

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1963

541.64 + 678.744

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА
m-АМИНОФЕНОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

M. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, М. Я. Самойлова

Введение в состав сополимера аминофенольного радикала представляет большой интерес для получения термостойких полимеров с ионнообменными свойствами. Обычно аминогруппу вводят в готовый полимер путем целого ряда реакций [1].

Осуществление синтеза виниловых эфиров аминофенолов [2] дало нам возможность использовать новые винильные мономеры для получения высокомолекулярных веществ, содержащих аминогруппы.

В настоящей работе исследовалась радикальная сополимеризация винилового эфира *m*-аминофенола (ВЭАФ) с метилметакрилатом (ММА) под действием динитрила азоизомасляной кислоты. Кроме того, изучалась возможность гомополимеризации ВЭАФ по радикальному механизму.

Как показали проведенные нами опыты, гомополимеризация ВЭАФ не прошла в течение 72 час. при $60 \pm 5^\circ$ в присутствии 4 вес.% таких инициаторов, как перекись бензоила, третичный бутилпероат, третичная бутилперуксусная кислота и динитрил азоизомасляной кислоты. Поэтому способность ВЭАФ к сополимеризации исследовали с метилметакрилатом, как заведомо активным компонентом.

В этом случае при $60 \pm 1^\circ$ нам удалось через 100 час. после соответствующей обработки получить сополимеры в виде белых и светло-желтых порошков или прозрачных пленок. Они были устойчивы к действию высоких температур, нерастворимы во многих органических растворителях, кислотах, щелочах и в воде. Результаты опытов представлены в таблице.

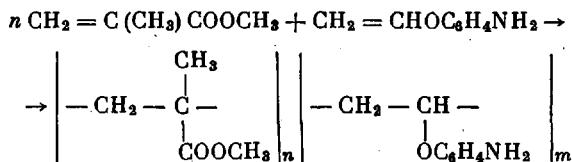
Состав сополимеров рассчитывали по содержанию азота. Мономеры брали в реакцию в десяти различных соотношениях. Выход сополимеров достигал $\sim 20\%$.

Из таблицы следует, что при высокой начальной концентрации ВЭАФ образовывался сополимер, в состав которого оба мономера входили в соотношениях, близких к эквимолекулярным. С возрастанием концентрации MMA получался главным образом полиметилметакрилат, а доля ВЭАФ в сополимере падала.

По результатам, полученным при сополимеризации ВЭАФ и MMA, были рассчитаны относительные активности по уравнению состава сополимера в его интегральной форме [3]. Найдено, что константа активности

ВЭАФ $r_1 = 0,75 \pm 0,05$; для ММА $r_2 = 0,07 \pm 0,02$. Следовательно, полимерный радикал, оканчивающийся звеном ММА, предпочтительно реагирует с мономером ВЭАФ. Радикал, оканчивающийся звеном ВЭАФ, взаимодействует со своим собственным мономером несколько медленнее, чем с ММА.

Как было указано выше, ВЭАФ не образует гомополимеров в присутствии целого ряда инициаторов. Поэтому начало роста цепи, по-видимому, вызывает ММА, который образует активный радикал с инициатором и в дальнейшем вовлекает в реакцию ВЭАФ по схеме:



аналогично процессу сополимеризации ММА с эфирами аминоспиртов [4]. Присутствие в боковой цепи сополимера реакционноспособных групп NH_2 и $-\text{COOCH}_3$ может способствовать образованию поперечных связей. Исследование свойств полученных нами сополимеров ВЭАФ и ММА подтверждает данное предположение. Так, свободная аминогруппа в продуктах сополимеризации не обнаружена реакцией diazotирования. Группа сложного эфира отсутствует; так как сополимеры не образуют гидроксалата в присутствии хлорного железа [5]. Следовательно, по всей вероятности, мы получили спицкие сополимеры. Доказательством этого является также нерастворимость этих сополимеров в ацетоне, бензole, хлороформе, диоксане, серном эфире, метиловом и этиловом спиртах, концентрированной соляной кислоте, калиевой щелочи и воде. Сополимеры ВЭАФ и ММА при нагревании до 250° остаются без внешних изменений; около 300° , не плавясь, разлагаются.

Экспериментальная часть

Исходные продукты: свежеперегнанные метилметакрилат с т. кип. 100° , $n_D^{20} 1,4150$; виниловый эфир *m*-аминофенола с т. кип. $94^\circ/1 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5820$; $d_4^{20} 1,0759$. Динитрил азоизомасляной кислоты очищали двукратной перекристаллизацией из метанола, т. пл. 100° .

Сополимеризация. В ампулу помещали динитрил азоизомасляной кислоты (0,2% от веса мономеров), 2,1 мл ВЭАФ и 0,3 мл ММА (молярное соотношение 90 : 10). Сополимеризацию проводили при $60 \pm 1^\circ$ в течение 100 час. Продукт сополимеризации представлял собой вязкую массу коричневого цвета. Обрыв реакции осуществляли охлаждением сухим льдом. Через 12 час. ампулу вскрывали, содержащее растворяли в 5 мл ацетона и осаждали 150 мл серного эфира. Переосаждение повторяли 3—4 раза до отрицательной реакции с бромной водой на кратную связь. Выпавший осадок, в виде белого аморфного клубка, переносили в бюкс и сушили до постоянного веса в вакууме при 3—4 мм. Азот определяли микрометодом по Кельдалю. Молекулярный вес определяли по Раству в камфоре.

Подобно вели обработку и исследования сополимеров ВЭАФ и ММА, взятых в других молярных соотношениях. Результаты исследования сведены в таблице.

Выводы

1. Проведена сополимеризация винилового эфира *m*-аминофенола с метилметакрилатом по радикальному механизму. Определены относительные активности исследуемых мономеров.

2. Получены новые азотсодержащие спицкие сополимеры, нерастворимые во многих органических растворителях, кислотах, щелочах, воде, устойчивые к действию высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, М., 1960.
2. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Сквортсова, М. Я. Самойлов, Ю. М. Фаерштейн, Ж. общ. химии, 31, 3226, 1961.
3. F. R. Mayo, F. M. Zeurs, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 323.
5. Н. Черонис, Микро- и полумикрометоды органической химии, Изд. ин. лит., 1960, стр. 166, 388, 389.

RADICAL COPOLYMERIZATION OF *m*-AMINOPHENOL VINYL ETHER AND METHYL METHACRYLATE

M. F. Shostakovskii, G. G. Skvortsova, M. Ya. Samoilova

S u m m a r y

The copolymerization of *m*-aminophenol vinyl ether with methyl methacrylate in the presence of azobisisobutyronitrile at $60 \pm 1^\circ$ has been carried out. It has been found that under these conditions, in the presence of benzoyl peroxide, *tert*-butyl peracetate or azobisisobutyronitrile, homopolymerization of the vinyl ether takes place. The ether copolymerizes with methyl methacrylate the more, the higher the concentration of the latter in the initial mixture. The relative activities have been determined to be r_1 for *m*-aminophenol vinyl ether, 0.75 ± 0.05 and r_2 for methyl methacrylate, 0.07 ± 0.02 . New nitrogen-containing crosslinked polymers have been obtained which are thermostable and insoluble in many organic solvents, acids, and alkalis.