ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXI, № 2—3, 1978

УДК 541.54+547.538.141

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЭФИРОВ И АЛЛИЛАМИДА 2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. ПОГОСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН, Э. С. АВАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

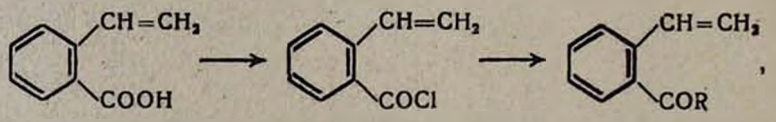
Поступило 11 V 1977

Осуществлен синтез аллилового, пропаргилового, γ-хлоркротилового эфиров и аллиламида 2-винилбензойной кислоты. Изучена их радикальная полимеризация, а также сополимеризация со стиролом. Показано, что образующиеся при этом гомополимеры и сополимеры обладают хорошей тепло- и термостойкостью.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 4.

В работе [1] описан синтез стиролов, содержащих в *п*-положении ненасыщенные группировки. Показано, что при анионной полимеризации этих мономеров образуются линейные, а при катионной и радикальной полимеризации—исключительно трехмерные полимеры.

В продолжение работ по синтезу и полимеризации производных 2-винилбензойной кислоты (2-ВБК) определенный интерес могут представить ненасыщенные эфиры и амиды 2-ВБК. С этой целью нами осуществлены синтез и полимеризация аллилового, пропаргилового, γ-хлоркротилового эфиров и аллиламида 2-ВБК, а также их сополимеризация со стиролом. Синтез указанных мономеров осуществляли действием хлористого тионила на 2-ВБК и последующим взаимодействием полученного хлорангидрида с соответствующими спиртами и аллиламином в присутствии триэтиламина в растворе абсолютного эфира по схеме [2]



$R = OCH_2CH=CH_2,\ OCH_2C\equiv CH,\ OCH_2CH=\underset{Cl}{C}CH_3,\ HNCH_2CH=CH_2$

Выходы и некоторые свойства синтезированных мономеров приведены в табл. 1.

Полимеризацию проводили в массе и растворе в присутствии 0,5 мол.% (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 80°. Как и следовало ожидать, при полимеризации в массе в течение первого часа наступает желатинизация с образованием трехмерных нерастворимых полимеров. Особенно легко подвергается струк-

турированию аллиламид 2-ВБК. Нужно отметить, что при полимеризации упомянутых мономеров в бензоле удается получить растворимые полимеры. Среди изученных мономеров самая высокая скорость полимеризации наблюдается у аллиламида. Эфирные производные 2-ВБК полимеризуются почти с одинаковой скоростью.

Выходы и некоторые свойства полученных полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 1

Свойства ненасыщенных эфиров и аллиламида 3-ВБК

Мономер	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
Аллиловый эфир	81	86—88/1,5	1,5450	1,0732	76,72	6,45	—	—	76,50	6,38	—	—
Пропаргиловый эфир	77	98—99/1	1,5546	1,1071	77,01	5,01	—	—	77,34	5,28	—	—
γ-Хлоркротиловый эфир	76	127—129/2	1,5544	1,1619	61,15	4,47	—	14,75	60,90	4,20	—	15,15
Аллиламид	84	44—45	—	—	76,81	6,64	7,33	—	77,00	6,98	7,41	—

Таблица 2

Некоторые свойства полимеров ненасыщенных эфиров и аллиламида 2-ВБК, полученных в 33 об. % бензола в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) ДАК при 80°; продолжительность реакции 14 час.

Мономер	Выход полимера, %	[η] полимера, *дл/г*	Т. нач. разл. полимера, °С	Потеря веса при 350°, %
Аллиловый эфир 2-ВБК	67	0,17	300	6,5
Пропаргиловый эфир 2-ВБК	69	0,18	350	4,0
γ-Хлоркротиловый эфир 2-ВБК	57	0,12	200	37,0
Аллиламид 2-ВБК*	78	0,50	210	20,0
Полистирол	—	—	300	35,5

* Продолжительность реакции 30 мин.

Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) показал, что полученные полимеры устойчивы при нагревании на воздухе от 200 до 350° (рис. 1, табл. 2). Для сравнения определили также температуру начала разложения полистирола, полученного в аналогичных условиях, составившую 300°. Таким образом, можно отметить, что введение пропаргиловой группировки в положение 2 молекулы полистирола приводит к значительному повышению термостойкости полимера.

Сополимеризацию синтезированных мономеров со стиролом осуществляли при весовых соотношениях компонентов 1:1 в растворе

бензола. Состав полученных сополимеров вычисляли исходя из данных элементного анализа. ДТГА полученных сополимеров показал, что термостойкие продукты получаются в случае сополимеров стирола с аллиловым и пропаргиловым эфирами, причем потеря веса при 350° составляет от 8 до 11% (рис. 2, табл. 3).

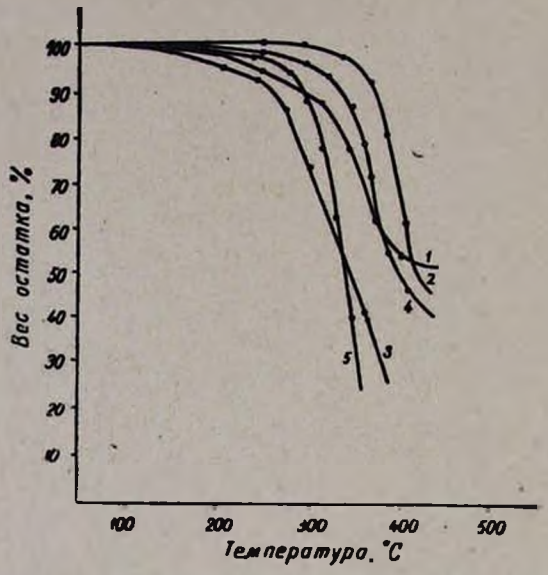
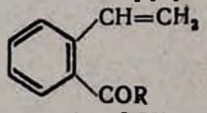


Рис. 1. Дифференциальные термогравиметрические кривые полимеров



R = 1 — $OCH_2CH{=}CH_2$, 2 — $OCH_2C{\equiv}CH$,

3 — $OCH_2CH{=}CCH_2$ (Cl), 4 — $NHCH_2CH{=}CH_2$, 5 — полистирол.

Таблица 3

Характеристика сополимеров стирола (M_1) и некоторых ненасыщенных производных 2-ВБК (M_2) при весовых соотношениях 1:1 в растворе бензола

(M_2)	Выход, %	[η], дл/г	Т. начала разл., °С	Потеря веса при 350°, %	Содержание С, N и Cl, %	Содержание M_1 в сополимере, мол. %
Аллиловый эфир	71	0,16	320	11,0	C 84,70	71,52
Пропаргиловый эфир	75	0,18	330	8,0	C 84,41	61,48
γ-Хлоркротиловый эфир	69	0,15	290	27,0	Cl 9,32	53,05
Аллиламид	82	0,14	200	16,0	N 5,10	45,54

Полученные полимеры и сополимеры представляют белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах и не растворимые в петролейном эфире и низших спиртах.

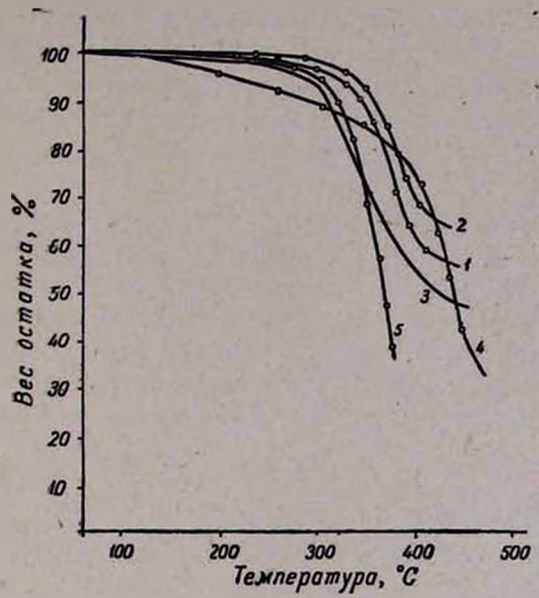
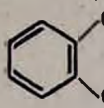


Рис. 2. Дифференциальные термогравиметрические кривые сополимеров



со стиролом. R=1 — $OCH_2CH=CH_2$, 2 — $OCH_2C\equiv CH$,

3 — $OCH_2CH=CCH_2$ (Cl), 4 — $NHCH_2CH=CH_2$, 5 — полистирол.

Экспериментальная часть

Аллиловый эфир 2-ВБК. К смеси 15 *г* (0,08 моля) аллилового спирта, 10 *мл* триэтиламина и 50 *мл* абс. эфира при охлаждении ледяной водой добавили 12,8 *г* (0,08 моля) хлорангидрида 2-ВБК в 50 *мл* абс. эфира. На следующий день реакционную смесь отфильтровали от гидрохлорида триэтиламина, фильтрат промыли разбавленной соляной кислотой, затем водой и высушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме.

Пропаргиловый и γ-хлоркротиловый эфиры 2-ВБК получали аналогичным образом.

Аллиламид 2-ВБК. К раствору 7,5 *г* (0,132 моля) аллиламина в 50 *мл* абс. эфира при охлаждении ледяной водой прибавили 11 *г* (0,065 моля) хлорангидрида 2-ВБК в 50 *мл* абс. эфира. На следующий день отфильтровали смесь от гидрохлорида аллиламина, фильтрат промыли разбавленной соляной кислотой, затем водой и высушили над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перекристаллизовали из бензола.

Полимеризацию синтезированных таким образом мономеров и их сополимеризацию со стиролом проводили ампульным методом в бен-

золе при 80° [3]. Мономеры, содержащие соответствующие количества инициатора и растворителя, предварительно освобождали от растворенных газов методом замораживания и оттаивания в вакууме продуванием азота, свободного от кислорода. Состав сополимеров определяли исходя из данных элементного анализа углерода, азота и хлора [4].

Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда для толуольных растворов полимеров при 20°.

ДТГА полученных полимеров и сополимеров проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески образцов полимеров на воздухе (5°/*мин*) от 20 до 500°. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры.

2-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ԱԼԻԼԱՄԻԴԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Իրականացված է 2-վինիլբենզոյական թթվի ալիլ, պրոպարգիլ, γ-քլորկրոտիլ էսթերների և ալիլամիդի սինթեզը։ Ուսումնասիրված է նրանց radիկալային պոլիմերումը, ինչպես նաև համատեղ պոլիմերումը ստիրոլի հետ և ցույց է տրված, որ ստացված հոմոպոլիմերները և համապոլիմերները օժտված են լավ ջերմակայունությամբ։

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME UNSATURATED ESTERS AND ALLYL AMIDE OF 2-VINYLBENZOIC ACID

G. M. POGHOSSIAN, T. G. KARAPETIAN, E. S. AVANESSIAN and S. G. MATSOYAN

The synthesis of allyl, propargyl, γ-chlorocrotyl esters of 2-vinylbenzoic acid and of its allyl amide has been realized, their radical polymerization, as well as their copolymerization with styrene have been investigated and it was established that the polymers and copolymers obtained display good thermostability.

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. F. D'Alelio, T. R. Hoffend*, J. Polymer. Sci., A-1, 5, 1245 (1967).
2. *Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян*, ЖОрХ, 6, 139 (1970).
3. *Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян*, Высокомол. соед., Б,12, 463 (1969).
4. *А. М. Таропцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко*, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972.