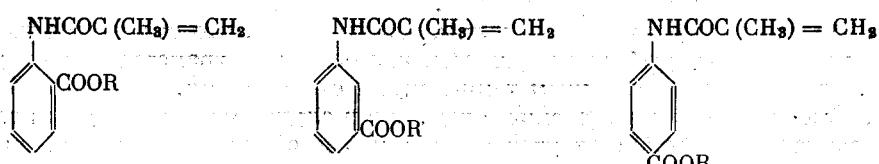


ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-КАРБОКСИ- И N-КАРБАЛКОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДОВ

Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон

До настоящего времени N-замещенные амиды метакриловой кислоты оставались мало изученными. Имеются, главным образом, патентные данные о свойствах замещенных амидов метакриловой кислоты и их полимеров [1]. Полимеризация N-замещенных метакриламидов протекает в блоке и в различных растворителях в присутствии перекиси бензоила как инициатора [2]. Представлялось интересным провести сравнительное изучение способности к полимеризации ряда N-замещенных *o*-, *m*- и *n*-карбокси- и карбаллоксифенилметакриламидов в блоке и в различных растворителях.

Нами впервые были синтезированы [3] представители трех рядов замещенных метакриламидов:



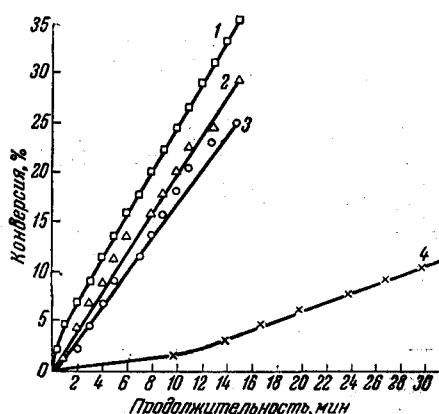
где R = H, CH₃, C₂H₅, C₄H₉, с целью изучения влияния природы заместителей, а также положения заместителей в бензольном кольце метакриламида на способность к полимеризации и на некоторые свойства получаемых полимеров.

Мономерные карбоксифенилметакриламиды, имеющие высокие температуры плавления, полимеризовали в диметилформамиде в присутствии 0,3 вес. % перекиси бензоила. Мономерные карбоаллоксифенилметакриламиды полимеризовали в присутствии инициаторов радикального типа (0,3 вес. % перекиси бензоила, 0,2 вес. % перекиси третичного бутила или смесь их) в блоке или в диоксане, хлороформе, диметилформамиде, тетрагидрофуране. Выбор этих растворителей определялся нерастворимостью получаемых полимеров в обычных органических растворителях. Сравнительное изучение способности к полимеризации синтезированных мономеров проводили дилатометрическим методом.

Рис. 1. Скорость полимеризации в блоке при 105°:

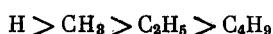
1 — *o*-КЭФМА; 2 — *n*-КЭФМА; 3 — *m*-КЭФМА;
4 — ФМА

При проведении полимеризации *o*-, *m*- и *n*-карбоксифенилметакриламидов и сравнении ее скорости со скоростью полимеризации незамещенного фенилметакриламида было показано, что карбоксифенилметакриламиды (КЭФМА) полимеризуются быстрее, чем фенилметакриламид (ФМА),



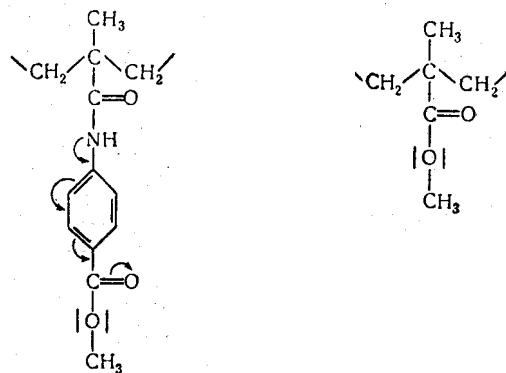
по-видимому, вследствие способности карбетоксигруппы оттягивать электронную пару атома азота, находящуюся с ней в сопряжении, в связи с чем увеличивается поляризация двойной связи винильной группы. Кроме того, отмечено, что орто-КЭФМА полимеризуется быстрее, чем соответствующие *пара*-КЭФМА и особенно *мета*-КЭФМА (рис. 1), т. е. получается ряд $\sigma > \pi > \omega$.

Изучение свойств полученных полимеров карб- и карбалкоксифенилметакриламидов показывает, что температуры стеклования (T_c) во всех трех рядах (*o*-, *m*- и *n*-изомеры) понижаются при переходе от карбоксифенилметакриламидов к карбалкоксифенилметакриламидам в следующем порядке:



Наиболее высокие значения T_c имеют полимеры *пара*-ряда карбалкоксифенилметакриламидов (см. таблицу).

Значения T_c понижаются при переходе к *o*- и *m*-рядам. Напротив, характеристические вязкости, а следовательно, и молекулярные веса являются наиболее высокими у полимеров *o*-ряда. Это указывает на то, что T_c полимеров зависит, по-видимому, от более плотной упаковки макромолекул, а не от величины молекулярного веса. В рядах полимеров эфиров метакрилового ряда и N-алкилметакриламидов, также наблюдалось понижение температуры размягчения полимеров с увеличением длины алкильного замещающего радикала [4, 5]. Это указывает на то, что в ряду замещенных N-фенилметакриламидов влияние алкильной группы на основную цепь полимера, благодаря наличию сопряженных двойных связей, передается в той же степени, что и в эфирах метакриловой кислоты, как это видно из сопоставления их формул:



Вследствие этого мы наблюдаем одинаковый для этих рядов полимеров порядок изменения T_c . Однако полимеры карбоксифенилметакриламидов, обладающие наивысшей T_c , являются в то же время наиболее хрупкими. Хрупкость полимеров карбалкоксифенилметакриламидов уменьшается с увеличением длины алкильного радикала, который является своего рода внутренним пластификатором. Наблюданное увеличение эластичности полимера объясняется увеличением расстояния между основными макрочепями и образованием более рыхлой структуры.

Таблица

Полимеризация мономеров общей формулы
 $\text{ROCC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3 = \text{CH}_2$

Изомеры	R	Температура стеклования, °C	[η]
<i>пара</i>	H	>200	—
	CH ₃	180	—
	C ₂ H ₅	168	1,70
	C ₄ H ₉	128	2,05
<i>мета</i>	H	—	—
	CH ₃	134	—
	C ₂ H ₅	125	0,86
<i>орт</i>	H	—	—
	CH ₃	149	2,85
	C ₂ H ₅	129	2,50
	C ₄ H ₉	95	2,55

Ввиду трудностей наблюдения за скоростью полимеризации в блоке мономеров, имеющих высокие температуры плавления, дальнейшее исследование процесса полимеризации проводилось в растворе. Особенное подробно изучен процесс полимеризации *n*-карбалкоксифенилметакриламидов *n*-КМФМА, *n*-КЭФМА и *n*-КБФМА (рис. 2) и для сравнения — фенилметакриламида (ФМА) в диоксане в атмосфере воздуха и азота (рис. 3) при 60, 75 и 90° в присутствии 0,2 мол. % перекиси бензоила.

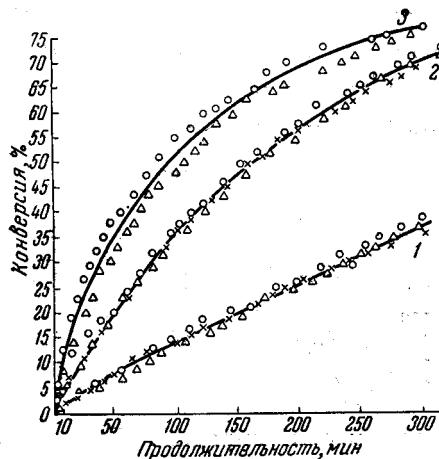


Рис. 2. Скорость полимеризации в диоксане

1 — при 60°; 2 — при 75°; 3 — при 90°; ○ — *n*-КМФМА; × — *n*-КЭФМА; △ — *n*-КБФМА

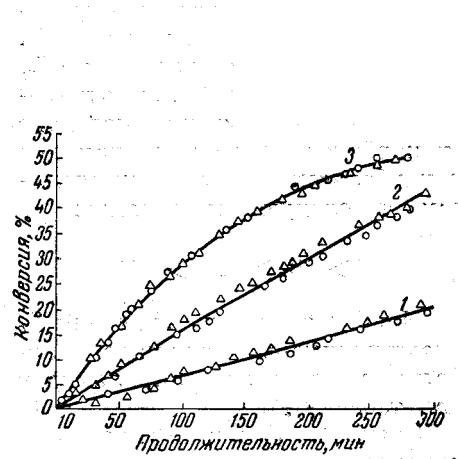


Рис. 3. Скорость полимеризации фенилметакриламида в диоксане

1 — при 60°; 2 — при 75°; 3 — при 90°; ○ — в атмосфере воздуха; △ — в атмосфере азота

зоила. Результаты изучения кинетики полимеризации показывают, что метил-, этил- и бутилзамещенные карбалкоксифенилметакриламиды имеют близкие скорости полимеризации и в результате получаются довольно высокомолекулярные полимеры; характеристическая вязкость *n*-КЭФМА равна 0,74, а *n*-КБФМА — 1,10. Полученные результаты соответствуют литературным данным [6, 7], указывающим на то, что в диоксане слабо протекают реакции передачи цепи. Сопоставление скорости полимеризации *o*-, *m*- и *n*-рядов в диоксане невозможно ввиду нерастворимости в нем полимеров *o*-ряда. Для сопоставления мономеров *o*- и *n*-рядов карбалкоксифенилметакриламидов мы попытались провести полимеризацию их в хлороформе при 60° в присутствии 0,2 мол. % перекиси бензоила.

Полученные данные (рис. 4) показывают, что мономеры полимеризуются медленно, образуя низкомолекулярные полимеры. Характеристические вязкости полимеров составляют соответственно 0,40 для *o*-КЭФМА и 0,39 для *n*-КЭФМА. Получение низкомолекулярных полимеров в хлороформе объясняется малой скоростью распада перекиси бензоила в хлороформе [8] и главным образом реакциями передачи цепи. В полимере *o*-КЭФМА аналитически обнаружено 0,21% хлора. Выход полимера в случае *o*-КЭФМА несколько выше, чем в случае *n*-КЭФМА.

Интересные результаты были получены при проведении полимеризации *o*- и *n*-КЭФМА в диметилформамиде (ДМФА). При 60° в присутствии 0,2 мол. % перекиси бензоила полимеризация *n*-КЭФМА не шла; не наблюдалось полимеризации и при повышении температуры до 90°. Только при увеличении в два раза количества инициатора удалось осуществлять полимеризацию при 90°. В то же время *o*-КЭФМА полимеризовался при 90° с обычным количеством инициатора. Кинетика полимеризации *o*-

и *n*-КЭФМА в ДМФА была изучена при 75° (рис. 5) и было показано, что в этом растворителе *o*-КЭФМА полимеризуется с значительно большей скоростью, чем *n*-КЭФМА. Полученные значения характеристической вязкости полимеров составляют соответственно 0,37 для *o*-КЭФМА и 0,22 для *n*-КЭФМА. Образование сравнительно низкомолекулярных полимеров объясняется, по-видимому, реакцией передачи цепи [9].

При проведении полимеризации *o*- и *n*-КЭФМА в тетрагидрофуране (ТГФ) встретились трудности, связанные с плохой воспроизводимостью результатов из-за легкости образования в ТГФ перекисных и гидроперекисных групп, искажавших весь процесс полимеризации. При работе по свежеперегнанному ТГФ было показано, что в присутствии 0,2 мол. % перекиси бензоила на более глубоких степенях превращения *o*-КЭФМА полимеризуется быстрее при 60°, чем его *n*-изомер (рис. 6). Характеристические вязкости полученных полимеров весьма низки: 0,17 для *o*-КЭФМА и 0,12 для *n*-КЭФМА.

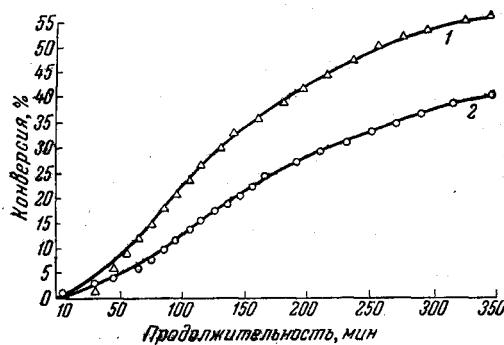


Рис. 5. Скорость полимеризации в диметилформамиде

1 — *o*-КЭФМА; 2 — *n*-КЭФМА

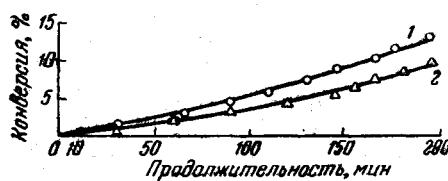


Рис. 4. Скорость полимеризации в хлороформе при 60°

1 — *o*-КЭФМА, 2 — *n*-КЭФМА

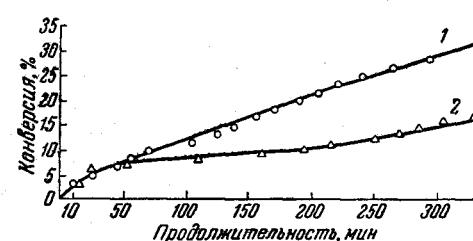


Рис. 6. Скорость полимеризации в тетрагидрофуране

1 — *o*-КЭФМА, 2 — *n*-КЭФМА

Таким образом, скорость полимеризации изомерных карбалкоксифенилметакриламидов в растворе в значительной мере зависит от природы растворителя.

Экспериментальная часть

1. Полимеризация мономеров в блоке. Навеску мономера и инициатора помещали в тщательно вымытую, пропаренную и высушеннную стеклянную ампулу, которую запаивали; содержимое ее расплавляли и перемешивали встряхиванием от руки. После этого ампулу помещали в термостат при температуре на 5—10° выше температуры плавления мономера. Затем температуру в термостате поднимали через каждые сутки на 20° и полимеризацию заканчивали выдерживанием ампулы в течение 10 часов при 140°, после чего полимер уже отставал от стекла и извлекался из ампулы. Взвешенный полимер растворяли в соответствующем растворителе и осаждали выливанием раствора в осадитель. Полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре и высушивали до постоянного веса в термостате при 50°. Высушенные полимеры в количестве 0,5 г запрессовывали обычным образом в таблетки. Вязкость переосажденных полимеров определяли в вискозиметре Оствальда в хлороформе при трех концентрациях при 20° ± 0,1. Температуры стеклования определяли по Марею [10].

Сравнительное изучение скорости полимеризации в блоке проводили дилатометрическим методом, с применением 0,1 мол.% перекиси трет. бутила в качестве инициатора, при 105°.

2. Полимеризация в растворителях. Для наблюдения за скоростью полимеризации в растворе применялся дилатометрический метод исследования; за изменением мениска при контракции объема при полимеризации следили при помощи длиннофокусного катетометра. В качестве дилатометра использовали стеклянную ампулу объемом ~5 мл, с диаметром шейки ~6 мм, в которую помещали навеску перекиси бензоила (0,2 мол.%) и 4,5 мл раствора мономера в соответствующем растворителе ($c = 6,2$ мол.%) так, чтобы мениск раствора оказывался в узкой части ампулы. По окончании полимеризации содержимое ампулы выливали в осадитель, полимер отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали и высушивали до постоянного веса.

Выводы

1. Изучен процесс полимеризации в блоке и в различных растворителях *o*-, *m*- и *n*-карбокси- и карбалкоксифенилметакриламидов общей формулы $\text{ROOCCH}_2\text{NHCOCH}_2=\text{CH}_2$, где R = H, CH_3 , C_2H_5 и C_4H_9 .

2. По скорости полимеризации в блоке изомеры изученных соединений образуют ряд: *ортопара > мета*.

3. Скорость полимеризации изученных карбалкоксифенилметакриламидов в диоксане почти одинакова и практически не зависит от изменения длины алкильного радикала (C_1-C_4).

4. Полимеры *n*-ряда обладают более высокими значениями температуры стеклования, чем полимеры изомерных рядов. В то же время полимеры *o*-ряда имеют более высокие значения характеристической вязкости.

5. Показаны особенности влияния природы растворителей (диоксан, хлороформ, диметилформамид, тетрагидрофуран) на процесс полимеризации карбалкоксифенилметакриламидов.

Институт
высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 VI 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N. Y. 1952, 314–322.
R. A. Jacobson, O. O. Landeber, C. G. Mighton, Амер. пат. 2311548, 1939; англ. пат. 694911, 1953; Chem. Abstr., 48, 9106, 1954.
2. S. Patai, M. Bentow, M. E. Reichmann, J. Am. Chem. Soc., 74, 845, 1952.
3. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, ЖХХ, 27, 185, 1957.
4. Du Pont, Ind. Eng. Chem., 28, 1160, 1936.
5. J. W. Crawford, J. Soc. Chem. Ind., 68, 201, 1949.
6. R. A. Gress, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 75, 3530, 1953.
7. S. Basu, J. N. Sen, S. R. Palit, Proc. Roy. Soc., 202, 485, 1950.
8. K. Nozaki, P. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 68, 1686, 1946.
9. P. F. Onyon, J. Polymer Sci., 22, 13, 1956.
10. А. И. Марей, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 274.

POLYMERIZATION OF N-CARBOXY- AND N-CARBALKOXYPHENYLMETHACRYLAMIDES

G. M. Chetyrkina, T. A. Sokolova, M. M. Koton

Summary

The process of polymerization in block and in various solvents has been studied of *ortho*, *meta* and *para*-carboxy and carbalkoxyphenylmethacrylamides of the general formula $\text{ROOCCH}_2\text{NHCOCH}_2=\text{CH}_2$ where R = H, CH_3 , C_2H_5 and C_4H_9 .

With respect to the polymerization rate in block the compounds form the series ortho > para > meta.

The rate of polymerization of the carbalkoxyphenylmethacrylamides in dioxane solution is almost the same and is practically independent of the length of the alkyl radical (C_1-C_4).

Polymers of the para series possess higher vitrification temperatures than of the isomeric series. At the same time polymers of the ortho series have higher intrinsic viscosity values.

The effect of the nature of the solvents (dioxane, chloroform, dimethylformamide, tetrahydrofuran) on the process of polymerization of carbalkoxyphenylmethacrylamides has been shown.