

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАКРИЛАМИДОВ. IV

Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Л. А. Овсянникова

При изучении полимеризации *N*-замещенных метакриламидов мы в некоторых случаях получали нерастворимые полимеры. К мономерам, дающим нерастворимые полимеры, относятся: *n*-октилметакриламид (*n*-OMA), *o*-, *m*- и *n*-толилметакриламиды (*o*-, *m*- и *n*-TMA), *m*-ксилол-метакриламид (2,4-диметилфенилметакриламид, *m*-KMA), *m*-метокси(*m*-MФМА) и *m*-этоксифенилметакриламиды (*m*-ЭФМА). Нерастворимым оказался также и полимер *n*-карбэтоксифенилметакрилата (*n*-КЭФМ). Все мономеры, кроме *m*-KMA, синтезированы нами ранее [1—4].

Нерастворимость полимеров можно, по-видимому, объяснить спивкой, происходящей в процессе полимеризации. Нами показано, что *o*-, *m*- и *n*-TMA, а также *n*-КЭФМ при проведении полимеризации до конверсии около 20% дают целиком растворимые полимеры. Если же полимеризация проходит глубже, то получающиеся полимеры не растворяются в органических растворителях. Некоторые из мономеров при сополимеризации с метилметакрилатом и стиролом дают растворимые сополимеры при содержании их в сополимере до 10 мол. %. При увеличении содержания этих мономеров сополимеры получаются нерастворимыми. Другие, например *m*-MФМА и *m*-ЭФМА, дают нерастворимые сополимеры уже при содержании 10 мол. %. Можно предположить, что спивка идет за счет подвижных атомов водорода этих веществ. Доказательством этого может служить тот факт, что синтезированный нами аналог *m*-TMA, в котором все водороды метильной группы замещены на фтор, дал растворимый полимер.

Известно, что в ряду галоидозамещенных активность галоида в реакциях передачи цепи падает от йода к брому и от последнего к хлору [5]. Фтор в этом ряду должен быть еще менее подвижным. Атомы водорода метильной группы толуола являются активными и могут участвовать в реакциях передачи цепи [6—10]. Их активность обусловлена тем, что они находятся у атома углерода, соединенного непосредственно с электрофильным фенильным остатком. Метильные группы в толил- и ксилил-метакриламидах находятся в таком же положении, как в толуоле. В *m*-MФМА и *m*-ЭФМА, а также в *n*-КЭФМ алкильные группы обладают, по-видимому, еще более подвижными атомами водорода, так как алкил здесь находится в соседстве с электроотрицательным атомом кислорода, вследствие чего связь C — H метильной или — CH₂-группы еще более поляризована.

Что касается *n*-OMA, то нерастворимость его гомополимера также может быть объяснена спивкой за счет атомов водорода метильной группы на конце алкильного заместителя. Метакрилаты с длинными или разветвленными алкильными заместителями, как известно из литературы, дают при полимеризации также нерастворимые полимеры [11, 12]. Реакции отрыва атомов водорода являются в процессе полимеризации вторичными и при больших степенях конверсии или при большом содержании этих мономеров в смеси при сополимеризации приводят к нерастворимым продуктам.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность Б. А. Порай-Кошицу и М. И. Крыловой за предоставленный нам образец *m*-аминобензотрифторида.

Экспериментальная часть

Полимеризация о-, м- и *n*-толилиметакриламидов (о-, м- и *n*-TMA). Нагреванием мономеров в массе с 0,3 вес. % перекиси бензоила (ПБ) в течение 58 час. (по 24 часа при 100° и 120° и 10 час. при 140°) получали нерастворимые в органических растворителях полимеры; остатки мономеров из полимеров экстрагировали ацетоном. При полимеризации изомерных TMA в присутствии 0,1 мол. % ПБ в течение 15 мин. или 0,1 мол. % перекиси третичного бутила (ПТБ) в течение 1 часа при 105°, до степени превращения около 20%, получали растворимые полимеры, которые очищали осаждением из ацетонового раствора эфиром.

Полимеризация *n*-карбоксицифенилметакрилата (*n*-КЭФМ). Нагреванием *n*-КЭФМ с 0,2% ПТБ + 0,1% ПБ в течение 106 час. (по 24 часа при 60, 80, 100 и 120° и 10 час. при 140°) получали нерастворимый полимер, который при экстракции ацетоном в течение 18 час. показал степень превращения 88,5%. При нагревании *n*-КЭФМ с 0,1 мол. % ПТБ до степени превращения около 17% получали растворимый полимер, очищавшийся осаждением из ацетонового раствора метанолом.

Полимеризация *m*-ксилолиметакриламида (*m*-КМА). При нагревании *m*-КМА с 0,3% ПБ или 0,1% ПБ + 0,2% ПТБ в течение 78 час. (по 24 часа при 90, 100, 120° и 6 час. при 140°) получали нерастворимый, но набухающий в некоторых растворителях полимер, который очищали экстракцией хлороформом.

Полимеризация *m*-метокси- и *m*-этоксицифенилметакриламидов (*m*-МФМА и *m*-ЭФМА). При нагревании мономеров с 1% ПБ или 0,1% ПБ + 0,2% ПТБ в течение 72 час. (по 24 часа при 100, 120 и 140°) получали нерастворимые полимеры, набухающие в некоторых растворителях. Мономеры из полимеров экстрагировали хлороформом или дихлорэтаном.

Полимеризация *n*-октилметакриламида (*n*-ОМА). При нагревании с 1% ПБ в течение 89 час. (по 24 часа при 60, 80, 100° и 17 час. при 120°) получали воскообразный, легко крошащийся, но нерастворимый в органических растворителях полимер, набухающий в диоксане и диметилформамиде (ДМФА):

Сополимеризация о-, м- и *n*-TMA (10 мол.%) при сополимеризации с метилметакрилатом (ММА) (нагревание с 0,3% ПБ по 24 часа при 60, 80, 100, 120°) дали растворимые в ацетоне сополимеры, которые осаждали метанолом. По анализу на азот содержание амида 8,3; 9,8 и 11,5 мол.%, соответственно.

m-КМА сополимеризовали с MMA и стиролом в присутствии 0,1% ПБ + 0,2% ПТБ (по 24 часа при 60, 70, 100, 120° и 6 час. при 140°). Сополимер с MMA, содержащий 10 мол. % КМА, растворялся в ацетоне и ДМФА. Сополимер со стиролом растворялся в бензоле, ДМФА и CHCl_3 . При увеличении содержания *m*-КМА в сополимере с MMA до 15 мол. % наблюдалось появление нерастворимости.

m-МФМА и *m*-ЭФМА при сополимеризации с MMA, при содержании их в смеси в количестве 10 мол.%, в присутствии 0,3% ПБ (по 24 часа при 50, 60, 80, 120° и 6 час. при 140°) дали нерастворимые сополимеры.

n-ОМА (10 мол.%) при сополимеризации с MMA в присутствии 0,3% ПБ дал сополимер, растворимый в ацетоне, бензоле, хлороформе и дихлорэтане.

Полимеризация *m*-трифторметилметакриламида (*m*-ТФМФМА). При нагревании *m*-ТФМФМА с 0,3% ПБ или 0,2% ПТБ (24 часа при 100° и 19 час. при 120°) получен прозрачный твердый хрупкий полимер, растворимый в ацетоне, спирте и ДМФА. Не растворим в бензине и набухает в бензоле и CCl_4 . Переосажден из спирта бензolem, конверсия 97,3%.

***m*-Ксилолиметакриламид (*m*-КМА).** В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали 0,2 моля *m*-ксилидина, 0,2 моля диметиламилина и 100 мл воды. При интенсивном размешивании и охлаждении льдом к образовавшейся эмульсии по каплям в течение около двух часов прибавляли 0,2 моля хлорангидрида метакриловой кислоты. По окончании прибавления массы с белым осадком размешивали еще в течение $1/2$ часа при комнатной температуре, после чего проверяли реакцию среды. При отсутствии кислой реакции по бумажке конго массу подкисляли разбавленной соляной кислотой, отфильтровывали осадок и промывали водой до нейтральной реакции. Выход высущенного при 50° продукта с т. пл. 78—78,5° составлял 89% от теоретич. После двух перекристаллизаций из водного спирта *m*-КМА выход 62% от теоретич., т. пл. 80—80,5°. Бесцветные кристаллы, растворимые в ацетоне, бензоле, метаноле и эфире.

Найдено %: C 76,24; 76,17; H 8,06; 7,98; N 7,22; 7,38
 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено %: C 76,19; H 7,9; N 7,41

***m*-Трифторметилцифенилметакриламид (*m*-ТФМФМА).** В круглодонную двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической

мешалкой и капельной воронкой, помещали раствор 0,051 моля *m*-аминоцензотрифторида в 50 мл эфира и при охлаждении ледяной водой прибавляли по каплям хлорангидрид метакриловой кислоты. Из раствора желтого цвета выпадал белый осадок. Размешивание продолжали еще в течение $\frac{1}{2}$ часа при комнатной температуре и $\frac{1}{2}$ часа при кипении эфира. После охлаждения содержимое колбы перенесли в чашку и эфир испарили. Остаток обработали разбавленной соляной кислотой. Полученный осадок отфильтровали, отжали, промыли водой до нейтральной реакции и высушивали. Получено 5,1 г (87,3% от теоретич.) продукта с т. пл. 90—92°. Дважды перекристаллизованный из бензина *m*-ТФМФМА получен с выходом 60% от теоретич., т. пл. 94—94,5° (испр.). Бесцветные кристаллы, растворимые в ацетоне, бензоле, эфире, спирте, ДМФА и в бензине при нагревании; плохо растворим в CCl_4 , не растворим в воде.

Найдено %: С 57,15; 57,03; Н 4,75; 4,69; N 6,67; 6,69; F 24,87; 24,95
 $C_{11}H_{10}NOF_3$. Вычислено %: С 57,64; Н 4,37; N 6,41; F 24,89

Выводы

- Показано что некоторые N-замещенные метакриламиды при полимеризации образуют нерастворимые полимеры.
- Дано объяснение нерастворимости полимеров за счет происходящей частичной спшивки и приведены некоторые данные в пользу такого толкования.
- Синтезированы и охарактеризованы два мономера: *m*-ксидилметакриламид и *m*-трифторметилфенилметакриламид, ранее не описанные в литературе.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Т. А. Соколова, Ж. общ. химии, 27, 2205, 1957.
- М. М. Котон, Т. А. Соколова, М. Н. Савицкая, Т. М. Киселева, Ж. общ. химии, 27, 2239, 1957.
- Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Ж. общ. химии, 58, 779, 1958.
- Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 2, 1207, 1960.
- K. A. Gregg, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3530, 1953.
- S. Basu, J. N. Sen, S. R. Palit, Proc. Roy. Soc., 202, 485, 1950.
- R. N. Chadana, J. S. Shukla, G. S. Misra, Trans. Faraday Soc., 53, 240, 1957.
- S. R. Palit, S. K. Das, Proc. Roy. Soc., 226, 82, 1954.
- S. D. Gadkary, S. L. Karig, Makromolek. Chem., 17, 29, 1955.
- Х. С. Багдасарьян, Успехи химии и технологии полимеров, 2, 62, 1957; Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 22, 1960.
- J. W. Crawford, J. Soc. Chem. Industr., 68, 201, 1949.
- Т. В. Шереметева, М. Г. Женевская, М. М. Котон, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 528.

POLYMERIZATION OF N-SUBSTITUTED METHACRYLAMIDES. IV

T. A. Sokolova, G. M. Chetyrkin, L. A. Ovsyannikova

Summary

Insoluble polymers have been shown to form in radical polymerization of *n*-octylmethacrylamide, *o*-, *m*- and *p*-tolylmethacrylamides (TMA), *m*-xylylmethacrylamide (XMA), *m*-methoxyphenyl, *m*-ethoxyphenylmethacrylamides, and *p*-carboethoxyphenyl methacrylate (CEPM). The insolubility is evidently due to crosslinkage taking place in the polymerization process. Proof of this is the fact that soluble polymers are obtained when isomeric TMA and CEPM are polymerized to the extent of 20% and insoluble polymers, when the reaction is carried further. Moreover some of the monomers yield soluble polymers with methyl methacrylate and styrene when the contents of the methacrylamides are below 10%; with higher contents insoluble polymers are formed. Crosslinkage is assumed to be due to labile hydrogen atoms of the methyl and ethyl end groups. This is supported by the fact that analogs of TMA, namely *m*-trifluoromethylphenylmethacrylamide (TFMPMA), all methyl hydrogens of which are substituted by fluorine, yield a soluble polymer. *m*-XMA and *m*-TFMPMA heretofore not reported in the literature have been synthesized and described.