

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

I. N-МЕТИЛДИМИТАКРИЛАМИД

Т. А. Соколова, Г. Д. Рудковская

Работами Батлера [1, 2] и Симпсона [3], а позднее Марвела [4—6] и Джонса [7] было показано, что многие соединения, содержащие две двойные связи, дают при полимеризации растворимые полимеры. Для объяснения образования таких линейных полимеров Батлером [1] был предложен попеременный внутри- и межмолекулярный механизм роста полимерной цепи под влиянием инициаторов свободнорадикального типа.

В результате такого процесса образуются полимеры с циклами в цепи. Дальнейшие работы показали, что некоторые из дивинильных мономеров способны давать пяти- и шестичленные циклы как при радикальной, так и при катализитической полимеризации [5, 7—15].

К мономерам, полимеризующимся по свободнорадикальному механизму, относятся дивинильные соединения, построенные как симметрично, так и несимметрично. В случае симметрично построенных дивинильных соединений типа $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}) - \text{X} - \text{Y} - \text{X} - (\text{R}) \text{C} = \text{CH}_2$ в силу одинаковой степени активности их двойных связей можно предполагать образование шестичленных колец. Так, например, Батлером [16], а также Джонсом [17] получен полиакриловый ангидрид с достаточно высоким молекулярным весом. Котоном и Савицкой [18] получен полимер ангидрида метакриловой кислоты с $[\eta] = 0,6 - 0,8$.

Нам представлялось интересным получить полимер, содержащий шестичленные циклы с амидными группами. Мономером, который при циклической полимеризации мог бы дать полимерную цепь с шестичленными кольцами, является метилдиметакриламид (МДМА).

Мы поставили перед собой цель синтезировать метилдиметакриламид, изучить его полимеризацию, исследовать свойства полученного полимера и выяснить его строение. Полимеризацию проводили как в массе, так и в растворе в присутствии перекиси бензоила (ПБ) или перекиси третичного бутила (ПТБ) в атмосфере азота или воздуха. В атмосфере азота полимеризация идет медленнее, чем в присутствии кислорода воздуха. Значительно медленнее, чем в массе, и до меньшей степени превращения проходит полимеризация МДМА в растворе, причем с разбавлением скорость полимеризации уменьшается. При концентрации мономера около 20% и ниже в бензole и толуоле полимеризация МДМА практически вовсе не идет.

Исследование свойств полученных образцов полимера (см. табл. 2) показало, что он легко растворяется в обычных органических растворителях и размягчается при повышенной температуре. Определением содержания в полимере двойных связей бромид-броматным методом обнаружено, что в полимере сохраняется лишь от 2,2% до 2,7% двойных связей для образцов полимера, полученных в массе и около 9,6% для образца, полученного при полимеризации 40%-ного раствора мономера в бензole.

Молекулярный вес образцов полимера определяли методом обратной эбулиоскопии и он колебался от ~ 1200 до 2860, что соответствует нали-

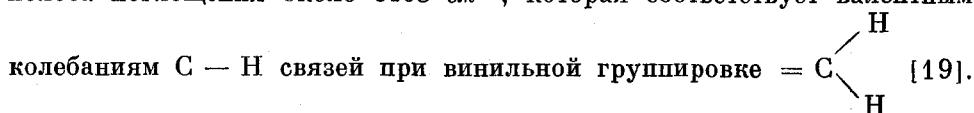
Таблица 1

Свойства полимеров

Среда полимеризации	Растворитель	Концентрация мономера, %	Инициатор, вес. %	Очистка полимера		Конверсия, %	Мол. вес полимера	[η] при 20°
				растворитель	осадитель			
В массе, в атмосфере азота		100	ПБ, 0,15	Ацетон	Этанол	~74	1200—1100 ¹ 2065	0,055 в ацетоне
		100	ПТБ, 0,1	То же	То же			
		100	ПБ, 0,05	Бензол	Метанол	~63		
		100	ПБ, 0,3	То же	То же	72,5		
В массе, в атмосфере азота		100	Без инициатора	Бензол	Метанол	47,4	2860	0,074 в бензоле
		100	ПБ, 0,05	Ацетон	Этанол		2400	
		100	ПБ, 0,05	Бензол	Метанол	~21	2130	
		100	ПТБ, 0,05	То же	То же	63	2380	
			ПБ, 0,05					
В растворе	Бензол	20	ПБ, 0,5	Бензол	Метанол	Следы	1160 1250	
	Толуол	20	ПБ, 0,3	Толуол	То же	То же		
	Диметилформамид	61	ПБ, 0,3	ДМФА	» »	61,2		
	Бензол	42	ПБ, 0,3	Бензол	» »	40		

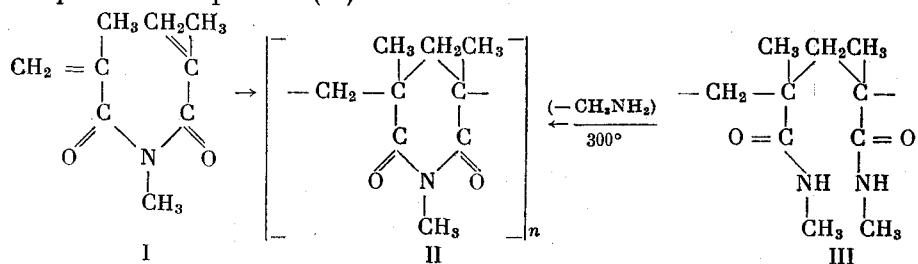
¹ Молекулярный вес определяли методом диффузии.

чию от 7 до 17 звеньев в цепи. Наибольший молекулярный вес (2860) получен при термической полимеризации мономера, наименьший (1160) — при полимеризации в растворе. Для одного из образцов ($[\eta] = 0,055$ (в ацетоне)) получено хорошее совпадение величин молекулярного веса, определенного методом обратной эбулиоскопии¹ и методом диффузии (1200 и 1100, соответственно). Для образца полимера с молекулярным весом 2380 ($[\eta] = 0,074$ (в бензole)). Были также сняты ИК-спектры поглощения мономера и полимера² на приборе ИКС-14. В ИК-спектре поглощения мономера МДМА обнаруживается полоса поглощения около 1623 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C = C-связи винильных групп и сильные полосы винильных группировок около 948 см^{-1} и 800 см^{-1} . В ИК-спектре поли-МДМА эти полосы отсутствуют. Также отсутствует полоса поглощения около 3108 см^{-1} , которая соответствует валентным



Кроме того, в спектре мономера имеются две интенсивные полосы поглощения валентных колебаний C = O-групп, расположенных около 1695 см^{-1} и 1660 см^{-1} [20]. У полимера эти полосы смещены до 1708 см^{-1} и 1680 см^{-1} , соответственно, так как в полимере отсутствует влияние сопряжения карбонильных и винильных групп [21].

Таким образом, присущие поли-МДМА свойства — растворимость, плавкость и практически полное отсутствие ненасыщенности свидетельствуют, по-видимому, о том, что это линейный полимер с циклами в цепи, которому, согласно принятой схеме циклической полимеризации (I), следует приписать строение (II)



Полимер строения (II) был получен ранее [18] термической деструкцией полиметилметакриламида (III), при которой происходит отщепление молекулы метиламина с одновременным образованием цикла. Для уст-

Таблица 2
Растворимость полимеров

Полимер	Растворитель								
	ацетон	бензол	CHCl_3	диоксан	уксусная кислота	диметилформамид	тетрагидрофуран	формамид	спирт
Поли-МДМА	+	+	+	+	+	+	+	—	—
Дезаминированный полиметилметакриламид	Частично	+	+	+	+	+	+	—	—

Примечание: + — растворим; — — нерастворим.

¹ Молекулярные веса методом обратной эбулиоскопии определены Л. В. Дмитриенко и А. Д. Зайцевой, за что авторы выражают им благодарность.

² ИК-спектры сняты М. В. Шаблыгиной, за что выражаем ей благодарность.

новления идентичности образцов полимера (II), полученного различными путями, т. е. из (I) и (III), мы синтезировали N-метилметакриламид [22], заполимеризовали его при нагревании с перекисью бензоила и подвергли пиролизу [18]. Оказалось, что полученный таким путем дезаминированный полиметилметакриламид обладает сходными с поли-МДМА свойствами. Оба образца полимеров растворяются в одних и тех же растворителях и содержат одинаковое количество азота.

Содержание азота (%) в поли-МДМА 8,41; 8,52; в дезаминированном полиметилметакриламиде 8,52; 8,33. $C_9H_{13}NO_2$. Вычислено, %: N 8,38.

Более высокая температура размягчения ($\sim 220^\circ$) дезаминированного полимера и частичная его растворимость в ацетоне могут быть объяснены его более высоким молекулярным весом ($[\eta] = 0,28$ (в бензоле)).

Экспериментальная часть

П о л и м е р и з а ц и я м е т и л д и м е т а к р и л а м и д а (МДМА) в м а с с е. МДМА получали взаимодействием ангидрида метакриловой кислоты с метилметакриламидом. Это соединение представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. $90,5 - 91,5^\circ$ (испр.), растворимые в обычных органических растворителях и не растворимые в воде.

В ампулу помещали навески МДМА и ПБ (0,05 вес. %) или ПТБ (0,01 вес. %) или смеси этих инициаторов. Полимеризацию проводили в атмосфере азота или воздуха, причем азотом ампулу заполняли после трехкратного вакуумирования. После запаивания ампулы ее содержимое расплавляли и ампулу помещали в термостат при 100° , а затем при 120° . В атмосфере воздуха полимеризация заканчивалась обычно через двое суток; в атмосфере азота — через 4—5 суток. Полученный полимер представлял собой бесцветное, прозрачное, твердое, но хрупкое тело, растворимое во многих органических растворителях (см. табл. 2). Полимер не растворим в воде, спирте и формамиде. При кипячении с водой полимер не изменяется. Для очистки от мономера полимер переосаждали из бензольного раствора метанолом, отфильтровывали на взвешенном стеклянном фильтре и высушивали до постоянного веса при 50° . Вязкость растворов полимеров в ацетоне и бензоле определяли при 20° в вискозиметре Оствальда при пяти концентрациях. На основании полученных данных определяли графически характеристическую вязкость. Молекулярные веса определяли методом обратной эбулисценции и методом диффузии [23]. Результаты опытов полимеризации представлены в табл. 1.

П о л и м е р и з а ц и я МДМА в б е н з о л е и д и м е т и л ф о р м а м и д е (ДМФА). В ампулу к навеске МДМА и ПБ (0,3 вес. %) добавляли минимальное количество растворителя, в котором данная навеска растворялась при нагревании (концентрация бензольного раствора — 42%; концентрация раствора в ДМФА — 60%).

Запаянные ампулы с бензольным раствором МДМА нагревали при $80 - 100^\circ$ в течение 22 суток; с раствором в ДМФА — при 80 и 120° в течение 8 суток. Образовавшийся полимер осаждали выливанием загущенного раствора в метанол. Выпавший полимер отфильтровывали и высушивали до постоянного веса при 50° . Конверсия при полимеризации в бензольном растворе составляла $\sim 40\%$. После упаривания фильтрата выделен кристаллический остаток неизменившегося мономера. Конверсия при полимеризации в ДМФА составляла 61%.

Д е з а м и н и р о в а н и е п о л и м е т и л м е т а к р и л а м и д а. Полиметилметакриламид получали полимеризацией метилметакриламида [22] в присутствии 0,3 вес. % ПБ при $60 - 80^\circ$ в течение 24 час. Полученный полимер переосаждали из водного раствора ацетоном. Высушенный порошок полимера нагревали в пробирке со стеклянными бусами в вакууме (3—4 мм) в течение 2,5 час. при $300 - 320^\circ$.

Получившееся слегка желтоватое стеклообразное, твердое тело растворяли в бензоле и осаждали метанолом. Дезаминированный полимер метилметакриламида имел $[\eta] = 0,28$ (в бензоле).

Определение двойных связей в полимере. Навеску (0,2 г) полимера растворяли в 20 мл ледяной уксусной кислоты и титровали бромид-броматной смесью обычным методом.

В заключение выражаем благодарность М. М. Котону за постоянный интерес к работе и С. Я. Френкелью за плодотворную дискуссию.

Выходы

1. N-Метилдиметакриламид способен полимеризоваться в массе под влиянием перекисных инициаторов с образованием растворимого линейного полимера, содержащего циклы в цепи.
2. Циклическое строение полиметилдиметакриламида подтверждено его встречным синтезом путем дезаминирования полиметилметакриламида.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3128, 1957.
2. G. B. Butler, A. Crawshaw, W. L. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3615, 1958.
3. T. Holt, W. Simpson, Proc. Roy. Acad., London, A, 238, 154, 1956.
4. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5771, 1957.
5. C. S. Marvel, J. K. Still, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1740, 1958.
6. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Amer. Chem. Soc., 81, 984, 1959.
7. J. F. Jones, J. Polymer Sci., 33, 7, 1958.
8. C. S. Marvel, W. E. Garrison, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4737, 1959.
9. В. Я. Богомольный, Высокомолек. соед., 1, 1469, 1959.
10. Г. С. Колесников и др., Высокомолек. соед., 1, 1493, 1959.
11. М. М. Котон, Химия и технология полимеров, 1960, № 7–8, 54.
12. С. С. Marvel, Химия и технология полимеров, 1960, № 7–8, 130.
13. G. B. Butler, Химия и технология полимеров, 1960, № 7–8, 232.
14. И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, СССР, Москва, июнь 1960 г., Секция I, стр. 126.
15. С. Г. Мацоян, Там же, стр. 101.
16. G. B. Butler, A. Crawshaw, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5468, 1958.
17. J. F. Jones, J. Polymer Sci., 33, 513, 1958.
18. С. Е. Бреслер, М. М. Котон, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, М. Н. Савицкая, Высокомолек. соед., 1, 1070, 1959.
19. В. Вест и др., Применение спектроскопии в химии, М., Изд. ин. лит., Москва, 1959.
20. W. H. T. Davison, J. Chem. Soc., 1951, 2456.
21. G. M. Bagrow, J. Phys. Chem., 21, 2008, 1953.
22. М. М. Котон, Т. А. Соколова, М. Н. Савицкая, Т. М. Киселева, Ж. общей химии, 27, 2239, 1957.
23. С. Я. Френкель, Диссертация, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 140.

CYCLIC POLYMERIZATION. I. N-METHYLDIMETHACRYLAMIDE

T. A. Sokolova, G. D. Rudkovskaya

Summary

The peroxide initiated polymerization of N-methyldimethylacrylamide (MDMA) in block and in benzene, toluene and dimethylformamide solutions has been investigated. A soluble, fusible polymer has been shown to form, not containing unsaturated properties (as confirmed by the bromide-bromate method and the IR absorption spectra). Depending upon the conditions of polymerization the polymer specimens possess molecular weights from 1200 to 2860; $[\eta] = 0.074$ (in benzene). On the basis of its properties the polymer is assigned a linear structure with rings in the chain. The cyclic structure of poly-MDMA has been established by synthesis of a similar polymer via deamination of polymethylmethacrylamide at elevated temperatures.