

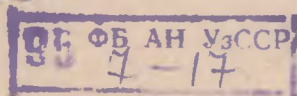
546
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

М. А. АСКАРОВ, Б. Л. ГАФУРОВ

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИТАКОНАТОВ

Д4V



ТАШКЕНТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ФАН» АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

1992

УДК 678.744

1.

Аскарлов М. А., Гафуров Б. Л. Радикальная полимеризация итаконатов. Ташкент: Фан, 1992. 260 с.

Монография посвящена изучению радикальной полимеризации и сополимеризации ненасыщенных двухосновных кислот и их производных—итаконатов. Рассмотрены особенности радикальной полимеризации и сополимеризации с известными виниловыми мономерами.

Книга рассчитана на научных работников, интересующихся вопросами радикальной полимеризации и сополимеризации; может быть полезна специалистам в области органической химии и химии высокомолекулярных соединений, аспирантам и студентам соответствующих вузов.

Табл. 38. Ил. 58. Библиогр. 261.

Ответственный редактор

доктор хим. наук Б. И. АЙХОДЖАЕВ

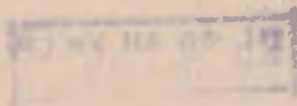
Рецензенты:

доктор хим. наук Л. Ю. ЮНУСОВ, канд. хим.
наук Н. А. АБДУВАЛИЕВ

А 17400000-695
1355 (04)-92 - 84-92

© Издательство «Фан»
Академии наук Республики
Узбекистан, 1992 г.

ISBN 5-618-0111-3



ПРЕДИСЛОВИЕ

Возрастающий интерес к итаконатам обусловлен наличием в α - и β -положениях ионогенных групп, которые образуют полимеры с комплексом ценных свойств. Итаконаты, как и их одноосновные аналоги — акриловые кислоты, с успехом могут применяться для химической модификации свойств полимеров посредством сополимеризации их с виниловыми мономерами.

Радикальная полимеризация и сополимеризация мономеров, содержащих в структуре две и более функциональные группы различной кислотности или основности, а также химическое превращение полимеров на их основе представляет большой теоретический интерес. Прогнозирование сравнительной активности таких мономеров в реакциях радикальной полимеризации и сополимеризации в настоящее время является нерешенной задачей. Вот почему так актуально сегодня в химии высокомолекулярных соединений исследование закономерностей полимеризации и сополимеризации итаконатов.

В данной монографии анализируются и обобщаются сведения о полимерах и сополимерах на основе итаконовой и цитраконовой кислот, известных из литературных источников и синтезированных в лабораториях Института химии и физики полимеров АН РУз авторами, что дает представление о состоянии исследований в области производных α^+ , β -ненасыщенных двухосновных кислот — итаконатов.

С учетом ранее опубликованной монографии "Синтез и полимеризация итаконатов" (1979 г.) авторы рассматривают только последние достижения в области полимеризации, сополимеризации итаконатов, особенности радикальной полимеризации их в различных условиях, состав и структуру полученных полимеров, возможности фракционирования полиитаконатов и их сополимеров. Обсуждается возможность получения ионообменных материалов на основе химического превращения сополимеров итаконатов, результаты исследования процессов сополимеризации итаконатов с известными виниловыми мономерами.

Особое внимание в книге уделится изучению физико-химических и специфических свойств полимеров и сополимеров, синтезированных на основе итаконатов. Кроме этого, приводятся результаты исследования электродонорных, антисептических, поверхностных, физиологически активных, микробиологических свойств и токсичности синтезированных полимеров и сополимеров.

На основании известных и впервые синтезированных производных α -, β -ненасыщенных двухосновных кислот предложена схема синтеза новых полифункциональных ионогенных мономеров - итаконатов и цитраконатов. С учетом структурных особенностей итаконатов впервые описан механизм радикальной полимеризации α -, β -ненасыщенных двухосновных кислот и их α -, β -монодиалкиловых эфиров и на качественном уровне строгости приведены сравнительные оценки активностей моно- и диалкилитаконатов в реакции радикальной полимеризации.

В монографии освещены вопросы практического использования синтезированных полимеров и сополимеров в народном хозяйстве.

Материалы предложенной работы углубляют существующие представления о радикальной полимеризации и сополимеризации сложных полифункциональных ионизирующихся виниловых мономеров.

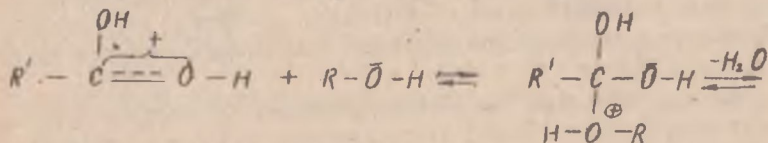
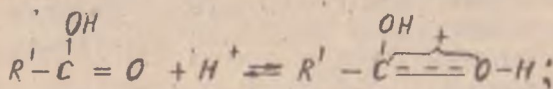
Г Л А В А I

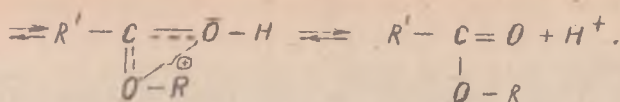
ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ α - β -НЕНАСЫЩЕННЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

§ I. Реакционноспособные мономерные моно- и диалкиловые эфиры ненасыщенных дикарбоновых кислот

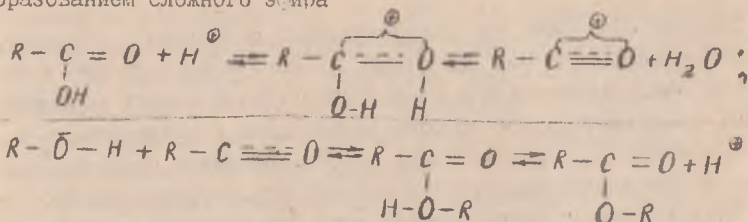
Для синтеза новых высокомолекулярных соединений, обладающих многофункциональными свойствами, значительный интерес представляет гомологический ряд ненасыщенных двухосновных карбоновых кислот, в частности, итаконовая, мезаконовая и цитраконовая с общей формулой $C_5H_6O_4$. Различное пространственное строение определяет их различную реакционную способность к полимеризации. Из этих трех изомерных кислот особое внимание обращает на себя итаконовая, так как известно ее применение в качестве сомономера в производстве полиакрилонитрильных волокон и для модификации других виниловых полимеров с целью придания им гидрофобных свойств улучшенной окрашиваемости. Благодаря различной природе карбоксильных групп итаконовая кислота может образовывать внутренние изомеры, часто называемые позиционными, которые обуславливают различную склонность новых производных к реакциям полимеризации и сополимеризации.

Для понимания сложного процесса этерификации двухосновных ненасыщенных кислот рассмотрим механизм этерификации одноосновных ненасыщенных карбоновых кислот спиртами [1]:





Следует отметить, что такая реакция не всегда протекает по бимолекулярному механизму, особенно в том случае, когда аддукт кислоты с карбонильным соединением может распадаться с образованием ацил-катиона, быстро реагирующего с молекулой спирта с образованием сложного эфира



Совокупность приведенных механизмов в достаточной мере описывает процесс этерификации карбоновых кислот спиртами. Этерификация ненасыщенных дикарбоновых кислот в целом обуславливается закономерностями процесса этерификации их насыщенных аналогов с учетом особенностей строения в зависимости от расположения карбоксильных групп и наличия кратной связи. Если получение диэфиров двухосновных кислот осуществляется относительно просто в избытке спирта, то синтез моноалкиловых эфиров необходимо проводить с учетом природы карбоксильных групп при строго регулируемых количественных соотношениях реагирующих веществ.

Из известных методов получения производных ненасыщенных дикарбоновых кислот можно выделить два основных, а именно:

1) синтез производных ненасыщенных двухосновных кислот из их аналогов, уже имеющих двойные связи, путем этерификации, перэтерификации и гидролиза диэфиров.

2) синтез производных ненасыщенных двухосновных кислот с образованием двойной связи конденсацией, например, эфиров янтарной кислоты с кетонами или пиролизом производных лимонной кислоты и т.д. [2].

По первому методу был синтезирован ряд производных двухосновных ненасыщенных кислот. Было показано, что при этерификации несимметричной дикарбоновой кислоты алкильная группа легче вводится в ту карбоксильную группу, которая связана с первичным, а

не со вторичным углеродным атомом. Руководствуясь этим правилом, автор работы [3] синтезировал диалкил- и смешанные алкил-металлпроизводные мезаконовой кислоты. Частичной этерификацией мезаконовой кислоты 0,5%-ным спиртовым раствором соляной кислоты были получены соответствующие моноэфиры.

В результате этерификации итаконовой кислоты метиловым спиртом в присутствии серной кислоты при температуре 65–80°C (рН 2,8–3,1) образовались как монометил-, так и диметилитакобаты [4]. Хотя этот метод является достаточно простым и широко распространенным, авторы не приводят ни механизма реакции, ни тем более способа разделения α - и β -моноалкилпроизводных от диалкилитакобатов.

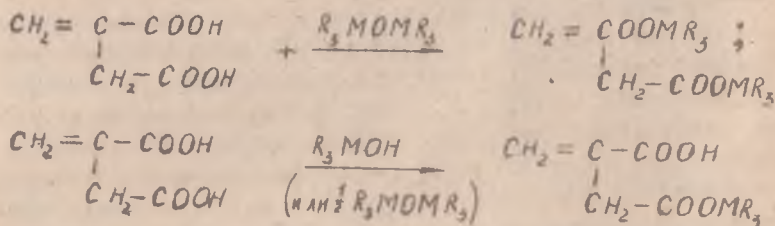
Известно, что реакция этерификации протекает в присутствии минеральной кислоты, которую следует удалять из реакционной смеси по окончании реакции многократной промывкой и нейтрализацией. Поскольку при промывке реакционной смеси от продуктов нейтрализации и сушке происходит потеря синтезируемого вещества, был разработан способ получения моно- и диалкиловых эфиров итаконовой кислоты, предусматривающий проведение этерификации в присутствии катионообменной смолы на основе лигнина и альдегида [5,6]. Этот способ исключает проведение дополнительных трудоемких процессов – нейтрализации, промывки, сушки реакционной смеси. Тем не менее, проблема раздельного синтеза α - и β -моноалкил-итакобатов в указанных работах не решена.

Этерификацией итаконовой кислоты соответствующими спиртами синтезированы монометиловый, моноэтиловый, монопропиловый, монобутиловый, диметиловый, диэтиловый, дипропиловый и дибутиловый эфиры итаконовой кислоты [7]. Однако авторы этой работы не указали, какой именно изомер ими был синтезирован. Для синтеза монопроизводных итаконовой кислоты они использовали метод, согласно которому при этерификации итаконовой кислоты спиртами добавляется диэфир итаконовой кислоты. При таком проведении реакции возможно образование как α - так и β -моноалкиловых эфиров итаконовой кислоты за счет присутствия диэфира, который, гидролизуясь, образует α -моноэфир. В связи с этим, физико-химические константы синтезированных моноэфиров являются некорректными [8].

Д.Алеллио описал синтез производных итаконовой кислоты с эфирными группами - COOR и - COOR' , где радикалами R и R' являются 1,2,3-пропан-, 1,2,4-бутан-, 1,2,5-пентан-, 1,2,6-гексантриолы [9,10]. Реакция этерификации кислот со вторичными спиртами протекает очень трудно, вследствие чего производные итаконовой кислоты с трехатомными спиртами, имеющими вторичные гидроксильные группы, были синтезированы переэтерификацией низших производных итаконовой кислоты, ее натриевых солей или хлорангидридов. Полученные таким путем производные итаконовой кислоты имели структуру α - и β -циклических алкилкарбонатов.

Акаси Хироеси синтезировал ди- β -хлорэтиловый эфир итаконовой кислоты этиленхлоридрином и предположил, что при обработке его едким калием произойдет отщепление хлора с образованием дивинилового эфира итаконовой кислоты [11]. Однако в результате названной реакции был получен моно- β -хлорэтиловый эфир итаконовой кислоты, а образование дивинилового эфира итаконовой кислоты не наблюдалось.

Одними из наиболее перспективных и интересных среди мономеров являются олово и свинецсодержащие органические эфиры непредельных двухосновных карбоновых кислот, обладающие биологической активностью [12,13]. Олово- и свинецсодержащие органические соединения итаконовой кислоты были синтезированы этерификацией итаконовой кислоты металлоорганическими соединениями:



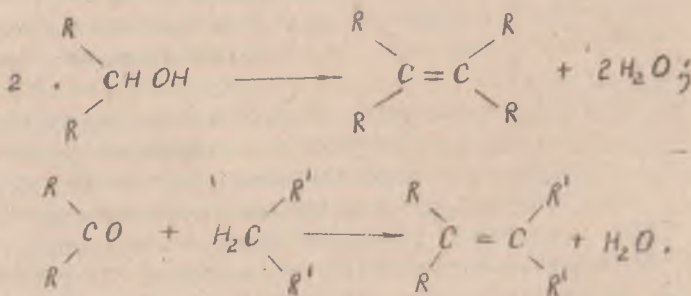
Указанные производные итаконовой кислоты являются кристаллическими веществами, растворимыми в органических растворителях и широко применяющимися в производстве лаков, красок, каучуков с грибо-стойкими и антимикробными свойствами.

Авторами [14] синтезированы производные итаконовой кислоты,

содержащие в боковой цепи ацетиленовые связи. Эти мономеры интересны тем, что их полимеры образуют комплексы с переходными металлами, которые обладают такими ценными свойствами, как термостабильность, светостойкость и бактерицидность. Подобные производные получены этерификацией итаконовой кислоты пропаргильовыми спиртами в присутствии катализатора — минеральной кислоты.

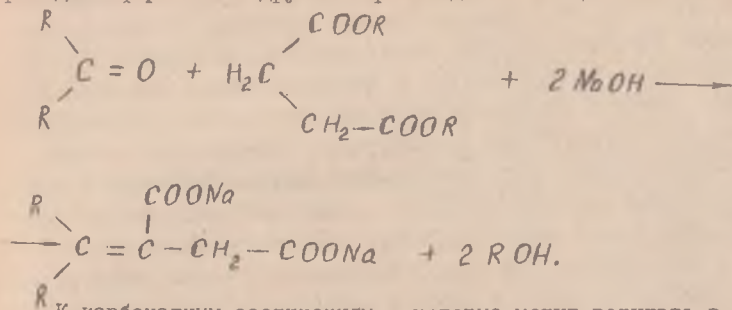
Каталитической переэтерификацией диметилитаконата с помощью соединений типа $RSCH_2OH$ получают диалкилтиоэтиловые эфиры двухосновных кислот с разным количеством метиленовых групп в заместителе. При этом установлено, что при переэтерификации диметилитаконата с помощью алкилтиоэтилового спирта образуется смесь цис- и трансизомеров с преобладанием последних [15].

Перечисленные способы синтеза производных итаконовой кислоты относятся к первой группе — синтезу производных методом этерификации, переэтерификации и синтезу из ангидридов и хлорангидридов итаконовой кислоты. Ниже рассмотрим синтез производных итаконовой кислоты путем образования двойной связи — дегидратацией, которая может протекать главным образом по реакциям двух типов [16]:



Важнейшие методы конденсации основаны на второй схеме, однако метильная или метиленовая группы способны участвовать в конденсации только в том случае, если они активизированы соседними карбоксильными, карбонильными, нитрильными группами или замещенными ароматическими остатками. Эти реакции известны под различными названиями в зависимости от вида функциональных групп и

применяемых конденсирующих средств. При конденсации реакцию проводят эфирами или другими производными янтарной кислоты:



К карбонатным соединениям, которые могут вступать в эту реакцию, относятся алифатические, ароматические и α -, β -ненасыщенные альдегиды, алифатические, алициклические и ароматические кетоны, дикетоны, кетозэфиры и цианкетоны.

Конденсацией ацетофенона, 4-метоксиацетофенона, 2,5-диметоксиацетофенона диэтиловым эфиром янтарной кислоты синтезированы цис- и транс-изомеры итаконовой кислоты [17].

Производные итаконовой кислоты получены взаимодействием формальдегида с производными янтарной кислоты формулы $RR'C(X)CH_2Y$, где радикалы R и R' - водород, алкил, арил- или циклоалкил, а X и Y - различные функциональные группы. Процесс осуществлялся в спиртовой среде в присутствии алкоголятов при температуре и давлении, обеспечивающих проведение реакции в жидкой среде [18].

Известен метод одновременного получения моно-, диметилового эфиров итаконовой кислоты этерификацией ее метиловым спиртом в присутствии серной кислоты и нейтрализацией продукта реакции до pH 2,8-3,6 для уменьшения потери моноэфира и предотвращения разложения эфира с последующей перегонкой продукта этерификации. Этерификация проводилась при 55-80°C в присутствии 0,04-0,08 мас. дол. гидрохинона [19]. Ряд эфиров итаконовой кислоты, например, монобутиловый, смешанные ди-2-этилгексильные эфиры, при введении в полимер улучшают окрашиваемость, внутреннюю пластификацию и могут применяться в производстве эластичных пленочных материалов [20].

Итаконовые эфиры 1,2-алканкарбонатов получают на основе взаимодействия итаконового ангидрида, натриевых солей, низших

алкиловых эфиров или моно- и дихлоридов итаконовой кислоты с 1,2-карбонатами, 1,2,3-пропан-, 1,2,4-бутан-, 1,2,5-пентан- и 1,2,6-гексантриолом. Синтезированные мономеры в дальнейшем использованы в реакциях полимеризации и сополимеризации [21]. В ряде работ [22-23] сообщаются результаты синтеза алкиловых эфиров итаконовой кислоты, их свойства, зависимость выхода целевого продукта от температуры и соотношения исходных реагентов, а также реакционноспособность мономеров к полимеризации.

В работе [27] получен бис-(2-диметиламиноэтил)-итаконат прямой этерификацией итаконовой кислоты с диметиламиноэтанолом в растворе бензола с добавлением 1 г пирагаллола в течение 5 суток при постепенной отгонке воды. Выход синтезированного аминок-эфира - 84,8%.

Исследован синтез пропаргильных эфиров непредельных моно- и дикарбоновых кислот, а также их аминокпроизводных [28]. Дипропаргильный эфир итаконовой кислоты получен этерификацией итаконовой кислоты с пропаргильным спиртом, а также из соответствующего ангидрида. Синтезированные эфиры представляют собой бесцветную жидкость с характерным запахом и хорошо растворяются в ацетоне, бензоле, четыреххлористом углероде и других органических растворителях и не растворяются в воде. Строение дипропаргильного эфира итаконовой кислоты доказано физико-химическими константами и ИК-спектроскопией.

Значительный интерес вызывает процесс комплексообразования диэфиров итаконовой кислоты с некоторыми хлоридами металлов. При нагревании в запаянных ампулах при 80°C на основе взаимодействия хлористого цинка с диалкиловыми эфирами образовывались комплексы. Установлено, что комплексообразование хлористого цинка и диалкил-итаконата зависит от размера алкильного заместителя, возрастаая с увеличением его размера от 1,0 для диметилового эфира до 1,5- для дигексилового. Полосы валентных колебаний винилиденовой и сложнэфирной групп в ИК-спектрах эфиров при образовании комплексов сдвигаются на 10-25 см⁻¹ в области низких частот. Синтезированные комплексы хлористого цинка с диметилитаконатом хорошо полимеризуются в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, причем степень полимеризации растет и скорость проходит через максимум при увеличении отношения хлористого цинка к диметилитаконату [29].

Авторами работ [30, 31] описаны синтез и свойства оловоорганических производных цитраконовой и итаконовой кислот, способных легко полимеризоваться с другими непредельными соединениями. Синтез оловоорганических моно- и дизамещенных эфиров этих кислот осуществлялся взаимодействием триалкил (арил)-станнолов и гексаалкил (арил)-станноксанов с цитраконовой и итаконовой кислотами. При соотношении триалкил(арил)-станнолов итаконовой или цитраконовой кислот 1:1 или гексил (арил)-дистанноксанов и тех же кислот 0,5:1,0 образовывались моноэфиры, а при большем соотношении оловоорганических производных — диэфиры. Оловоорганические итаконаты представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях.

Из обзора методов синтеза алкилпроизводных двухосновных кислот в химической литературе следует, что внимание исследователей в основном было уделено получению дизамещенных производных итаконовой кислоты. Имеющиеся данные относятся к получению диалкиловых, галогенсодержащих, ацетиленовых и других производных итаконовой кислоты, изучению процесса комплексообразования ее диэфиров и получению солей с металлоорганическими соединениями. Синтезу и исследованию монозамещенных производных итаконовой кислоты уделено незначительное внимание, а отдельные попытки синтеза моноалкилитаконов либо не достигали конечной цели ввиду экспериментальной трудности их разделения, либо заканчивались синтезом моноалкиловых эфиров итаконовой, мезаконовой и цитраконовой кислот, представляющих собой смеси α - и β -моноалкиловых эфиров этих кислот. Между тем их разделение и способности к реакциям полимеризации и сополимеризации представляют как теоретический, так и практический интерес.

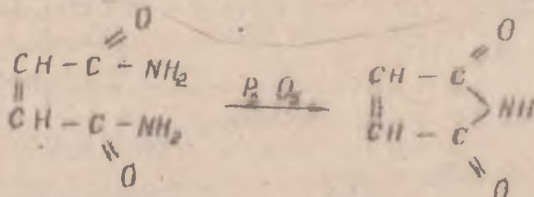
§ 2. Мономерные амиды и имиды α -, β -ненасыщенных дикарбоновых кислот

Малеиновая, итаконовая и цитраконовая кислоты являются важнейшими представителями α -, β -ненасыщенных дикарбоновых кислот, полимеры которых с каждым днем все шире применяются в различных отраслях промышленности химических волокон, каучуков, пластических масс, в медицине и косметике [32]. Однако в последнее время еще большее значение приобретают различные производные

этих кислот, особенно амиды и имиды – полимеры, значительно превосходящие соединения сочетанием термо- и светостойкости, повышенной теплостойкостью, гибкостью, высокой окрашиваемостью, ионообменной и физиологической активностью.

Еще с прошлого столетия были известны работы [33, 34], описывающие взаимодействия аммиака и его производных с непредельными кетонами, кислотами, сложными эфирами и т.д. с указанием на возможность протекания реакций в двух направлениях: присоединением аминогрупп к двойной связи; взаимодействием их с кето-эфирной, карбоксильной и ангидридной группами.

Впервые Планшер и Каттодори осуществили синтез малеинимида с выходом до 10% от теоретического путем окисления пиррола и 3,5-диметилпиррола хромовой кислотой [35]. В патентных сообщениях ряда авторов показано использование реакции Дильса – Альдера для получения малеинимида [36, 37]. Наиболее подробно описан этот путь Берсоном и Швидлером [38]. Другие авторы [39] описывают получение малеинимида взаимодействием малеиндиамида с пятиокисью фосфора:



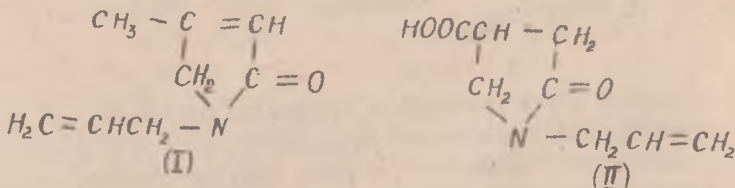
Имеются также указания на проведение реакции в две стадии с промежуточным образованием фениламинокислоты [40] и последующей циклизацией – кипячением в воде. Этим же способом образуются замещенные фениламины цитраконовой кислоты, содержащие алкильный или алкоксизаместитель в бензольном ядре [41-44].

Особое место среди рассматриваемых кислот при реакциях имидирования занимает итаконовая, во-первых, вследствие ее склонности изомеризоваться в цитраконовую, чему способствует кислая среда [45], во-вторых, вследствие наибольшей активности ее двойной связи в реакции присоединения. Дж. Вольф сообщил, что при попытке получить нитрил дегидратацией итакондиамида фосфорным ангидридом или пятихлористым фосфором был выделен с 5%-ным выходом итаконимид с $T_{пл} 103^\circ\text{C}$, однако строение имида в работе [46] доказано не было.

Так как дегидратация проводилась кислотными агентами, есть основание полагать, что произошла изомеризация итаконового производного в цитраконовое, температура плавления которого несколько занижена примесями. В пользу этого предположения говорит тот факт, что температура плавления всех известных кристаллических производных итаконовой кислоты на 30–40° выше, чем у соответствующих цитраконовых производных.

В работе [47–49] впервые сообщается о получении арилимидов итаконовой кислоты путем дегидратации соответствующих амидокислот. Показано, что при взаимодействии эквимолекулярных первичных аминов и итаконового ангидрида одновременно протекают две реакции: аминлиз ангидридного цикла; присоединение аминогрупп к двойной связи, обуславливающее образование N-алкил(арил)пирролидон-4-карбоновой кислоты. Изучение взаимодействия различных замещенных анилинов с итаконовой кислотой показало, что эта реакция лимитируется природой и положением заместителей в ароматических аминах.

В другой работе [50] изучалась реакция аллиламина с цитраконовой и итаконовой кислотами. Оказалось, что в данном случае аллиламин ведет себя так же, как анилин, с образованием N-аллилцитраконимида (I) и N-аллил-4-карбокси-2-пирролидона (II):



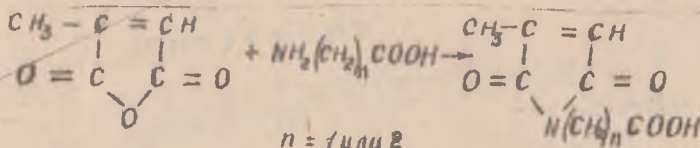
Фенилмалеинимид получается двумя путями: сухой перегонкой яблочнокислого анилина и дегидратацией фенилмоноамида, образованного из малеинового ангидрида и анилина. Цитраконфенилимид получается только вторым путем. Для арилимидов итаконовой кислоты такой путь непригоден, так как при действии ариламинов на итаконовый ангидрид одновременно с образованием амидной группы раскрывается двойная связь, в результате чего образуется циклический лактам [51].

Алкилмалеинимиды были синтезированы Пиюти [52] по той же схеме, что и арилзамещенные: ангидрид — алкиламидокислота.

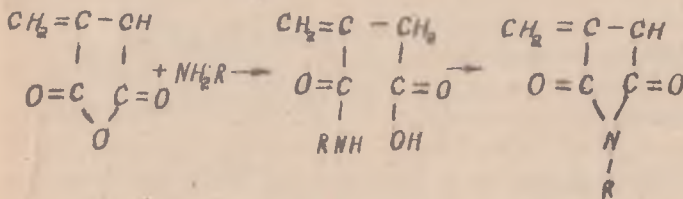
—→ алкилимид.

Трудность синтеза и выделения в чистом виде имидов выше-названных кислот обуславливаются следующими причинами: легкостью изомеризации этой группы кислот и их производных — малеиновая ~~и~~ фумаровая, итаконовая ~~и~~ цитраконовая ~~и~~ мезаконовая; склонностью к полимеризации при высоких температурах; способностью многих видов возгоняться.

В работе [53] разработан препаративный метод получения карбоксиалкилимидов цитраконовой кислоты, состоящий в кипячении концентрированных водных или бензольных растворов аминокислот с эквимолекулярным количеством цитраконового ангидрида или нагреванием сплавов реагентов при 80° —



Взаимодействием итаконового ангидрида с первичными и вторичными алифатическими, гетероциклическими и ароматическими аминами в холодном эфирном растворе были получены *N*-замещенные итаконатами до кислоты, которые затем переводились в соответствующие *N*-замещенные итаконимиды дегидратацией ($T=100^\circ\text{C}$) со смесью уксусного ангидрида и с безводным ацетатом натрия [54]:



При определении хода реакции и структуры итаконамидов и имидов авторы пользовались данными, полученными при синтезе малеинимидов [50]. ИК-спектроскопическими и другими методами были опре-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Особенности радикальной полимеризации и осподимеризации производных α, β -ненасыщенных дикарбоновых кислот	5
§ 1. Реакционноспособные мономерные моно- и диалкиловые эфиры ненасыщенных дикарбоновых кислот	5
§ 2. Мономерные амиды и имиды α, β -ненасыщенных дикарбоновых кислот	12
§ 3. Синтез и исследование свойств полимеров и осподимеров моно- и диалкиловых эфиров ненасыщенных дикарбоновых кислот	21
§ 4. Синтез и исследование свойств полимеров на основе амидов и имидов α, β -ненасыщенных дикарбоновых кислот	36
§ 5. Синтез и исследование физико-химических свойств изомерных α, β -моноалкилитаконатов	44
§ 6. Синтез и исследование физико-химических свойств некоторых азотсодержащих итаконатов	59
Глава 2. Радикальная полимеризация и осполимеризация итаконатов	74
§ 1. Полимеризация итаконовой кислоты	74
§ 2. Полимеризация изомерных α, β -моно- и диалкиловых эфиров итаконовой кислоты	88
§ 3. Полимеризация азот- и серосодержащих производных итаконовой и цитраконовой кислот	101
§ 4. Сополимеризация итаконовой кислоты с α, β -моно- и диалкиловыми эфирами со стиролом	109
§ 5. Сополимеризация α - и β -моно- и диалкиловых эфиров итаконовой кислоты с акрилонитрилом	117
§ 6. Сополимеризация азотсодержащих производных итаконовой кислоты со стиролом	122

§ 7. Сополимеризация азотсодержащих производных итаконовой кислоты с <i>N</i> -бутилметакрилатом.	145
§ 8. Сополимеризация сульфониридов и амидов цитраконовой кислоты с акрилонитрилом и стиролом.	151
Глава 3. Физико-химические свойства полимерных и мономерных итаконатов	169
§ 1. Химические превращения сополимеров итаконатов.	169
§ 2. Термодинамические свойства полимеров α - и β -моноалкилитаконатов и их сополимеров с акрилонитрилом	181
§ 3. Старение и термостабильность гомополимеров α - и β -моноалкилитаконатов и их сополимеров с акрилонитрилом	186
§ 4. Термо-, фотостабильность и термомеханические свойства сополимеров азотсодержащих итаконатов	195
§ 5. Термоокислительная деструкция сополимеров сульфониридов и сульфониридов итаконовой и цитраконовой кислот	202
§ 6. Области применения мономерных и полимерных итаконатов	205
Выводы	219
Список использованной литературы	224
Приложение.	242