}$ ) и отсутствует поглощение связи  $\text{C}=\text{C}$ .

В ПМР-спектрах наблюдаются сдвиги протонов  $\text{CH}_3$ - ( $\delta=1,7$  м.д.) и  $\text{CH}_2$ -группы ( $\delta=2,4$  м.д.), отсутствуют сдвиги протонов  $\text{CH}_2$ -группы. Характеристическая вязкость полимера в ацетоне при  $25^\circ$  составляет  $0,13$  дл/г.

Нами исследован гидролиз полученного полимера и синтезирован содержащий  $\text{SH}$ -группы полимер, который растворим в водном растворе щелочи и не растворим в воде и некоторых других органических растворителях.

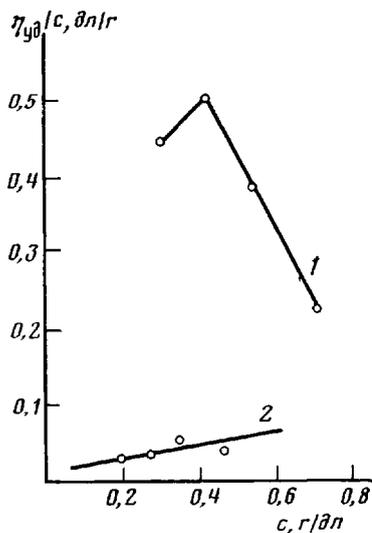
Кроме реакции гидролиза протекает и реакция отщепления  $\text{HSCN}$ -группы с образованием двойной связи. (В ИК-спектре имеется широкая полоса поглощения при  $1590-1710 \text{ см}^{-1}$ .) Отсутствие поглощения родан-группы в ИК-спектре указывает на его полное превращение. В спектре полимера имеется также поглощение  $\text{SH}$ -группы ( $2630-2730 \text{ см}^{-1}$ ). По данным элементного анализа,  $24,5\%$  родановых групп превращаются в  $\text{SH}$ -группы



Натриевая соль полученного политиола дает осадки с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hg}^{2+}$ . Соль проявляет свойство полиэлектролита (рисунок).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С. Р. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2518.
2. Накасуги О., Иосио Х., Мицура И. Пат. 458200 (Япония). — Опул. в РЖХим, 1978, 14С500П.
3. Кассиди Г. Дж., Кун К. А. Окислительно-восстановительные полимеры — редокс полимеры. М.: Химия, 1967, с. 15.



Зависимость  $\eta_{уд}/c$  от концентрации натриевой соли полиметил- $\alpha$ -меркаптовинилкетон в воде (1) и в  $0,5 \text{ M}$  водном растворе  $\text{NaCl}$  (2)

4. Lee S. D., Daly W. H. Fortsch. Hochpolymer Forsch., 1974, v. 15, p. 61.
5. Дургарян А. А., Есаян Г. Е., Григорян А. С. А. с. 943233 (СССР).— Опувл. в Б. И., 1982, № 26.
6. Дургарян А. А., Титанян С. А. Изв. АН АрмССР. Хим. науки, 1960, т. 13, № 4, с. 26.
7. Райхард Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия, 1973, с. 110.
8. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1969, т. 2, с. 176.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
20.IV.1983

УДК 541.64:542.952:547.39

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Мусаев У. Н., Киличев С., Хамидов С. С.,  
Юльчибаев Б. А., Батовский В. Н., Воскресенская И. Б.,  
Довгопол Ю. И.*

Сополимеры на основе метилметакрилата (ММА) широко используют в ортопедической стоматологии в качестве базисных материалов для зубных протезов. Базисный материал для зубных протезов под названием АКР-15 получают суспензионной сополимеризацией ММА, этилметакрилата (ЭМА) и метилакрилата. Технология процесса сополимеризации была разработана Гернером с сотр. [1]. Однако до настоящего времени состав, константы сополимеризации и композиционная неоднородность сополимера не были изучены, хотя известно, что последняя оказывает существенное влияние на физико-механические и другие свойства сополимеров [2—4]. В данной работе исследована суспензионная сополимеризация ММА с ЭМА, определены состав и константы сополимеризации, рассчитаны композиционная неоднородность и микроструктура синтезированных сополимеров. С целью изучения влияния композиционной неоднородности сополимеров на свойства проведено сравнение физико-механических свойств однородных и неоднородных по составу образцов сополимеров.

Суспензионную сополимеризацию проводили в стеклянном реакторе с обратным холодильником и мешалкой. В экспериментах использовались мономеры ММА и ЭМА, выпускаемые по ГОСТ-5713 и ТУНИХП 12-65. Инициатором служила перекись бензоила (ГОСТ-14889-69), суспензию стабилизировали раствором крахмала (ГОСТ-7699-68) в воде, водный модуль 1:4. Процесс проводили при 358 К, выпавший сополимер отделяли от маточника, пересаждали и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Состав синтезированных сополимеров определяли по данным ПМР-спектроскопии. Регистрацию ПМР-спектров растворов сополимеров в хлороформе при концентрации 6 вес.% проводили при комнатной температуре на спектрометре «Varian-100-15 на частоте 100 МГц.

Для определения состава сополимеров и констант сополимеризации реакцию проводили до 5—8% конверсии в суспензии и для сравнения также в растворе хлороформа.

Синтез однородных по составу сополимеров проводили компенсационным методом при непрерывном введении более активного мономера ММА при различных условиях. Расчет загружаемых и дозируемых количеств мономера проводили по методике работы [5] с учетом констант сополимеризации.

Композиционную неоднородность сополимеров, полученных различными способами, характеризовали проведением перекрестного фракционирования [6]. Фракционированию подвергали 1%-ные растворы сополимеров при 298 К в системах осадитель — растворитель, выбор которых осуществляли в соответствии с рекомендациями работы [7].