

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -АЦИЛАМИНОАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

С. С. Иванов, М. М. Котон

В настоящее время в литературе [1—8] описано несколько α -ациламиноакриловых кислот, однако полимеризация этих соединений и свойства полимеров до сих пор почти не изучены [9—11]. Между тем, получение и изучение таких полимеров, обладающих свойствами полиэлектролитов, представляет несомненный теоретический и практический интерес. Вследствие чрезвычайно большой реакционной способности α -ациламиноакриловых кислот открываются широкие перспективы получения их производных, по строению близких к известным природным полипептидам. α -Ациламиноакриловые кислоты представляют интерес также и потому, что наличие NH- и COOH-групп создает благоприятные условия для образования водородных связей, которые способствуют повышению термостойкости и термостабильности полимеров. Полученные результаты по изучению полимеризации α -ациламиноакриловых кислот показывают, что образующиеся полимеры представляют собой вещества с различными свойствами от прозрачных стеклообразных до волокнообразующих полимеров.

В целях изучения полимеризационной способности α -ациламиноакриловых кислот и свойств образующихся полимеров были синтезированы α -формил-(I), α -ацетил-(II), α -фенацетил-(III), α -бензоил-(IV) и α -карбобензилоксиаминоакриловая (V) кислоты.

Вследствие высокой температуры плавления и быстрого разложения выше температур плавления изучение полимеризации этих мономеров в блоке практически невозможно. Поэтому изучение полимеризации α -ациламиноакриловых кислот проводили в растворе в диметилформамиде (ДМФА), который является общим растворителем как для мономеров, так и полимеров. Оптимальные условия полимеризации лежат в интервале от 50 до 80°. Выше этой температуры происходит сильное осмоление. В качестве инициаторов полимеризации применяли динитрил азоизомасляной кислоты (ДНАК) и перекись бензоила (ПБ).

Экспериментальная часть¹

Синтез. α -Ациламиноакриловые кислоты получали конденсацией соответствующих ациламидов с избытком пировиноградной кислоты, как описано Кнунянцем с сотрудниками [7]. α -Формиламиноакриловая кислота, ранее полученная Френкелем и Рейхманом [10], была синтезирована в других, чем у этих авторов, условиях, с большим выходом.

α -Формиламиноакриловая кислота. 17,6 г (0,2 моля) свежеперегнанной безводной пировиноградной кислоты² и 4,5 г (0,1 моля) безводного формамида нагревали при сильном кипении с 300 мл абсолютного бензола в приборе типа Дина и Старка до полного прекращения выделения воды (8 час.). Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством этилового спирта. Вы-

¹ В выполнении экспериментальной части принимала участие И. М. Стасенкова.

² Свежеперегнанную пировиноградную кислоту предварительно нагревали с абсолютным бензолом в этом же приборе до полного удаления воды. Количество выделенной воды контролировали по объему или по весу.

Таблица 1

Растворимость α -ациламиноакриловых кислот (при 18°)

α -Ациламиноакриловая кислота	Растворимость, г кислоты/100 г растворителя					
	метанол	бензол	диоксан	ацетон	ДМФА	эфир
α -Формил- (I)	34,2	н. р. ¹	3,6	7,2	26,3	н. р.
α -Ацетил- (II)	2,3	н. р.	0,4	0,6	18,7	н. р.
α -Фенацетил- (III)	11,0	н. р.	8,8	7,6	94,9	н. р.
α -Бензоил- (IV)	9,2	0,3	10,0	2,8	126,4	н. р.
α -Карбобензилокси- (V)	56,7	2,1	100,0	24,0	58,0	Растворима

¹ н. р. — не растворяется.

ход 2,9 г (25% от теоретического, считая на формамид) в виде белых кристаллов с т. пл. 170° (с разложением).

Найдено %: С 41,87; Н 4,38; N 12,10.
 $C_4H_5O_3N$. Вычислено %: С 41,70; Н 4,40; N 12,20.

α -Формиламиноакриловая кислота хорошо растворима в метаноле и диметилформамиде, хуже в диоксане и ацетоне, плохо растворима в воде и нерастворима в бензоле.

Остальные α -ациламиноакриловые кислоты получены аналогичным путем. Они представляют собой кристаллические вещества, растворимость которых зависит от природы ацильного радикала. Их температуры плавления соответствовали литературным данным [7, 10], элементарный состав был близок к вычисленному. Неопределенность определяли бромид-броматным методом и она соответствовала теоретической. Количественная оценка их растворимости приведена в табл. 1.

П о л и м е р и з а ц и я. α -Ациламиноакриловые кислоты I—V полимеризовали в ДМФА, III, IV, V полимеризовали также в диоксане, а V, кроме того — в метаноле в присутствии 0,3% ДНАК или ПБ в атмосфере азота.

П о л и м е р и з а ц и я α -фенацетиламиноакриловой кислоты. 9,5 г α -фенацетиламиноакриловой кислоты и 0,3% ДНАК растворяли в 15 г ДМФА и после эвакуации воздуха и пропускания в течение 10 мин. азота ампулу запаивали под током азота. Полимеризацию проводили при 60° в течение 72 час. Полимер осаждали из раствора в ДМФА эфиром, и образовавшийся белый волокнистый или порошкообразный материал промывали спиртом для удаления мономера и инициатора. Получено 7,8 г (выход 82,3%) полимера, растворимого в ДМФА, но нерастворимого в бензоле, спиртах, ацетоне и эфире.

Найдено %: С 64,32; Н 5,42; N 6,12.
 $(C_{11}H_{11}O_3N)_n$. Вычислено %: С 64,40; Н 5,36; N 6,08.

Ациламиноакриловые кислоты I, II, IV и V полимеризовали аналогичным образом.

После осаждения эфиром из раствора в ДМФА полимеры промывали для удаления инициатора и мономера этиловым спиртом (I, II, III), диоксаном (IV, V) или эфиром (V). При удалении растворителя полимеры образуют прозрачные бесцветные или слегка окрашенные в желтый цвет пленки, обладающие хорошей адгезией к стеклу. Из концентрированных растворов в ДМФА можно приготовить нити. Свойства полимеров приведены в табл. 2.

Следует отметить, что полимеризация α -ациламиноакриловых кислот в ДМФА в присутствии ДНАК и ПБ хорошо протекает в концентрированных растворах и ниже определенного порога концентрации вообще не наблюдается.

П о л и м е р и з а ц и я α -бензоиламиноакриловой кислоты в диоксане. В ампулу помещали 1,1 г α -бензоиламиноакриловой кислоты, 12 мл диоксана и 0,3% ДНАК. После удаления воздуха и пропускания в течение 10 мин. азота ампулу запаивали и проводили полимеризацию в течение 28 час. при 60°. После охлаждения ампулу вскрывали, диоксан испаряли, сухой остаток растворяли в ДМФА и осаждали эфиром. После промывания диоксаном и высушивания получено 0,46 г (выход 41%) полимера в виде твердой прозрачной стеклообразной массы.

При полимеризации α -карбобензилоксиаминоакриловой кислоты в диоксане (30%-ный раствор) в тех же условиях в течение 15—20 мин. образуется гель. Выходы полимера составляют 49,4% при 70° и 63,5% при 50°.

Данные о полимеризации α -ациламиноакриловых кислот в присутствии ДНАК и ПБ в ДМФА и в диоксане при 70° представлены в табл. 3.

Поли- α -ациламиноакриловые кислоты представляют собой относительно сильные кислоты, о чем свидетельствуют данные о концентрации водородных ионов (рН) α -ацетиламиноакриловой кислоты в водных растворах, приведенные в табл. 4.

Таблица 2

Свойства поли- α -ациламиноакриловых кислот, полученных при полимеризации в ДМФА в присутствии ДНАК при 70°

Поли- α -ациламиноакриловая кислота	Максимальная конверсия, %	Т. размягчения в капилляре, °С	Т. разложения, °С	Характеристическая вязкость, [η]	Растворяется в:
Поли- α -формил- (I)	98	290	315	0,18	—
Поли- α -ацетил- ¹ (II)	93	~200	>250	1,1	ДМФА воде
Поли- α -фенацетил- (III)	82	>205	>250	0,44	ДМФА
Поли- α -бензоил- (IV)	55	>180	>215	0,1	ДМФА
Поли- α -карбобензилокси- (V)	44	160	~200	0,2	ДМФА диоксане

¹ В противоположность поли- α -ацетиламиноакриловой кислоте, полученной Адамсом [9], полученный нами полимер растворялся в ДМФА.

Таблица 3

Полимеризация α -ациламиноакриловых кислот при 70°

α -Ациламиноакриловая кислота	Инициатор	Растворитель	Продолжительность полимеризации, часы	Концентрация, %	Выход полимера, %
α -Формил-(I)	ДНАК	ДМФА	5	30	98
	ПВ	ДМФА	5,5	30	16,5
α -Ацетил-(II)	ДНАК	ДМФА	10	13	74
	ПВ	ДМФА	5	15,2	41,2
α -Фенацетил-(III)	ДНАК	ДМФА	3	44	82,0
	ПВ	ДМФА	5	43,2	72,0
	ДНАК	Диоксан	25	8,8	28,8
	ПВ	Диоксан	24	8,5	49,7
α -Бензоил-(IV)	ДНАК	ДМФА	20,5	30,0	90,1
	ПВ	ДМФА	2	42,0	56,0
	ДНАК	Диоксан	25	9,0	45,4
	ПВ	Диоксан	20	10,0	48,0
α -Карбобензилокси-(V)	ДНАК	ДМФА	20	30	29,7
	ПВ	ДМФА	4,5	46,4	54,5
	ДНАК	Диоксан	0,25	30,0	49,4
	ПВ	Диоксан	0,5	30,0	44,8
	ДНАК	Диоксан	18,0	10,0	54,0

Таблица 4

Концентрации водородных ионов (рН) водных растворов поли- α -ацетиламиноакриловой кислоты

Концентрация поли- α -ацетиламиноакриловой кислоты, %	рН	Концентрация поли- α -ацетиламиноакриловой кислоты, %	рН
1,0	1,0	0,25	3,10
0,5	2,9	0,125	3,36

Изучение кинетики полимеризации α -ациламиноакриловых кислот

Изучение кинетики полимеризации α -ациламиноакриловых кислот¹ производили dilatометрическим методом в растворе в ДМФА в присутствии 0,3% ДНАК при 50, 60 и 70° и в диоксане при 70°, а также в присутствии ПБ при 70°. Концентрации мономеров выбирали в зависимости

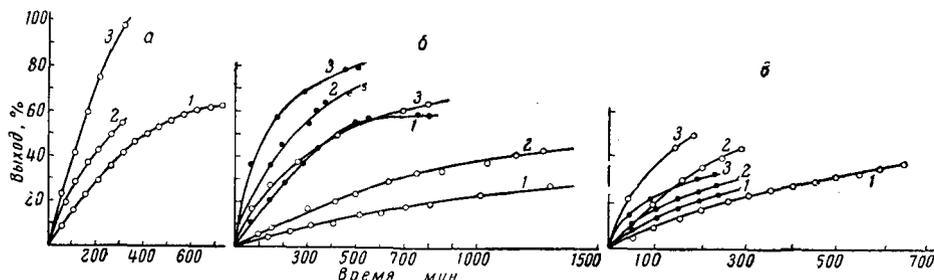


Рис. 1. Кинетика полимеризации в растворе в ДМФА в присутствии ДНАК: а — α -формиламиноакриловой кислоты (концентрация мономера 25 мол.%)

1 — 45; 2 — 50; 3 — 60°;

б — α -ацетил- и α -фенацетиламиноакриловой кислот (концентрация мономеров 10 мол.%)

● — α -ацетиламиноакриловая кислота; ○ — α -фенацетиламиноакриловая кислота; 1 — 50; 2 — 60; 3 — 70°;

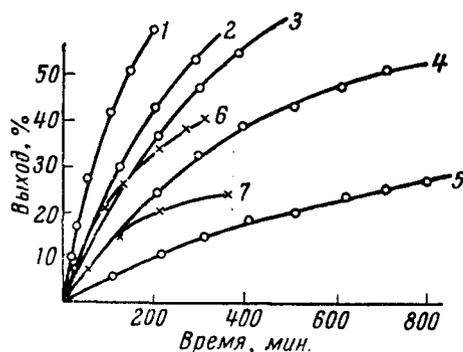
в — α -бензоил- и α -карбобензилоксияминоакриловой кислот (концентрация мономеров 20 мол.%)

● — α -бензоиламиноакриловая кислота; ○ — α -карбобензилоксияминоакриловая кислота; 1 — 50; 2 — 60; 3 — 70°

от их растворимости. Кривые кинетики полимеризации α -ациламиноакриловых кислот в ДМФА в присутствии ДНАК представлены на рис. 1, а, б, в.

Рис. 2. Кинетика полимеризации α -ациламиноакриловых кислот в растворе в ДМФА (концентрация мономеров 10 мол.%) при 70°.

○ — в присутствии ДНАК, × — в присутствии ПБ
1 и 7 — α -формил-, 2 и 6 — α -ацетил-,
3 — α -фенацетил-, 4 — α -бензоил-, 5 — α -
карбобензилоксияминоакриловые кислоты



Как показывает рис. 2², скорость полимеризации при равных прочих условиях зависит от природы ацильного радикала и уменьшается по мере усложнения радикала.

Эту же закономерность подтверждают и значения энергий активации процесса полимеризации α -ациламиноакриловых кислот, вычисленные по данным кинетики полимеризации (табл. 5).

¹ Изучение кинетики полимеризации α -формиламиноакриловой кислоты в ДМФА, а также α -фенацетил- и α -бензоиламиноакриловой кислот в диоксане производили весовым способом вследствие нерастворимости полимеров в примененных растворителях.

² Так как α -формиламиноакриловая кислота в растворе в диметилформамиде в концентрации 10 мол.% не полимеризовалась, приведены кривые (1 и 7) кинетики полимеризации в ДМФА в концентрации 25 мол.%.

Таким образом, по полимеризационной способности в растворе в ДМФА в присутствии ДНАК α -ациламиноакриловые кислоты могут быть расположены в ряд: α -формил- \rightarrow α -ацетил- \rightarrow α -фенацетил- \rightarrow α -бензоил- \rightarrow α -карбобензилоксиминоакриловая кислота. Положение каждой из этих кислот в этом ряду определяется природой ацильного радикала.

Скорость процесса полимеризации α -ациламиноакриловых кислот зависит не только от температуры и концентрации мономера в растворе, но и от природы растворителя. Чтобы установить влияние растворителя, была изучена также кинетика полимеризации α -ациламиноакриловых кислот (III, IV, V) в присутствии ДНАК в диоксане (рис. 3). Сравнение скоростей полимеризации α -карбобензилоксиминоакриловой кислоты в ДМФА и диоксане (рис. 1, в и 3) показывает, что скорость

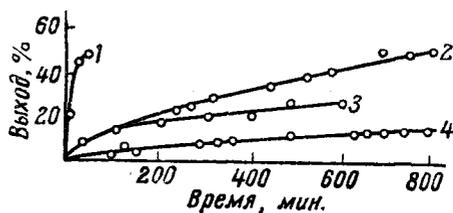
Таблица 5
Значение энергий активации процесса полимеризации α -ациламиноакриловых кислот

Кислота	Энергия активации, ккал/моль
α -Формиламиноакриловая	13,6
α -Ацетиламиноакриловая	14,7
α -Фенацетиламиноакриловая	23,0
α -Бензоиламиноакриловая	27,8
α -Карбобензилоксиминоакриловая	29,1

полимеризации α -ациламиноакриловых кислот зависит от природы растворителя. В то время как в ДМФА полимеризация α -карбобензилоксиминоакриловой кислоты протекает медленно, в диоксане она происходит быстро как в присутствии ДНАК, так и ПБ.

Рис. 3. Кинетика полимеризации α -ациламиноакриловых кислот в растворе в диоксане в присутствии ДНАК при 70°:

1— α -карбобензилоксиминоакриловая кислота (концентрация 10 мол. %); 2—то же (концентрация 5 мол. %); 3— α -бензоиламиноакриловая кислота (концентрация 3,7 мол. %); 4— α -фенацетиламиноакриловая кислота (концентрация 3,3 мол. %)



Изучение процесса термической деструкции поли- α -ациламиноакриловых кислот

Для определения термостабильности поли- α -ациламиноакриловых кислот было проведено изучение процесса их термической деструкции. Полимеры, полученные путем полимеризации в растворе в ДМФА в присутствии ДНАК, подвергали нагреванию в течение 3 час. при определенных возрастающих температурах в интервале от 100 до 350°. Ход процесса термической деструкции характеризовался потерями веса полимеров (табл. 6).

Таблица 6

Изменения веса поли- α -ациламиноакриловых кислот при термической деструкции

Поли- α -ациламиноакриловая кислота	Вес полимера (% от исходного) после нагревания в течение 3 час. при								
	100°	150°	175°	200°	235°	250°	275°	300°	350°
α -Формил-	100,0	80,0	78,0	75,2	75,0	70,5	59,1	48,0	—
α -Ацетил-	89,0	60,7	54,8	52,5	49,0	45,8	41,5	35,4	25,9
α -Фенацетил-	83,5	55,6	48,8	43,4	40,0	37,7	35,2	33,7	27,7
α -Бензоил-	86,4	51,2	43,7	39,0	35,1	32,1	29,0	25,4	19,3
α -Карбобензилоксимино-	86,0	56,0	44,0	38,3	34,0	33,0	30,0	26,6	20,0

Таблица 7

Изменения элементарного состава поли- α -ациламиноакриловых кислот при термической деструкции

Поли- α -ациламиноакриловая кислота	Элементарный состав, %								
	исходный образец			после нагревания по 3 часа при 100 и 150°			после нагревания по 3 часа при 175, 200, 225, 250, 275, 300 и 325°		
	С	Н	N	С	Н	N	С	Н	N
α -Формил-	41,87	4,38	12,1	—	—	13,8	49,49	2,47	20,20
α -Ацетил-	45,80	5,63	10,4	43,21	5,97	12,92	44,14	3,88	20,06
α -Фенацетил-	64,11	5,57	6,36	62,73	6,22	9,32	63,91	4,39	12,04
α -Бензоил-	62,78	5,01	8,13	58,46	5,16	8,51	—	—	16,58
α -Карбобензил-окси-	59,70	5,26	6,45	56,17	5,65	10,56	—	—	13,67

Сравнение данных о потерях в весе при термической деструкции позволяет поли- α -ациламиноакриловые кислоты расположить по термостабильности в ряд: α -формил- \rightarrow α -ацетил- \rightarrow α -фенацетил- \rightarrow α -бензоил- \rightarrow α -карбобензилоксиаминоакриловая кислота. Следует отметить, что термическая устойчивость поликислот с фенильным остатком в радикале несколько ниже, чем с алкильным.

В процессе термической деструкции поли- α -ациламиноакриловых кислот наблюдается сильное обогащение полимеров азотом (табл. 7). Изменения в элементарном составе полимеров, выражающиеся в значительном возрастании содержания азота по мере нагревания, можно объяснить образованием в процессе деструкции моно-(А) и би-(Б)лактамных циклов (табл. 8).

Образование полимеров с лактамными циклами при термической деструкции поли- α -ациламиноакриловых кислот можно представить следующим образом:

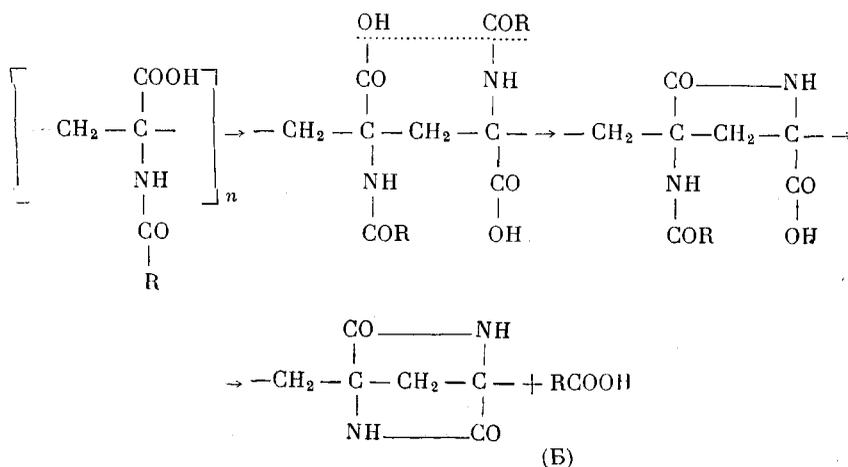


Таблица 8

Рассчитанное содержание азота для продуктов деструкции поли- α -ациламиноакриловых кислот с моно- и билактамными циклами

R	Содержание азота (%) для структур	
	А	Б
H	15,2	20,3
CH ₃ -	14,1	
C ₆ H ₅ -	10,8	
C ₆ H ₅ CH ₂ -	10,2	
C ₆ H ₅ CH ₂ O-	9,6	

Предположение именно о таком направлении процесса термической деструкции подтверждается сопоставлением данных о содержании азота в продуктах термической деструкции (табл. 7) с рассчитанным содержанием азота для полимерных звеньев с моно-(А) и би-(Б)лактамными циклами (табл. 8).

Образование лактамных колец было отмечено Сметсом [12] в других экспериментальных условиях при кислотном гидролизе поли- α -ацетиламиноакриловой кислоты. Более подробное изучение продуктов термической деструкции поли- α -ациламиноакриловых кислот представляется весьма интересным и будет в дальнейшем продолжено.

Выводы

1. Описана полимеризация α -ациламиноакриловых кислот в растворе в диметилформамиде в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты и перекиси бензоила.
2. Описаны некоторые свойства поли- α -ациламиноакриловых кислот.
3. Изучена кинетика полимеризации α -ациламиноакриловых кислот. По полимеризационной способности в растворе в диметилформамиде в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты α -ациламиноакриловые кислоты могут быть расположены в ряд: α -формил- α -ацетил- α -фенацетил- α -бензоил- α -карбобензилоксиаминоакриловая кислота.
4. Изучена кинетика термической деструкции поли- α -ациламиноакриловых кислот и высказано предположение о направлении деструкции.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bergmann, C. Grafe, Z. physiol. Chem., **187**, 187, 1930.
2. M. Bergmann, D. Delis, Liebig's Ann., **458**, 76, 1927.
3. O. Süs, Liebig's Ann., **569**, 153, 1950.
4. Chemistry of Penicillin, N. Y., 1949, p. 794.
5. W. Shive, G. Shive, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 117, 1946.
6. M. Brenner, K. Rüfenacht, Helv. chim. Acta, **36**, 1832, 1953.
7. О. В. Кильдишева, Л. П. Ростейкене, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 260.
8. Th. Wieland, G. Ohnacker, W. Ziegler, Chem. Ber., **90**, 194, 1957.
9. R. Adams, J. Johnson, B. Englund, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5080, 1950.
10. M. Frankel, M. Reichmann, J. Chem. Soc., 1952, 289.
11. H. Coover, J. Dickey, Пат. США 2626944, 1953; Chem. Abstr., **47**, 4625f, 1953.
12. G. Smets, Makromolek. Chem., **34**, 190, 1959.

POLYMERIZATION OF α -ACYLAMINOACRYLIC ACIDS

S. S. Ivanov, M. M. Koton

Summary

A description has been made of the polymerization of α -acylaminoacrylic acids ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{NHCOR})\text{COOH}$ where $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{O}-$ in dimethylformamide solution in the presence of azoisobutyronitrile at 50, 60 and 70° and for $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-,$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{O}-$ also in dioxane solution with the same initiator at 70°. Transparent, colorless or slightly brown polymers were obtained, soluble in dimethylformamide but insoluble in the majority of the common organic solvents. The polymerization kinetics of the acids and thermal degradation kinetics of the polymers were investigated. A proposal has been made as to the direction of the degradation process.