

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-АЛКОКСИМЕТИЛ-4-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ  
КИСЛОТ

Г. М. ПОГОСЯН, Э. В. ВАНЯН, Л. М. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 X 1974

Изучена радикальная полимеризация 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот в растворе в диметилформамиде в присутствии 0,5 мол.% (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты при 80°. Показано, что в изученном ряду убывание скорости полимеризации в зависимости от величины алкоксильной группы происходит в последовательности:  $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ . Изучены термомеханические свойства полученных полимеров и установлено, что по мере удлинения цепи алкоксильной группы понижается температура стеклования. Показано, что при введении в молекулу 2-алкоксиметилстирола карбоксильной группы значительно повышается температура стеклования полученных полимеров.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано, что способность к радикальной полимеризации 2-алкоксиметилстиролов повышается с увеличением длины цепи алкоксильной группы [1].

В настоящей работе приводятся результаты радикальной полимеризации синтезированных нами ранее [2] некоторых 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот.

Полимеризацию указанных мономеров проводили в растворе в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Выход, характеристическая вязкость  $[\eta]$  и температура стеклования ( $T_c$ ) полученных полимеров приведены в таблице.

Для оценки способности 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот к полимеризации исследована зависимость выхода полимера от продолжительности процесса при 80° в присутствии 0,5 мол.% ДАК. На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации. Как видно из рисунка, глубина превращения всех мономеров вначале возрастает и примерно через 3 часа становится практически постоянной. Максимальная глубина полимеризации 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот в зависимости от величины алкоксигруппы составляет 60—78%. При сопоставлении кинетических кривых видно, что по скорости полимеризации мономеры образуют ряд:  $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ . Изучены термомеханические свойства полученных полимеров. Как видно из полученных данных (табл. и рис. 2), с увеличением длины

алкоксильной группы  $T_c$  понижается. Введение в молекулы 2-алкоксиметилстиролов карбоксильной группы значительно повышает  $T_c$  полученных полимеров.

Таблица

Полимеризация 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот в 30% растворе в ДМФА в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°; продолжительность полимеризации 5 час.

$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{R в } \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ \text{CH}_2\text{OR} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г	$T_c$ полимера, °С
$\text{CH}_3$	77,5	0,21	210
$\text{C}_2\text{H}_5$	75,2	0,23	205
$\text{C}_3\text{H}_7$	67,3	0,06	204
$\text{C}_4\text{H}_9$	61,2	1,21	190

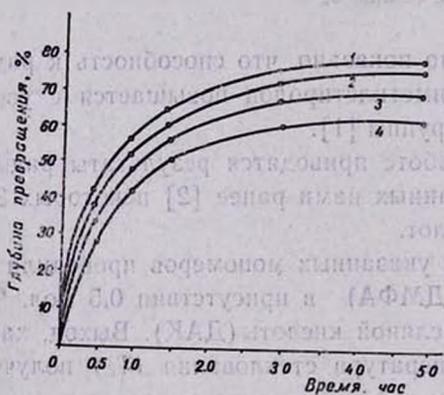


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот в растворе в ДМФА от продолжительности реакции; концентрация мономера 30%, инициатор ДАК 0,5 мол. % (от мономера), температура 80°. 1 — 3-метоксиметил-4-винилбензойная кислота, 2 — 3-этоксиметил-4-винилбензойная кислота, 3 — 3-пропоксиметил-4-винилбензойная кислота, 4 — 3-бутоксиметил-4-винилбензойная кислота.

Полимеры 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот представляют собой белые порошки, растворимые в диметилформамиде, метаноле и не растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах.

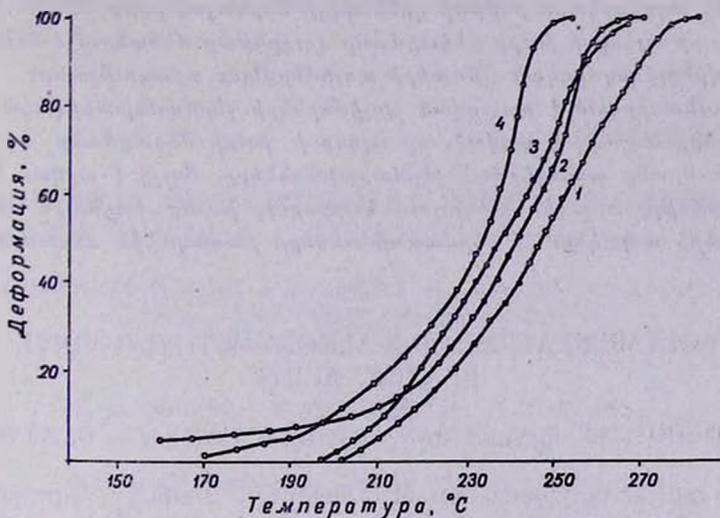


Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот. 1 — 3-метоксиметил-1-винилбензойная кислота, 2 — 3-этоксиметил-4-винилбензойная кислота, 3 — 3-пропоксиметил-4-винилбензойная кислота, 4 — 3-бутоксиметил-4-винилбензойная кислота.

**Экспериментальная часть**

Исходные 3-алкоксиметил-4-винилбензойные кислоты синтезировали по [2] и очищали 2-кратной перекристаллизацией из водного спирта (20%).

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в растворе ампульным методом [3]. Образовавшиеся полимеры очищали 2-кратным осаждением из диметилформамидных растворов диэтиловым эфиром. Полимеры отфильтровывали и после повторного осаждения сушили при 54° в вакууме (10—20 мм) до постоянного веса.

Термомеханические свойства очищенных образцов полимеров изучали на приборе, сконструированном Цетлиным и сотр. [4], позволяющем определять  $T_c$  порошкообразных высокомолекулярных веществ. При определении  $T_c$  прилагаемая нагрузка была равной 0,34 кг/см<sup>2</sup>. Характеристические вязкости поли-3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот определяли, используя подкисленные диметилформамидные растворы при 20°.

3-ԱԼԿՕՔՍԻՄԵՏԻԼ-4-ՎԻՆԻԼԲԵՆՉՈՅԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆՅԱՆ, Լ. Մ. ՉԱԿՈՐՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3-ալկօքսիմեթիլ-4-վինիլբենզոյական թթուների ուս- դիկալային պոլիմերացումը դիմեթիլֆորմամիդի լուծույթում 0,5 մոլ.% (ըստ

մոնոմերի) ազոիզոպրոպիոնի դինիտրիլի ներկայությամբ 80%-ում: Ցույց է տրված, որ ալկոքսի խմբի մեծացումը զուգընթաց մեծանում է 3-ալկոքսի-մեթիլ-4-վինիլբենզոյական թթուների պոլիմերիզացիոն արագությունը:

Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների ջերմամեխանիկական հատկությունները և ցույց է տրված, որ ալկոքսի խմբի մեծացումը զուգընթաց ընկնում է նրանց ապակեցման ջերմաստիճանները: Ցույց է տրված նաև, որ 2-ալկոքսիմեթիլստիրոլի մոլեկուլում կարբոքսիլ խումբ մտցնելիս ստացված պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանները բավականին մեծանում են:

## POLYMERIZATION OF 3-ALKOXYMETHYL-4-VINYL BENZOIC ACIDS

G. M. POGHOSSIAN, E. V. VANIAN, L. M. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

The radical polymerization of 3-methoxy, 3-ethoxy, 3-propoxy and 3-butoxymethyl-4-vinyl benzoic acids in dimethylformamide solution and in the presence of 0.5 mol. % (based on the monomer) of azoisobutyric acid dinitrile has been investigated. It has been shown that the polymerization rate increases with the increase of alkoxy groups.

The thermomechanical properties have been also investigated and it was established that the glass-transition temperature of the polymer is lowered with an increase in the chain length of alkoxy groups.

It has been shown that the glass-transition temperature increased considerably, when a carboxylic group was inserted into the 2-alkoxy-methylstyrene molecule.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян, С. Г. Мацоян, *Высокомолекулярное соед.*, 13Б, 242 (1971).
2. Г. М. Погосян, Э. В. Ванян, Л. М. Акопян, С. Г. Мацоян, *Арм. хим. ж.*, 26, 1046 (1973).
3. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян, С. Г. Мацоян, *Высокомолекулярное соед.*, 12Б, 142 (1970).
4. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, *Зав. лаб.*, 22, 352 (1956).