

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкоян, С. Г. Мацюян, ВМС, А17, 2517 (1975).
2. Н. М. Соболева, Т. Ф. Карпенко, Г. Ф. Дворко, ДАН УССР, Б6, 542 (1973).
3. J. M. Hellbron, E. R. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946. 28.
4. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, ВМС, 8, 1642 (1964).
5. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, ОХН 1980, 693.
6. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», М., 1968, стр. 212.
7. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 4, 79 (1947).
8. К. Е. Schulte, К. Р. Relss, Chem. Ber., 87, 964 (1954).
9. G. F. Hennlon, Floyd P. Kupletski, J. Org. Chem., 18, 1(01 (1953).
10. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, ЖОХ, 27, 2629 (1957).
11. А. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1946, 1009.
12. L. F. Hatch, W. E. Blankenstein, Shih Hsi Chu, J. Org. Chem., 23, 397 (1958).
13. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ВМС, А19, 1068 (1977).
14. И. Н. Назаров, Г. А. Швахгеймер, ЖОХ, 29, 457 (1959).
15. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, 3, 259 (1948).
16. L. F. Hatch, L. E. Kidwell, J. Am. Chem. Soc., 76, 289 (1954).

*Армянский химический журнал, т. 35, № 9, 607—610 (1982 г.)*

УДК 54.541.64/678+547.58:586.1.5.

### РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНГИДРИДОВ ИЗОМЕРНЫХ ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Д. Н. ОГАНЕСЯН, В. Б. ГАВАЛЯН,  
Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VI 1981

Проведена полимеризация ангидридов изомерных винилбензойных кислот (АВБК), а также сополимеризация АВБК со стиролом. Показано, что как при полимеризации, так и при сополимеризации образуются исключительно нерастворимые термостойкие полимеры.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 2.

В последние годы внимание исследователей все больше привлекают вопросы, связанные с изучением закономерностей трехмерной полимеризации дивинильных соединений ароматического ряда и свойств образующихся при этом полимеров. Высокая термостабильность, неплавкость, стойкость к действию различных агрессивных сред делают этот тип полимеров весьма интересным.

В продолжение исследований в области синтеза и полимеризации производных стирола представлялось интересным осуществить синтез ангидридов изомерных винилбензойных кислот (АВБК), изучить их радикальную полимеризацию и некоторые свойства образующихся при этом полимеров.

Синтез указанных ангидридов осуществляли взаимодействием хлорангидридов винилбензойных кислот с соответствующими кислотами в эфирном растворе в присутствии пиридина [1].

Для оценки способности АВБК к полимеризации исследовали зависимость выхода полимеров от продолжительности полимеризации при выбранных стандартных условиях: концентрация мономеров в растворе бензола  $[M] = 0,04$  моль/л, концентрация инициатора—перекиси бензоила ПБ 0,5 мол. % (от мономера), температура полимеризации 50, 60, 70° (рис. 1).

Как и следовало ожидать, в указанных условиях АВБК образуют полимеры исключительно трехмерного строения.

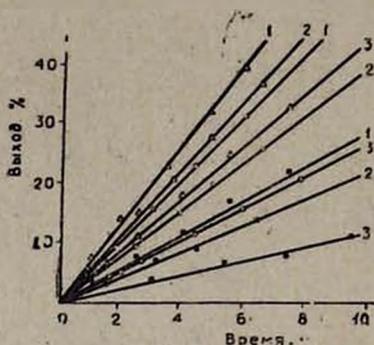


Рис. 1. Зависимость выхода полимеров АВБК от продолжительности полимеризации. 1—*о*-АВБК, 2—*м*-АВБК, 3—*п*-АВБК: ●—при 50°, ○—при 60°, △—при 70°.

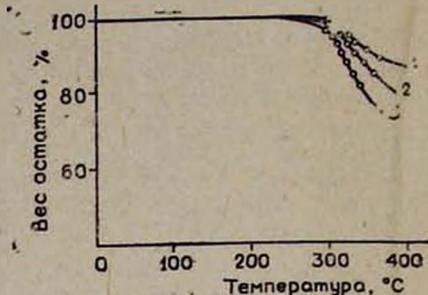


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полимеров АВБК. 1—*п*-АВБК, 2—*м*-АВБК, 3—*о*-АВБК.

Скорости гелеобразования ( $V'$ ) определяли до 15% превращения мономеров. В зависимости от положения винильных групп в ряду АВБК наблюдается следующий порядок скорости гелеобразования: *о*-АВБК > *м*-АВБК > *п*-АВБК.

Изучена термоокислительная устойчивость на воздухе полученных полимеров АВБК (рис. 2). Из ТГА полимеров АВБК видно, что они по термоокислительной устойчивости образуют ряд: *п*-АВБК > *м*-АВБК > *о*-АВБК.

Проведена сополимеризация АВБК стиролом в массе, в присутствии 0,5 мол. % динитрила азо-*бис*-изомасляной кислоты от веса мономеров, при весовом соотношении АВБК: стирол 5 : 95. Нужно отметить, что при сополимеризации указанных систем также образуются нерастворимые и неплавкие полимеры. Оказалось, что при этом гелеобразование наступает в случае *п*-АВБК через 5, *м*-АВБК—15 и *о*-АВБК—30 мин.

На рис. 3 приведены кривые ТГА сополимеров АВБК со стиролом, а также для сравнения ТГА полистирола.

Из этого рисунка видно, что по термоокислительной устойчивости полученные сополимеры образуют ряд: *п*-АВБК, *м*-АВБК, полистирол, *о*-АВБК.

### Экспериментальная часть

Исходные ангидриды *о*- и *м*-винилбензойных кислот получали взаимодействием хлорангидридов указанных кислот с соответствующими

кислотами в эфирном растворе в присутствии пиридина, как описано в [1].

**Ангидрид *o*-винилбензойной кислоты.** Из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида *o*-винилбензойной кислоты, 4,43 г (0,03 моля) *o*-винилбензойной кислоты и 3 мл пиридина получают 5,3 г (75%) ангидрида с т. пл. 27–28°.

Скорости гелеобразования (*V*) ангидридов изомерных винилбензойных кислот в растворе бензола (0,03 моль/л) в присутствии 0,5 мол. % ПБ (от мономера) при 50, 60 и 70°

Таблица

Мономер	<i>V</i> · 10 <sup>6</sup> , моль/л · с
	0,29 0,40 0,69
	0,19 0,38 0,58
	0,12 0,22 0,50

Найдено %: С 76,47; Н 5,53. С<sub>17</sub>Н<sub>14</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено %: С 76,7; Н 5,22. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 1720, 1780 (СОО).

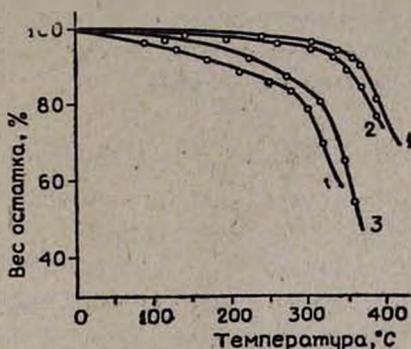


Рис. 3. Термогравиметрические кривые сополимеров АВБК со стиролом и полистирола. 1 — *p*-АВБК, 2 — *m*-АВБК, 3 — полистирол, 4 — *o*-АВБК.

**Ангидрид *m*-винилбензойной кислоты.** Из 5 г (0,03 моля) хлорангидрида *m*-винилбензойной кислоты, 4,43 г (0,03 моля) *m*-винилбензойной кислоты и 3 мл пиридина получают 5,1 г (73,3%) ангидрида с т. пл. 20–21°. Найдено %: С 76,56; Н 5,39. С<sub>17</sub>Н<sub>14</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено %: С 76,7; Н 5,21. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 1720, 1755 (СОО).

Индивидуальность АВБК доказана с помощью ГЖХ на приборе «Хром-3» при носителе *n*-AW-hmds 0,125–0,160 мм.

Для ангидрида *p*-винилбензойной кислоты температура испарителя 300–340°, колонки—180°, детектора—200°, скорость пропускания газа 6–6,5 см<sup>3</sup>/мин. Для ангидридов *o*- и *m*-винилбензойных кислот 250, 180, 200°, 6–6,5 см<sup>3</sup>/мин, соответственно.

ИК спектры мономеров сняты на приборе UR-20 в брикетах.

**Полимеризация АВБК.** Мономеры, содержащие в качестве инициатора перекись бензоила 0,5 мол. % от мономера в растворе бензола, предварительно освобождали от растворенных газов продуванием азота, свободного от кислорода. Полимеризацию проводили ампульным методом при выбранных стандартных условиях. Выпавшие полимеры отфильтровывали, промывали бензолом и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

ТГА образцов полимеров проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы «Паулик-Паулик и Эрдей» нагреванием навески полимера на воздухе ( $5^\circ/\text{мин}$ ) от 20 до  $500^\circ$ .

ԻՋՈՄԵՐ ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԲԹՈՒՆԵՐԻ ԱՆԶԻԴՐԻԿՆԵՐԻ  
ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Գ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Բ. ՂԱՎԱԼՅԱՆ, Բ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Իրականացված է իզոմեր վինիլբենզոյլական  $\beta$ թունների անհիդրիդների ադիկալային պոլիմերացումը բենզոիլ պերօքսիդի ներկայությամբ, ինչպես նաև նրանց համապոլիմերացումը ստիրոլի հետ: Յույց է տրված, որ նշված մոնոմերների պոլիմերման և համապոլիմերման ժամանակ գոյանում են բացառապես անլուծելի պոլիմերներ: Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների  $\beta$ երմակայունությունը և ցույց է տրված, որ նրանք օժտված են բարձր  $\beta$ երմակայունությամբ:

RADICAL POLYMERIZATION OF ISOMERIC VINYL BENZOIC  
ACID ANHYDRIDES

D. N. OVANNISSIAN, V. B. GAVALIAN, T. G. KARAPETIAN  
and G. M. POGOSSIAN

The radical polymerization of isomeric vinylbenzoic acid chlorides in the presence of benzoyl peroxide, as well as their copolymerization with styrene has been realized. It has been shown that during the polymerization and copolymerization of these monomers insoluble polymers are formed exclusively.

The thermal stability of the polymers obtained has been studied and it was found that they exhibit high thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, А. К. Дубнова, ЖОХ, 34, 1545 (1964).
2. Е. В. Кузнецов, С. М. Дивгуч, Л. А. Бударшиа, Н. И. Авваюва, В. Ф. Куренков, Практикум по химии и физике полимеров, Изд. «Химия», М., 1977, стр. 13.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 610—616 (1982 г.)

УДК 542.252/954

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ (ОБМЕНА) ПРИ КАТИОННОЙ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  $\alpha$ , $n$ -  
ДИМЕТИЛСТИРОЛА С  $m$ -НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 I 1982

Исследована сополимеризация  $\alpha$ , $n$ -диметилстирола с  $m$ -нитробензальдегидом под действием эфирата трехфтористого бора в хлорбензоле и нитробензоле при  $50^\circ$ . Рассмотрен механизм реакции и определены константы сополимеризации.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 10.