

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
N-ФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДОВ. II

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

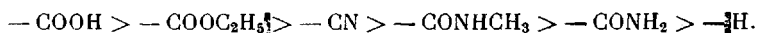
С целью изучения влияния строения мономеров на их способность к полимеризации [1] были синтезированы и исследованы пять новых производных метакриловой кислоты, а именно — *n*-карбамино-, *n*-метилкарбамино-, *n*-цианфенилметакриламиды (*n*-КАФМА, *n*-МКАФМА, *n*-ЦФМА) и *n*- и *o*-карбоэтоксифенилметакрилаты (КЭФМ), а также известный ранее фенилметакрилат (ФМ) [2]. Кроме того, были синтезированы и необходимые для их получения исходные вещества. Вновь синтезированные соединения, а также полученные ранее *n*-карбоксифенилметакриламид (*n*-КФМА) и *n*-карбоэтоксифенилметакриламид (*n*-КЭФМА) [1, 3] были сравнены по скорости их полимеризации с незамещенным фенилметакриламидом (ФМА). Полимеризацию проводили в диметилформамиде (ДМФА) при концентрации раствора 1 моль/л в присутствии 0,3 мол. % перекиси бензоила (ПБ) при 75° (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение скорости полимеризации мономеров в ДМФА

Время полимеризации, мин.	Конверсия, %					
	<i>n</i> -КФМА	<i>n</i> -КЭФМА	<i>n</i> -ЦФМА	<i>n</i> -МКАФМА	<i>n</i> -КАФМА	ФМА
45	20,2	8,2	8,0	3,1	1,0	2,2
90	37,3	15,8	15,0	14,9	10,3	7,8
180	50,3	36,9	31,2	22,5	24,6	20,6

Полученные результаты показывают, что введение электрофильных заместителей в бензольное кольцо N-фенилметакриламида увеличивает скорость полимеризации по сравнению с незамещенным ФМА, что, по-видимому, можно объяснить поляризующим влиянием этих заместителей на двойную связь винильной группы. По ускоряющему влиянию на полимеризацию заместители располагаются в следующий ряд:



Представляло также интерес сравнить скорости полимеризации фенилметакриламидов и фенилметакрилатов. Мономеры полимеризовали в «массе» в присутствии 0,1 мол. % перекиси третичного бутила (ПТВ) при 105° в атмосфере азота. При сравнении скоростей полимеризации ФМА и ФМ (рис. 1, а), а также *n*-КЭФМА и *n*-КЭФМ (рис. 1, б) видно, что фенилметакриламиды полимеризуются быстрее, чем соответствующие им фенилметакрилаты. Следовательно, замена группировки —NH—CO— на —O—CO— приводит к снижению скорости полимеризации. Оказалось также, что *n*-КЭФМ полимеризуется значительно быстрее своего ортоизомера (рис. 1, б и в). Таким образом, в ариловых эфирах метакриловой

кислоты (по сравнению с аналогичными амидами) изменяется зависимость скорости полимеризации у орто- и пара-изомеров. Пара-изомер полимеризуется с большей скоростью, чем орто-изомер, тогда как в *N*-фенилметакриламидах наличие межмолекулярных водородных связей в пара-изомерах, напротив, снижает скорость полимеризации этих соединений [4].

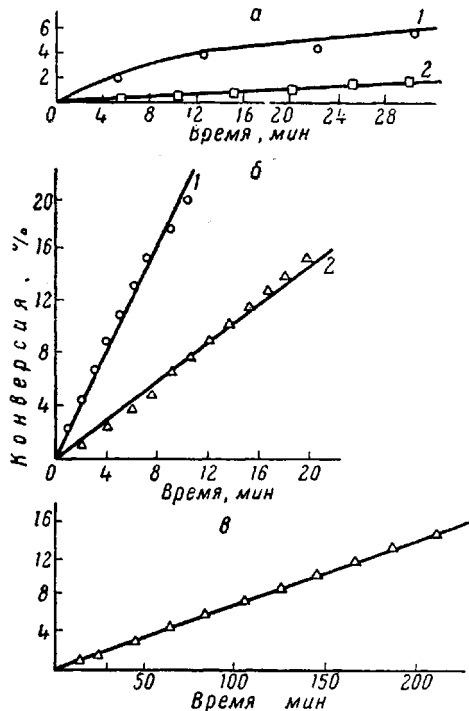
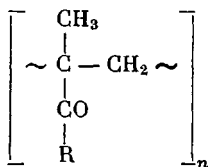


Рис. 1. Скорость полимеризации при 105°: а: 1 — ФМА, 2 — ФМ; б: 1 — *n*-КЭФМА, 2 — *o*-КЭФМ; в — *o*-КЭФМ

нилметакриламидов с полимерами аналогичных эфиров метакриловой кислоты общей формулы



например поли-*o*- и поли-*n*-КЭФМА с поли-*o*- и поли-*n*-КЭФМ (табл. 2), видно, что температура стеклования (T_g) полимеров замещенных *N*-фенилметакриламидов выше таковой полимеров эфиров.

Это различие в T_g можно, очевидно, объяснить наличием в макромолекулах замещенных *N*-фенилметакриламидов водородных связей, которые приводят к более плотной упаковке макромолекул.

При проведении полимеризации *n*-КЭФМ в «массе» при кратковременном нагревании (20 мин.) получается растворимый полимер. При полимеризации же в течение продолжительного времени полимер оказывается нерастворимым в органических растворителях. Это явление обусловлено, очевидно, вторичными процессами передачи цепи, протекающими при длительном нагревании и связано со сшивкой макромолекул за счет метильной группы заместителя.

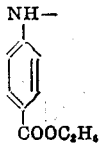
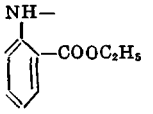
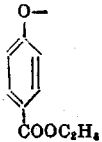
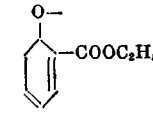
Эти данные количественно подтверждают полученные ранее результаты [5] о более быстрой полимеризации пара-замещенных фенилметакрилатов по сравнению с их орто-изомерами. Дать исчерпывающее объяснение такому различию в настоящее время, очевидно, не представляется возможным. По-видимому, здесь имеет место существенное влияние пространственных затруднений на процесс полимеризации орто-изомеров эфиров метакриловой кислоты [5].

Полученные мономеры полимеризовали в «массе» в присутствии перекисных инициаторов; *n*-КАФМА и *n*-МКАФМА, обладающие высокими температурами плавления, полимеризовали в концентрированном растворе в диметилформамиде. Введение в бензольное кольцо полярных групп —CN, —CONH₂ и —CONHCH₃ повышает температуру размягчения полимеров (до 300°) по сравнению с полимером незамещенного фенилметакриламида; однако эти полимеры являются хрупкими.

При сравнении полимеров *N*-фенилметакриламидов с полимерами аналогичных эфиров метакриловой

Таблица 2

Сравнение свойств полиэфиров и полиамидов метакриловой кислоты

R	T _c , °C	Растворимость в органических растворителях	R	T _c , °C	Растворимость в органических растворителях
	168	Растворим		125	Растворим
	85	Нерастворим		65	То же

Экспериментальная часть

Синтез мономеров. N-Фенилметакриламиды получали взаимодействием соответствующих ароматических аминов с хлорангидридом метакриловой кислоты в присутствии диметиланилина по методике, описанной ранее [3].

n-**К а р б а м и н о ф е н и л м е т а к р и л а м и д** кристаллизуется из воды в виде мелких бесцветных игл, собранных пучками, с т. пл. 224—225°; выход 41,0%. Растворим в ацетоне, спирте, диметилформамиде и кипящей воде; нерастворим в бензоле, эфире и хлороформе.

Найдено %: С 64,32; Н 6,15; N 13,44.
 $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Вычислено %: С 64,70; Н 5,88; N 13,72.

n-**М е т и л к а р б а м и н о ф е н и л м е т а к р и л а м и д** кристаллизуется из водного спирта в виде длинных бесцветных игл с т. пл. 212—213°, выход 41,8%. Растворим в ацетоне, спирте, диметилформамиде, кипящей воде; нерастворим в бензоле, эфире и хлороформе.

Найдено %: С 66,65; Н 6,46; N 13,12.
 $C_{12}H_{14}O_2N_2$. Вычислено %: С 66,05; Н 6,42; N 12,84.

n-**Ц и а н ф е н и л м е т а к р и л а м и д** кристаллизуется из водного спирта в виде плоских призм с т. пл. 107—108°; выход 40,0%. Растворим в ацетоне, спирте, хлороформе, бензоле, эфире, диметилформамиде; нерастворим в воде.

Найдено %: С 71,03; Н 5,64; N 14,67.
 $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Вычислено %: С 70,96; Н 5,37; N 15,05.

Замещенные фенилметакрилаты получали взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с различными фенолами [2]. Реакцию проводили при температуре ледяной бани и перемешивании. Сначала добавлением 5%-ного раствора едкого натра получали фенолят, который затем взаимодействием с хлорангидридом метакриловой кислоты переводили в соответствующий эфир.

n-**К а р б э т о к с и ф е н и л м е т а к р и л а т** кристаллизуется из водного спирта в виде бесцветных мелких кристалликов с т. пл. 41—41,5°; выход 48,3%. Растворим в ацетоне, спирте, бензоле, эфире, хлороформе, диметилформамиде; нерастворим в воде.

Найдено %: С 66,55; Н 6,02.
 $C_{13}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 66,66; Н 5,98.

о-К а р б э т о к с и ф е н и л м е т а к р и л а т после перегонки в вакууме представляет собой бесцветную жидкость, смешивающуюся со всеми органическими растворителями и нерастворимую в воде. При перегонке вещество частично полимеризуется, т. кип. 139—140°/3 мм; n_D^{20} 1,5147; выход 26,4%.

Найдено %: С 66,64; Н 5,93.
 $C_{13}H_{14}O_4$. Вычислено %: С 66,66; Н 5,98.

Ф е н и л м е т а к р и л а т перегонялся в вакууме при т. кип. 76—77°/3 мм; n_D^{20} 1,5656; выход 45,8%. По литературным данным [2] т. кип. 83—84°/4 мм; 67°/1 мм; n_D^{20} 1,5656.

Синтез исходных веществ. Были синтезированы следующие вещества:

Х л о р а н г и д р и д *n*-н и т р о б е н з о й н о й кислоты с выходом 96%, т. пл. 70,5—72,0°; по литературным данным т. пл. 75° [6].

А м и д *n*-н и т р о б е н з о й н о й кислоты с выходом 92,3%, т. пл. 197—198,5°; по литературным данным т. пл. 197—198° [7].

М е т и л а м и д *n*-н и т р о б е н з о й н о й кислоты с выходом 78,0%, т. пл. 217—218°; по литературным данным т. пл. 218° [8].

Н и т р и л *n*-н и т р о б е н з о й н о й кислоты с т. пл. 141—142°; по литературным данным т. пл. 139° [9], 147° [10]; выход 87,5%.

Н и т р и л, амид и метиламид *n*-аминобензойной кислоты получали восстановлением хлористым оловом и соляной кислотой соответствующих производных *n*-нитробензойной кислоты по методике, описанной в литературе [11].

Н и т р и л *n*-а м и н о б е н з о й н о й кислоты с т. пл. 85,5—86,5°; по литературным данным т. пл. 86° [12], 74° [9]; выход 83,5%.

А м и д *n*-а м и н о б е н з о й н о й кислоты с т. пл. 183—184°; по литературным данным т. пл. 178—179° [7], 182,9° [13]; выход 40,2%.

М е т и л а м и д *n*-а м и н о б е н з о й н о й кислоты с т. пл. 183,5—184,5°; выход 63,3%.

Этиловые эфиры *n*- и *о*-оксибензойных кислот получали методом прямой этерификации кислоты соответствующим спиртом [14], в качестве катализатора применяли газообразный хлористый водород.

Э т и л о в ы й э ф и р *n*-о к с и б е н з о й н о й кислоты кристаллизовался из водного спирта с т. пл. 116,5—117,5°; по литературным данным т. пл. 112,5° [14], 113° [15] и 116° [16]; выход 66,5%.

Э т и л о в ы й э ф и р *о*-о к с и б е н з о й н о й кислоты перегоняли в вакууме, т. кип. 92—93°/3 мм; 89—90°/2 мм; n_D^{20} 1,5220; по литературным данным т. кип. 101,8°/8,8 мм; 107,5—108,5°/12 мм; 132,8°/37 мм; 231,5°/760 мм [17]; n_D^{20} 1,5226 [17]; выход 68,0%.

Сравнительное изучение скоростей полимеризации в ДМФА. Для наблюдения за скоростью полимеризации применяли весовой метод исследования. Полимеризацию проводили в присутствии 0,3 мол.% ПБ при концентрации раствора 1 моль/л. В ампулу загружали навески мономера и инициатора и приливали рассчитанное количество растворителя. Ампулу запаивали и нагревали в термостате при $75 \pm 0,1^\circ$. Через определенные промежутки времени (45, 90 и 180 мин.) ампулы вынимали, быстро охлаждали, вскрывали и полимер высаживали выливанием вязкого раствора в соответствующий осадитель. Полимеры *n*-КФМА и ФМА высаживали в эфир, остальные — в метиловый спирт. Осадки полимеров отфильтровывали на стеклянном фильтре и высушивали до постоянного веса.

Сравнительное изучение скоростей полимеризации в «массе». Для изучения полимеризации *n*- и *о*-КЭФМ и ФМ применяли dilatометрический метод исследования. Мономеры полимеризовали при 105° в присут-

ствии 0,1 мол. % ПТБ в атмосфере азота по описанной методике [4]. Полимер фенилметакрилата растворяли в бензоле и осаждали метиловым спиртом, поли-*n*-КЭФМ и поли-*o*-КЭФМ растворяли, соответственно, в ацетоне и хлороформе и осаждали метиловым спиртом.

Полимеризацию мономеров с целью изучения свойств получаемых полимеров проводили по описанной методике [1]. *n*-КАФМА и *n*-МКАФМА полимеризовали в концентрированном растворе в диметилформамиде в присутствии 0,3% ПБ. Полимеры осаждали выливанием вязкого раствора в метиловый спирт. *n*-ЦФМА полимеризовали в присутствии 0,3% ПБ; полимер освобождали от остатков мономера осажждением метиловым спиртом из ацетона. *n*- и *o*-КЭФМ полимеризовали в присутствии смеси инициаторов (0,2% ПБ + 0,1% ПТБ). Поли-*o*-КЭФМ растворяли в хлороформе и осаждали метиловым спиртом. Нерастворимый полимер *n*-КЭФМ освобождали от мономера экстракцией горячим ацетоном в аппарате Сокслета в течение 18 час.

Выводы

1. Впервые получены и охарактеризованы *n*-карбамино-, *n*-метилкарбамино-, *n*-цианфенилметакриламиды и *n*- и *o*-карбэтоксифенилметакрилаты.

2. Введение электрофильных заместителей в фенильный остаток метакриламида ускоряет полимеризацию. По ускоряющему влиянию на полимеризацию заместители располагаются в следующий ряд: $-\text{COOH} > -\text{COOC}_2\text{H}_5 > -\text{CN} > -\text{CONHCH}_3 > -\text{CONH}_2 > -\text{H}$.

3. *N*-Фенилметакриламид и его замещенные полимеризуются быстрее аналогичных фенилметакрилатов.

4. Введение полярных групп $-\text{CN}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHCH}_3$ в фенильный остаток метакриламида значительно повышает температуру размягчения полимеров.

5. Полимеры замещенных фенилметакриламидов обладают более высокой температурой стеклования, чем полимеры аналогичных метакрилатов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 1, 248, 1959.
2. Р. С. Корли, Мономеры, сб. 2, Изд. ин. лит., 1953, стр. 43.
3. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Ж. общ. химии, 27, 185, 1957.
4. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 1, 506, 1959.
5. М. М. Котон, Т. А. Соколова, М. Н. Савицкая, Т. М. Киселева, Ж. общ. химии, 28, 417, 1958.
6. H. Meyer, Monatsh., 22, 426, 1901.
7. E. Reichenbach, F. Beilstein, Lieb. Ann., 132, 143, 1864.
8. J. Blankensma, Rec. chim. trav., 21, 417, 1902.
9. C. Engler, Lieb. Ann., 149, 298, 302, 1869.
10. A. Fricke, Ber., 7, 1321, 1874.
11. M. T. Bogert, H. T. Veans, J. Amer. Chem. Soc., 26, 464, 1904.
12. P. Griess, Ber., 8, 861, 1875.
13. I. Remsen, J. Reid, Amer. Chem. J., 21, 290, 1899.
14. C. Grabe, O. Schultzen, Lieb. Ann., 142, 351, 1867.
15. F. Stohmann, P. Rodatz, W. Helzberg, J. prakt. Chem., [2], 36, 368, 1887.
16. O. Hartmann, J. prakt. Chem., [2], 16, 39, 1877.
17. И. Хейльброн, Словарь орг. соединений, т. 2. Изд. ин. лит., 1949, стр. 49.

POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED N-PHENYLMETHACRYLAMIDES. II

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

S u m m a r y

Five new compounds, namely, *p*-carbamino-, *p*-methylcarbamino-, *p*-cyanophenylmethacrylamide and *o*- and *p*-carboethoxyphenyl methacrylate have been synthesized and described. The polymerization of a number of N-phenylmethacrylamides in dimethylformamide has been investigated and it has been shown that incorporation of electrophilic substituents into phenyl residues accelerates the polymerization reaction in comparison with non-substituted phenylmethacrylamide. Polymerization in bulk of the phenylmethacrylates showed them to polymerize slower than the analogous amides of methacrylic acid. In the series of phenylmethacrylates the para isomer polymerizes faster than the ortho isomer, whereas in the case of N-phenylmethacrylamides the presence of intermolecular hydrogen bonds in the para isomers retards the polymerization rate of these compounds. On incorporating the polar groups —CN, —CONH₂ and —CONHCH₃ in the phenyl residue of methacrylamide the resultant polymers possess higher softening temperatures, but are brittle. Polymers of substituted N-phenylmethacrylamides possess higher glass temperatures than the corresponding polyphenylmethacrylates.