ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVIII, № 6, 1975

УДК 547.538.141

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 VIII 1974

Изучена радикальная полимеризация 3-ВБК, ее метилового, бутилового и фенилового эфиров, амида, а также N-метил-, N-бутил- и N-фениламидов в растворе в присутствии 0,5 мол.% (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты и описаны некоторые свойства полученных полимеров. Установлено, что в ряду эфиров 3-ВБК убывание скорости полимеризации происходит в следующей последовательности: метиловый>фениловый>бутиловый, а в случае амидов—N-фениламид>N-метиламид>амид>N-бутиламид. Показано, что введение карбоксильной, карбалкоксильной и амидной группировок в положение 3 повышает температуру стеклования по сравнению с полистиролом.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 4.

Несмотря на большое число исследований в области синтеза и полимеризации производных 2- и 4-винилбензойных кислот [1], 3-винилбензойная кислота (3-ВБК) и ее производные оставались до настоящего времени почти неизученными.

В продолжение исследований по изучению влияния различных заместителей на способность к полимеризации ядернозамещенных стиролов и свойств полученных при этом полимеров нам казалось необходимым восполнить этот пробел и исследовать полимеризацию 3-ВБК и ее различных производных.

Ранее нами был осуществлен синтез 3-ВБК и ее некоторых производных [2]. В настоящей работе приводятся результаты радикальной полимеризации 3-ВБК, ее метилового, бутилового и фенилового эфиров, амида, а также N-метил-, N-бутил- и N-фениламидов. Полимеризацию упомянутых мономеров проводили в растворе в присутствии 0,5 мол. % (от мономера) динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Выход, температура стеклования (T_c) и характеристическая вязкость ([η]) полученных при этом полимеров приведены в табл. 1. С целью сравнения реакционной способности 3-ВБК и ее производных изучение полимеризации проводили также дилатометрическим методом в одномольном растворе в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* ДАК при 80°. Полимеризацию эфиров 3-ВБК осуществляли в толуоле, а самой кислоты и ее амидов—в диметилформамиде. С целью выяснения влияния сложноэфирной и амидной группировок изучена также полимеризация стирола в аналогичных условиях и вычислены значения относительных скоростей реакций эфиров и амидов

Таблица 1

Полимеризация 3-ВБК и ее производных в 50% растворе в диметилформамиде (ДМФ) или в толуоле (Т) в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°, продолжительность полимеризации 4 часа

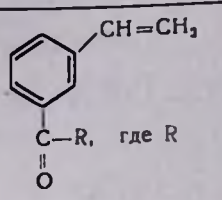 где R	Растворитель	Выход полимера, %	[η] полимера, *дл/г*	T_c полимера, °С
OH	ДМФ	78,0	0,18	182
OCH_3	Т	73,2	0,17	118
OC_4H_9	Т	68,6	0,13	78
OC_6H_5	Т	70,8	0,12	112
NH_2	ДМФ	79,4	0,20	238
$NHCH_3$	ДМФ	83,0	0,16	190
NHC_4H_9	ДМФ	69,3	0,18	124
NHC_6H_5	ДМФ	76,5	0,15	198
полистирол				88

Таблица 2

Скорость полимеризации 3-ВБК и ее производных по отношению к стиролу; температура реакции 80°

Мономер	$V \cdot 10^4$, *моль/л·сек*	$K \cdot 10^4$, *л/моль·сек*	Относительная скорость
Стирол	0,290	4,102*	1,0
3-ВБК	1,190	16,802	4,09
Метиловый эфир	0,983	13,864	3,38
Бутиловый эфир	0,411	5,680	1,38
Фениловый эфир	0,800	11,283	2,74
Амид	1,100	14,450	3,52
N-Метиламид	1,633	23,032	5,61
N-Бутиламид	0,616	8,688	2,11
N-Фениламид	1,960	27,640	6,75

* Между значениями *K* для стирола, определенными в толуоле и диметилформамиде, особых отличий нет.

3-ВБК по сравнению со стиролом. Для количественной оценки реакционноспособности мономеров были определены начальные скорости (v) при небольших глубинах превращения (до 10—12%) мономеров и вычислены эффективные константы скорости (K) полимеризации из обычного уравнения цепной полимеризации для стирольных мономеров в жидкой фазе $V = K[M][J]^{1/2}$. Результаты исследований приведены в табл. 2. На

рис. 1 представлены полученные нами кинетические кривые полимеризации изученных мономеров. При сопоставлении этих кривых видно, что как 3-ВБК, так и ее эфирные и амидные производные полимеризуются со значительно большей скоростью, чем стирол. Из данных рис. 1, а также табл. 2 видно, что в ряду эфиров 3-ВБК убывание скорости полимеризации происходит в следующей последовательности: метиловый>фениловый>бутиловый, а в случае амидов—N-фениламид>N-метиламид>амид>N-бутиламид.

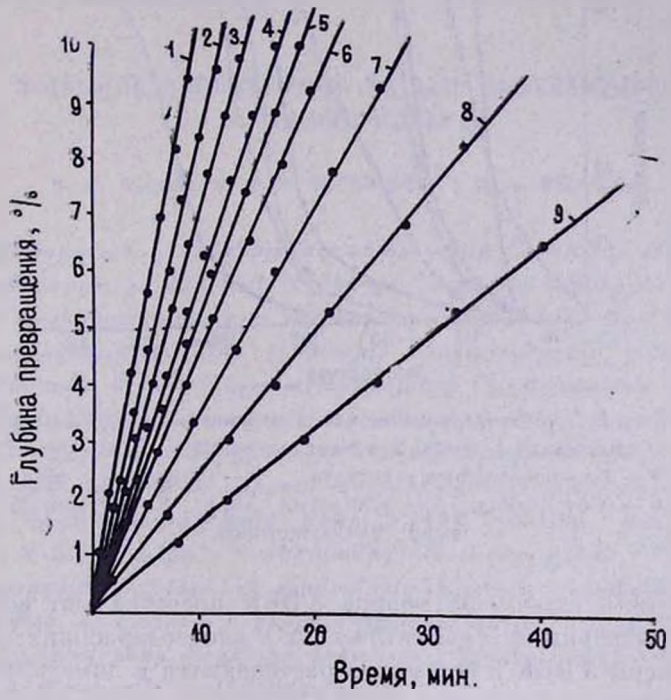

Рис. 1. Начальные скорости полимеризации 3-ВБК и ее производных при 80°. 1 — N-фениламид; 2 — N-метиламид; 3 — 3-винилбензойная кислота; 4 — амид; 5 — метиловый эфир; 6 — фениловый эфир; 7 — N-бутиламид; 8 — бутиловый эфир; 9 — стирол.

На рис. 2 представлены термомеханические кривые полученных полимеров. Данные табл. 1 и рис. 2 показывают, что у полимерных эфиров и амидов 3-ВБК с увеличением *н*-алкильного остатка Тс полимера понижается. Это объясняется тем, что удлинение хвоста звеньев в полимерной цепи приводит к уменьшению плотности упаковки сегментов макромолекул, в результате чего возможна подобная последовательность термомеханических кривых для полимеров эфиров и амидов 3-ВБК. Высокие значени Тс полимеров амидов по сравнению с эфирами могут быть объяснены сильным межмолекулярным взаимодействием, понижающим подвижность цепей макромолекул. Следует отметить, что полимеры

3-ВБК и ее амидов обладают высокой теплостойкостью по сравнению с эфирными производными. Для сравнения термомеханических свойств производных поли-3-ВБК была определена также Тс самого полистирола, полученного в тех же условиях, составляющая 88°. Отсюда следует, что введение карбоксильной, карбалкоксильной и амидной группировок в положение 3 повышает Тс по сравнению с полистиролом.

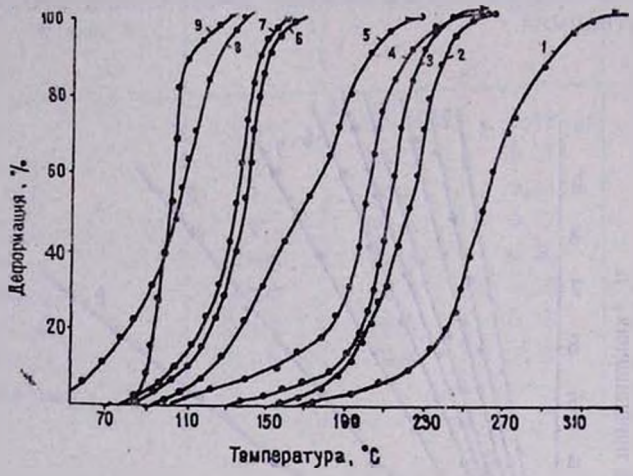

Рис. 2. Термомеханические свойства полимеров 3-ВБК и ее производных. 1—амид; 2 — N-метиламид; 3 — N-фениламид; 4 — 3-винилбензойная кислота; 5 — метиловый эфир; 6 — N-бутиламид; 7 — фениловый эфир; 8 — бутиловый эфир; 9 — полистирол.

Полученные полимеры эфиров 3-ВБК представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорсодержащих углеводородах. Полимеры 3-ВБК и ее амидов растворяются в диметилформамиде, диоксане и др.

Экспериментальная часть

3-ВБК и ее производные синтезировали по [2] и очищали 2-кратной перегонкой или тщательной перекристаллизацией.

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в растворе в тщательно промытых стеклянных ампулах. После введения в ампулу соответствующего мономера, инициатора и растворителя ее перед запаиванием охлаждали смесью льда и соли, продували азотом, свободным от кислорода, и откачивали в вакууме. Продувание азотом и откачивание повторяли несколько раз. Запаянные ампулы нагревали в термостате при выбранной температуре. Образовавшиеся полимеры осаждали в случае эфиров 3-ВБК из толуольных растворов петролейным эфиром, а в случае 3-ВБК и ее амидов—из диметилформамидных растворов метиловым спиртом. Осевшие полимеры отфильтровывали и после повтор-

ного осаждения сушили при 54° в вакууме до постоянного веса. Измерение скорости полимеризации проводили в дилатометрах с калиброванными капиллярами, как описано ранее [3]. Тс полученных полимеров определяли на приборе Цетлина и сотр. [4] экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс. При определении Тс прилагаемая нагрузка была равной 0,34 *кг/см²*. Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при 20°, для растворов полимеров эфиров 3-ВБК—в толуоле, а для 3-ВБК и ее амидов—в диметилформамиде.

3-ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

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

Ուսումնասիրված է 3-վինիլբենզոական թթվի (3-ՎԲԹ), մեթիլ, բուտիլ և ֆենիլ էսթերների, ինչպես նաև N-մեթիլ-, N-բուտիլ և ֆենիլամիդների ռադիկալային պոլիմերացումը, որը տարվել է լուծույթում 0,5 մոլ % (ըստ մոնոմերի) ազոիզոկարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ։ Նպատակ ունենալով համեմատել 4-ՎԲԹ և նրա ածանցյալների հարաբերական ռեակցիոնունակությունը նրանց պոլիմերացումն ուսումնասիրված է դիլատոմետրիկ եղանակով 5.10 ⁻³ մոլ. նշված ինիցիատորի ներկայությամբ 80°-ում։ Յուց է տրված, որ 3-ՎԲԹ էսթերների շարքում պոլիմերացման արագությունը նվազում է հետևյալ հաջորդականությամբ՝ մեթիլ>ֆենիլ>բուտիլ, իսկ ամիդների դեպքում՝ N-ֆենիլ-ամիդ>N-մեթիլամիդ>N-բուտիլամիդ։ Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների ջերմամեխանիկական հատկությունները և յուց է տրված, որ ստիրոլի 3-դիրքում կարբօքսիլային, կարբալկօքսիլային և ամիդային խմբավորներ մտցնելիս մեծանում է նրանց ապակեցման ջերմաստիճանը՝ պոլիստիրոլի համեմատությամբ։

POLYMERIZATION OF 3-VINYLBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

G. M. POGOSSIAN, T. G. KARAPETIAN and S. G. MATSOYAN

The polymerization of 3-vinylbenzoic acid and its methyl, butyl, phenyl esters, the amide and also N-methyl, N-butyl, N-phenylamides have been studied in a 0.5 mol percent azoizobutiric acid solution and the properties of the polymers have been described. It has been shown, that the rate of polymerization decreases according to the following order methyl > phenyl > butyl and N-phenylamide > N-methylamide > amide > N-butylamide. Introduction of carboxilic, carbaokxylic or amide groups in position 3-increases the glass temperature.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян.* ЖОрХ, **6**, 139 (1970); Высокомол. соед., **12Б**, 463 (1970); **13Б**, 228 (1971); Арм. хим. ж., **24**, 816 (1971); *C. S. Marvel, C. G. Overberger, J.* Am Chem. Soc., **67**, 2250 (1945); **68**, 2106 (1946); *Г. С. Колесников, Т. А. Соболева.* Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 760; *Н. В. Андрова, К. К. Хоменкова, А. М. Дубнова, М. М. Котон.* ЖОХ **32**, 2267 (1962); **34**, 1545 (1964); сб. Карбоцепные высокомол. соед. Изд. АН СССР, 1963, стр. 195; *Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Г. С. Колесников,* Изв. АН Арм. ССР, **18**, 418, 421 (1965); Высокомол. соед., **7Б**, 707, 828 (1965); **9Б**, 218 (1967).
2. *Г. М. Погосян, С. Г. Григорян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., **25**, 527 (1972).
3. *Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян,* Высокомол. соед., **12Б**, 463 (1970).
4. *Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин,* Зав. лаб., **22**, 352 (1956)