

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛ- α -МЕТОКСИАКРИЛАТА

С. С. Иванов

Сравнение свойств производных акриловой кислоты, имеющих различные заместители в α -положении, представляет большой интерес для изучения зависимости свойств полимеров от их строения. Между тем, полимеризационная способность и свойства полимеров некоторых производных акриловой кислоты до сих пор изучены недостаточно. К числу таких соединений относится метил- α -метоксиакрилат, способность которого к полимеризации в литературе почти не описана. Этот пробел в значительной степени объясняется отсутствием более или менее удобного способа синтеза мономера.

Метил- α -метоксиакрилат впервые был синтезирован Ауверсом [1] по методу Кляйзена [2] действием окиси фосфора на метил- α, α -диметоксипропионат, однако методика синтеза ни Ауверсом, ни Кляйзеном нигде не описана. Позднее Бекер [3] получил метил- α -метоксиакрилат из метил- β -бром- α -метоксипропионата в присутствии пиперидина.

Способность метил- α -метоксиакрилата к полимеризации была отмечена еще Бекером; позднее Шильдкнехт [4] описал некоторые свойства полимера, однако более подробно полимеризация метил- α -метоксиакрилата и свойства его полимера до сих пор не изучены.

В целях изучения полимеризации метил- α -метоксиакрилата и некоторых свойств полимера мы получили метил- α -метоксиакрилат как по методу Бекера [3], так и по методу Кляйзена.

Экспериментальная часть

Метил- α -хлорэтиловый эфир. Смесь 200 г паральдегида и 220 г сухого метилового спирта охлаждали в колбе емкостью 1 л льдом с солью и насыщали сухим хлористым водородом (250 г). Верхний слой метил- α -хлорэтилового эфира сушили хлористым кальцием и использовали без дальнейшей очистки. Выход ~325 г, 76% от теоретического.

Метил- α, β -дибромэтиловый эфир. К 199 г метил- α -хлорэтилового эфира по каплям при постоянном встряхивании при 0° прибавляли 100 мл сухого брома. После удаления растворенного бромистого водорода током воздуха перегонкой выделен метил- α, β -дибромэтиловый эфир в качестве главной фракции с т. кип. 67—75°/21 мм, который использовали без дальнейшей очистки. Выход 372 г, 81,7% от теоретического. Повторной перегонкой с некоторой потерей вещества был получен более чистый продукт с т. кип. 67—69°/22 мм.

β -Бром- α -метоксипропионитрил. Раствор 196 г метил- α, β -дибромэтилового эфира в 230 мл высушенного натрием эфира добавляли к 90 г сухой цианистой меди в порошок в широкой колбе, снабженной эффективным обратным холодильником. Смесь вначале слегка нагревалась при постоянном встряхивании, причем возникающую иногда сильную реакцию умеряли охлаждением льдом. Затем смесь дополнительно нагревали с обратным холодильником 45 мин. и оставляли на холоду в течение 24 час. для отделения медных соединений. Эфир из фильтрата и от промывки медных солей перегоняли, применяя колонку с металлической насадкой высотой 20 см. Темноокрашенную остаточную жидкость декантировали от медных соединений, которые отделялись в процессе концентрации. Фракционирование под уменьшенным давлением давало значительную фракцию, кипящую при 30—80°/15 мм и затем при 84—89°/16 мм собирали β -бром- α -метоксипропионитрил. Выход 37% от теоретического (по Бекеру [3]) ~47% от теоретического).

Чистый нитрил имел т. кип. 54°/0,1 мм или 94,5°/24 мм. Он легко разлагался и превращался или в ненасыщенный нитрил или в гидрохлорид иминоэфира.

Гидрохлорид иминоэфира ($\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{OCH}_3) = \text{NH} \cdot \text{HCl}$). Смесь 54,5 г β -бром- α -метоксипропионата, 12 г сухого метилового спирта и 350 мл сухого эфира насыщали сухим хлористым водородом при -10° в течение 3—4 час. и затем хранили в холодильнике 18 час. Полное промывание отделенной массы кристаллов сухим эфиром является достаточным, чтобы освободить вещество от сопутствующих галоидсодержащих продуктов, которые трудно удалить на последних стадиях.

Полученный таким образом гидрохлорид иминоэфира был достаточно чистым для дальнейшего синтеза.

Метил- β -бром- α -метоксипропионат. Гидрохлорид иминоэфира, перемешиваемый при 0° в эфире, разлагали постепенным добавлением тающего льда.

После полного растворения кристаллов перемешивание продолжали при 0° еще ~20 мин. для завершения разложения¹ и водный слой несколько раз экстрагировали эфиром. После удаления растворителя из промытого и высушенного безводным сернистым магнием экстракта фракционирование остатка с применением колонки дало 23,5 г метил- β -бром- α -метоксипропионата с т. кип. $77-78^\circ/9$ мм, $49^\circ/0,5$ мм. Выход 36,2% от теоретического.

Метил- α -метоксакрилат. Раствор 10,8 г свежеперегнанного пиперидина в равном объеме сухого эфира добавляли по каплям к раствору 23,5 г метил- β -бром- α -метоксипропионата и 0,1 г гидрохинона в 30 мл сухого эфира при 0° . По мере увеличения вязкости смеси вследствие выделения гидробромиды эфир добавляли дополнительно. Реакционную смесь оставляли стоять при комнатной температуре в течение 18 час. и гидробромид пиперидина удаляли фильтрованием. Остаток пиперидина из эфирного экстракта удаляли охлаждением до температуры ниже $-10,5^\circ$ (т. пл. пиперидина); растворитель отгоняли, как указано выше.

Ректификация остатка дала 9,5 г метил- α -метоксакрилата, т. кип. $51,5-52^\circ/11$ мм; $n_D^{22,5}$ 1,4338; n_D^{20} 1,4354. Повторная ректификация дала 8,0 г метил- α -метоксакрилата, т. кип. $51^\circ/11$ мм, $48^\circ/7$ мм, n_D^{25} 1,4316. Выход 57,5% от теоретического.

Синтез метил- α -метоксакрилата по методу Кляйзена [2]. а) Метил- α , α -диметоксипропионат. К 18 г метилового эфира пировиноградной кислоты [5] добавляли 25 г метилового эфира ортомуравьиной кислоты, растворенных в 90 мл абсолютного метилового спирта, содержащего 1 г хлористого аммония. Реакционную смесь нагревали на глицериновой бане с обратным холодильником в течение 3 час. Перегонка в вакууме дала 20,0 г метил- α , α -диметоксипропионата в виде бесцветной со специфическим запахом жидкости с т. кип. $59,5^\circ/11$ мм. Выход 97,2% от теоретического (считая на метилшриувиат).

б) Метил- α -метоксакрилат. К 20,0 г метил- α , α -диметоксипропионата небольшими порциями при помешивании добавляли 10 г фосфорного ангидрида. В результате реакции происходило сильное разогревание, которое прекращалось через 3—4 часа². Жидкий продукт реакции разгоняли в вакууме. Получено 9,6 г метил- α -метоксакрилата в виде бесцветной жидкости, т. кип. $48,5^\circ/7$ мм; n_D^{20} 1,4353. Выход 57,8% от теоретического.

Полимеризация. Для полимеризации был использован метил- α -метоксакрилат, содержащий 52,5% CH_3O -групп и с неопределенностью, равной 98,3%. Найдено, %: С 51,68; Н 6,87. $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 51,72; Н 6,90.

Иодное число: найдено 205,3, вычислено 208,3.

Полимеризацию метил- α -метоксакрилата проводили в блоке в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДНАК) в атмосфере азота, причем инициаторы брали в концентрации 2%. Мономер в обоих случаях полимеризовали в течение 30 час. при 60° . Полимер представлял собой стекловидное тело, слегка окрашенное в коричневый цвет. Он растворялся в ацетоне, бензоле и диметилформамиде и осаждался эфиром. При полимеризации в присутствии ПБ выход полимера составлял 98,7%, в присутствии ДНАК 96,2%.

Найдено, %: а) в присутствии ПБ: С 51,81; Н 6,83; CH_3O 52,3

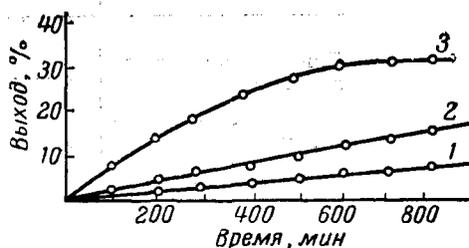
б) в присутствии ДНАК: С 51,68; Н 6,92; CH_3O 52,8

$[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]_n$. Вычислено, %: С 51,72; Н 6,90; CH_3O 53,4

¹ Дальнейшее перемешивание может привести к загрязнению продукта амидом.

² Перегонку следует производить по истечении этого срока, так как при оставлении на ночь с P_2O_5 происходит полимеризация полученного метил- α -метоксакрилата.

³ Определение CH_3O -групп производили по Фибону [6].



Кинетика полимеризации метил- α -метоксакрилата в массе в присутствии 1% динитрила азоизомасляной кислоты

1—50, 2—60, 3—70°C

Электрические свойства полимера при 20° приведены в табл. 1; для сравнения приведены свойства полиметил- α -хлоракрилата. Термическая стабильность полиметил- α -метоксиакрилата характеризуется данными табл. 2.

Таблица 1
Физические свойства полиметил- α -метоксиакрилата

Полимер	$f = 10^6$ эц			Темпостойкость по Вика, °C	Характеристическая вязкость (%)
	tg δ	ϵ	ρ_v		
Полиметил- α -метоксиакрилат	0,0025	3,1	$5,9 \cdot 10^{14}$	97	0,28
Полиметил- α -хлоракрилат	0,0022	3,25	$1,9 \cdot 10^{13}$	127	—

¹ В бензоле.

Таблица 2
Термические свойства полиметил- α -метоксиакрилата

Вес полимера (% от исходного) после нагревания в течение 2 час. при:							
50°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	225°
100,3	99,9	96,5	94,7	83,8	34,8	33,7	27,7

Была изучена кинетика полимеризации метил- α -метоксиакрилата в массе в присутствии 1% ДНАК в атмосфере азота при 50, 60 и 70°. Данные приведены на рисунке.

На основании данных о кинетике полимеризации вычислена энергия активации полимеризации метил- α -метоксиакрилата, равная 19,9 ккал/моль.

Автор считает своим долгом выразить благодарность М. М. Котон за ценные советы и помощь в работе.

Выводы

1. Описана полимеризация метил- α -метоксиакрилата в блоке в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты.
2. Изучены некоторые свойства полиметил- α -метоксиакрилата.
3. Изучена кинетика процесса полимеризации метил- α -метоксиакрилата в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Auwers, Ber., 44, 3523, 1911.
2. L. Claisen, Ber., 29, 1006, 1896; 31, 1020, 1898.
3. W. Baker, J. Chem. Soc., 1942, 520.
4. C. Schildknecht, Vinyl and related polymers, N. Y., 1952, p. 234.
5. Синтезы органических препаратов. Сб. 3, Изд. ин. лит., М., 1952, стр. 314.
6. F. Vieböck, A. Schwarpsch, Ber., 63, 2818, 3207, 1930.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF METHYL- α -METHOXYACRYLATE

S. S. Ivanov

Summary

With the object of investigating the polymerizability of methyl- α -methoxyacrylate and the properties of the polymer the monomer was synthesized both by Baker's and by Claisen's methods. Benzoyl peroxide- and azoisobutyronitrile-initiated block polymerization in a nitrogen atmosphere yielded a transparent glassy material of slightly brown color. A number of physical and chemical properties of the polymer has been presented. The bulk polymerization kinetics of methyl- α -methoxymethacrylate in the presence of azoisobutyronitrile in nitrogen atmosphere has been investigated at 50, 60 and 70°. Thermal stability data of the polymer up to 225° have been presented.