

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 γ -ЛАКТОНОВ

XV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ Δ^3 -БУТЕНОЛИДОВ
 С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. С. МЕЛИКЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 X 1971

Изучена радикальная сополимеризация 3-циано- и 3-карбэтокси-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолидов с виниловыми мономерами. Определены относительные активности мономеров, а также влияние продолжительности реакции на выход сополимера. Исследованы полимераналогичные реакции одного из полученных сополимеров с гидроокисью натрия и бензиламином.

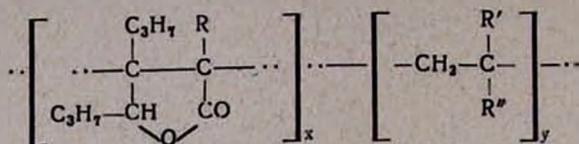
Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 2.

В литературе имеются данные о полимеризации и сополимеризации непредельных γ -лактонов под влиянием эфирата трехфтористого бора и свободно-радикальных инициаторов [1]. Изучены также некоторые полимераналогичные реакции полученных полимеров.

В данной работе исследовалась радикальная сополимеризация замещенных Δ^3 -бутенолидов на примере 3-циано- и 3-карбэтокси-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолидов [2] со стиролом, метилметакрилатом и акрилонитрилом. В качестве инициаторов сополимеризации применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Найдено, что указанные Δ^3 -бутенолиды под влиянием ДАК не образуют гомополимеров, однако они вовлекаются в процесс радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, причем в некоторых случаях образуются сополимеры со значительным содержанием (до 45%) лактонных колец в цепи.

Применялись мономерные смеси с различным соотношением компонентов, что позволило установить основные закономерности и характер процесса сополимеризации для взятых пар мономеров. Строение полученных сополимеров можно представить в следующем виде:



I. R=CN; R'=CH₃; R''=COOCH₃; II. R=CN; R'=H; R''=C₆H₅;

III. R=COOC₂H₅; R'=H; R''=CN; IV. R=COOC₂H₅; R'=H; R''=C₆H₅.

Наличие процесса сополимеризации бутенолидов с указанными мономерами подтверждается значениями констант сополимеризации и характером растворимости полученных сополимеров, а также данными ИК спектроскопии и полимераналогичными реакциями.

В отличие от гомополимеров соответствующих виниловых мономеров сополимеры II, IV растворимы в эфире, I нерастворим в эфире, а III растворим в бензоле. В ИК спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения, характерные для карбонильной группы лактонного кольца (1770—1780 см⁻¹), цианогруппы (2230—2240 см⁻¹), карбэтоксигруппы (1725—1730 см⁻¹) и полистирола 1603 см⁻¹).

Изучена зависимость выхода от продолжительности реакции и количества инициатора. Найдено, что с увеличением продолжительности реакции и количества инициатора выход сополимера возрастает до 40% (рис. 1 и 2).

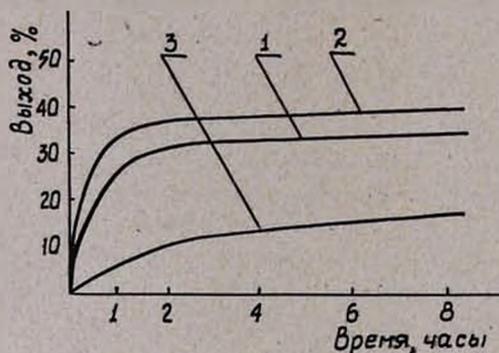


Рис. 1. Сополимеризация 3-циано-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолида с метилметакрилатом (1, 2) и стиролом (3). Кривая зависимости выхода сополимера от продолжительности реакции. Количество инициатора (ДАК): 1, 3—1 мол. %; 2—2 мол. %.

Для количественной характеристики способности 3-циано- и 3-карбэтокси-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолидов к реакциям сополимеризации нами вычислены относительные активности мономеров r_1 и r_2 .

Константы сополимеризации определены по уравнению Абкина методом пересечения прямых с координатами r_1 и r_2 , величины которых приведены в табл. 2. Значения относительных активностей изученных мономерных пар подтверждают, что виниловые мономеры (стирол, ме-

Таблица 1

Данные сополимеризации замещенных Δ^3 -бутенолидов с виниловыми мономерами

Сополи- мер	Мольная доля лактона в исходной смеси	Время со- полимери- зации, мин	Выход со- полимера, %	Содержа- ние азота в сополи- мере, %	Мольная доля лак- тона в со- полимере	Т. пл. сопо- лимера, °С
I	0,20	20	46,22	1,29	0,101	185—210
	0,35	20	33,25	2,01	0,168	150—170
	0,50	20	16,51	2,78	0,243	132—152
	0,65	20	8,31	3,64	0,340	вязкий
	0,80	20	3,5	4,53	0,462	вязкий
II	0,20	15	5,2	1,05	0,084	108—112
	0,35	30	5,3	2,07	0,177	106—112
	0,50	60	4,1	2,78	0,251	81—85
	0,65	105	2,0	3,59	0,315	78—84
III	0,20	15	24,4	17,72	0,097	> 300
	0,35	30	12,1	14,24	0,159	> 300
	0,50	60	11,3	10,5	0,249	> 300
	0,65	90	11,4	7,1	0,376	> 300
	0,80	10	6,0	3,79	0,431	> 300

Таблица 2

Относительные активности мономеров

Система $M_1 - M_2$	r_1	r_2
3-циано-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолид-метилметакрилат (I)	$0,05 \pm 0,015$	$2,4 \pm 0,25$
3-циано-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолид-стирол (II)	$0,06 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,1$
3-карбэтокси-4,5-дипропил- Δ^3 -бутенолидакрилонитрил (III)	$0,11 \pm 0,08$	$2,65 \pm 0,5$

Экспериментальная часть

Применяли свежеперегранные исходные мономеры. Динитрил азоизомасяной кислоты дважды перекристаллизовывали из метанола. Полимеризацию проводили в ампулах при $80 \pm 0,5^\circ$. Полученные сополимеры дважды переосаждали и промывали осадителем. Выделенные сополимеры сушили до постоянного веса, анализировали на содержание азота и рассчитывали их состав.

Взаимодействие сополимера IV с гидроокисью натрия. Исходный сополимер (0,2 г) растворяли в бензоле и добавляли к нему раствор гидроокиси натрия в абс. этиловом спирте. Смесь оставляли при комнатной

температуре 10 дней. Выпавший осадок (0,21 г) промывали эфиром и сушили в эксикаторе. Т. разл. $>300^{\circ}$.

Взаимодействие сополимера IV с бензиламином. Из 0,2 г сополимера IV и бензиламина аналогичным образом было получено 0,42 г сополимера VI с т. разл. $96-100^{\circ}$.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԿԵՑԱԾ Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ԿԲ. ՎԻՆԼԱՑԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԵՑ ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ Δ^2 -ԲՈՒՏԵՆՈԼԻԴՆԵՐԻ
ՀԱՄԱՑԵՂ ԳՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ստիրոլի, մեթիլմետակրիլատի և ալրիլանիտրիլի հետ ռադիկալային հարուցիչների ներկայությամբ 3-ցիան- և 3-կարբէթօքսի 4,5-դիպրոպիլ- Δ^2 -բուտենոլիդների համատեղ պոլիմերացումը: Որոշված է մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունը և համատեղ պոլիմերի ելքը՝ կախված հարուցիչի կոնցենտրացիայից և ռեակցիայի տևողությունից:

Ուսումնասիրված են նաև ստիրոլի հիդրօքսիդի և բենզիլամինի հետ ստացված համատեղ պոլիմերներից մեկի պոլիմերհամանման ռեակցիաները:

STUDIES ON UNSATURATED LACTONES

XV. COPOLYMERIZATION OF SUBSTITUTED Δ^2 -BUTHENOLIDES WITH VINYL MONOMERS

A. A. AVETISSIAN, G. S. MELIKIAN and M. T. DANGHIAN

The copolymerization of substituted Δ^2 -buthenolides with styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate in the presence of a radical acceptor has been studied. The reactions of the copolymers with benzyl amine and sodium hydroxide has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Palm, H. Oxse, H. Cherdron, *Angew. Chem.*, 78, 1093 (1966); C. S. Marvel, C. L. Levesque, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1682 (1939); J. M. Judge, C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, 41, 435 (1959).
2. I. Hori, *Sci Papers Inst. Phys. Chem. Reseach (Tokyo)*, 56, 178 (1962); [*C. A.*, 58, 5508 (1963)]; A. A. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, Г. С. Меликян, Решение о выдаче авт. свид. № 1307282/23—4.