

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 8

УДК 541.64+678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ХЛОРАЦЕТИЛАМИНОАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ (α -ХЛОРАЦЕТИЛДЕГИДРОАЛАНИНА)

C. C. Иванов

α -Хлорацетиламиноакриловая кислота была впервые получена Бергманом и Графе [1] конденсацией пировиноградной кислоты с хлорацетамидом при нагревании в вакууме. Виланд с сотр. [2] получили ее нагреванием избытка пировиноградной кислоты с хлорацетамидом в среде трихлорэтилена с примерно тем же выходом (~30%). Способность α -хлорацетиламиноакриловой кислоты к полимеризации и свойства полимера до сих пор не описаны.

α -Хлорацетиламиноакриловая кислота была синтезирована нами в целях изучения влияния введения атомов галоида в молекулу мономера на полимеризационную способность α -ациламиноакриловых кислот и свойства полимеров.

Изучение полимеризации α -хлорацетиламиноакриловой кислоты проводили в растворе в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДНАК) в атмосфере азота в интервале температур от 50 до 80°.

Экспериментальная часть *

Мономер был получен в других, чем у Бергмана [1] и Виланда [2], условиях — конденсацией двухкратного избытка пировиноградной кислоты с хлорацетамидом в абсолютном бензоле [3,4] и с тем же выходом. Таким образом, было показано, что трехкратный избыток пировиноградной кислоты не приводит к повышению выхода.

α -Хлорацетиламиноакриловая кислота (ХААК). В прибор типа Дипа и Старка помещали 35 г (0,4 моля) свежеперегнанной безводной ** пировиноградной кислоты, 300 мл абсолютного бензола и 18,7 г (0,2 моля) α -хлорацетамида. Реакционную смесь энергично кипятили до полного прекращения выделения воды (8—12 час.). Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровывали и промывали небольшим количеством эфира. Перекристаллизация из сухого хлороформа давала 10,5 г (выход 32% от теоретич.) вещества в виде белых кристаллов с т. пл. 162—164° (с разл.).

Хорошие результаты дает также другой метод отделения ХААК от сопутствующей α , α -ди(хлорацетамино)пропионовой кислоты. Кристаллический осадок промывали небольшим количеством воды. Оставшуюся смесь предельной и непредельной кислот обрабатывали минимальным количеством (~ 20 мл) холодного ацетона. Раствор в ацетоне концентрировали и выпавшие кристаллы ХААК отфильтровывали. Повторная кристаллизация из холодного ацетона давала ХААК с т. пл. 163—164° (с разл.).

Найдено, %: С 36,62; Н 3,74; N 8,38; Cl 21,69.
 $C_5H_6O_3NCl$. Вычислено, %: С 36,69; Н 3,70; N 8,56; Cl 21,68.

ХААК хорошо растворяется в спирте, хуже в воде и ацетоне, плохо растворяется в уксусной кислоте, эфире и хлороформе. На холода мгновенно обесцвечивает щелочной раствор перманганата калия.

* В экспериментальной части принимала участие И. М. Стасенкова.

** Свежеперегнанную пировиноградную кислоту предварительно тщательно обезвоживали отгонкой воды в виде азеотропной смеси с бензолом в этом же приборе.

Данные о растворимости α -хлорацетиламиноакриловой кислоты (г) в 100 г растворителя при 20° приведены ниже:

Бензол	0,0	Эфир	4,5
Дихлорэтан	0,1	Ацетон	19,7
Гексан	0,13	Этанол	23,9
Хлороформ	0,2	Метанол	32,5
Вода	1,47	ДМФА	129,7

Полимеризация α -хлорацетиламиноакриловой кислоты 3,76 г 30%-ного раствора ХААК в ДМФА, содержащего 1,4188 г ХААК и 0,3% инициатора (ДНАК), помещали в ампулу, заполненную азотом. Содержимое ампулы полимеризовали в течение 1 часа при 60°. Полимер осаждали из раствора в ДМФА эфиром в виде белого волокнистого вещества, промывали ацетоном для удаления мономера и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Получено 1,1 г полимера, выход 98,3%.

Найдено, %: C 36,62; H 3,74; N 8,67; Cl 21,17.
 $[C_5H_6O_3NCl]_n$. Вычислено, %: C 36,69; H 3,70; N 8,56; Cl 21,68.

Свойства поли- α -хлорацетиламиноакриловой кислоты приведены ниже:

Условия полимеризации:

время, часы	3
температура, °С	70
концентрация мономера, %	50
Максимальный выход, %	~100
Температура разложения, °С	>200
Характеристическая вязкость $[\eta]$	3,2

Полимер не растворялся в ацетоне, спиртах, гексане, бензоле, пиридине, тетрагидрофуране, диоксане и циклогексаноле, но растворялся в воде и ДМФА. При нагревании выше 200° окрашивался в желтый цвет и при 290° обугливается.

При удалении растворителя (ДМФА) из раствора полимера получаются прозрачные бесцветные пленки, обладающие значительной адгезией к стеклу. Из концентрированных растворов вытягиваются нити.

Как видно из приведенных данных, полимер обладает значительным молекулярным весом ($[\eta] = 3,2$). Изменяя условия полимеризации, например, увеличивая концентрацию мономера в растворе, можно получить более высокомолекулярные полимеры.

При полимеризации в тех же условиях в течение более длительного времени, чем это требуется для получения полной конверсии, происходят вторичные реакции («сшивки»), которые приводят к образованию прозрачного нерастворимого геля. Такой полимер при анализе показывал большее содержание азота и водорода и меньшее содержание хлора, чем это требуется по теории:

Найдено, %: C 36,49; H 4,18; N 10,51; Cl 14,74.
 $[C_5H_6O_3NCl]_n$. Вычислено, %: C 36,69; H 3,70; N 8,56; Cl 21,68.

Образование геля наблюдается также при длительном стоянии растворов полимера в ДМФА. Эти факты показывают, что в молекуле полимера атом хлора является подвижным и может вступать во взаимодействие со средой. При этом, по-видимому, имеет место дегидрохлорирование с частичной циклизацией ацильного радикала.

Кинетику полимеризации ХААК изучали в тех же условиях дилатометрическим методом при 50, 60 и 70°. Данные о кинетике полимеризации ХААК представлены на рис. 1.

Сравнение данных о кинетике полимеризации ХААК и α -ацетиламино-

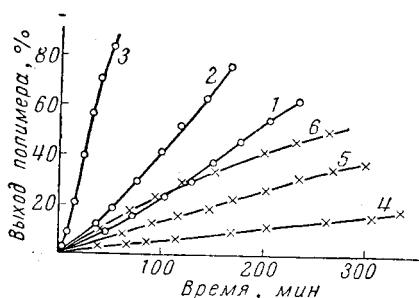


Рис. 1. Кинетика процесса полимеризации α -хлорацетиламиноакриловой кислоты в 30%-ном растворе в ДМФА в присутствии 0,3% ДНАК:

1 — α -хлорацетиламиноакриловая кислота, 50°; 2 — то же, 60°; 3 — то же, 70°; 4 — α -ацетиламиноакриловая кислота, 50°; 5 — то же, 60°; 6 — то же, 70°

акриловой кислот показывает, что введение хлора в ацильный радикал сильно увеличивает полимеризационную способность.

Термическая деструкция поли- α -хлорацетиламиноакриловой кислоты. Для оценки термостабильности полимера было проведено термическое разложение поли- α -хлорацетиламиноакриловой кислоты при последовательном нагревании в течение 2 час. при температурах в интервале от 100 до 300°. Ход термической деструкции характеризовали потерями веса, представленными на рис. 2.

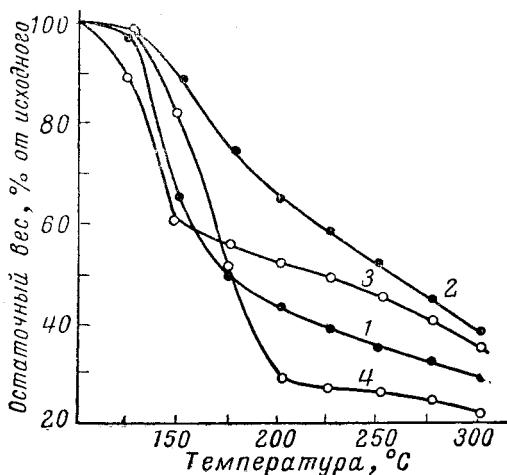


Рис. 2. Изменения веса поли- α -хлорацетиламиноакриловой кислоты в процессе термической деструкции:

1 — α -хлорацетиламиноакриловая кислота; 2 — поли- α -хлорацетиламиноакриловая кислота; 3 — поли- α -ацетиламиноакриловая кислота; 4 — α -ацетиламиноакриловая кислота

В процессе термического разложения полимера происходит изменение элементарного состава, выражющееся в уменьшении содержания хлора и азота. Изменения элементарного состава полимера в процессе термической деструкции представлены в таблице.

Изменения элементарного состава поли- α -хлорацетиламиноакриловой кислоты при термической деструкции

Образец	Элементарный состав, %			
	C	H	N	Cl
Исходный образец	36,62	3,76	8,49	21,70
После нагревания при 100, 125 и 150° (по 2 часа при каждой температуре)	36,57	3,49	7,83	16,32
После нагревания при 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 и 300° (по 2 часа при каждой температуре)	46,86	3,49	1,31	1,33

Автор приносит глубокую благодарность М. М. Котону за постоянный интерес к работе и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Изучена полимеризационная способность α -хлорацетиламиноакриловой кислоты в растворе в ДМФА в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

2. Показано, что введение атома хлора в ацильный радикал увеличивает скорость полимеризации и повышает термостойкость полимера.

3. Описаны некоторые свойства полученного полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bergmann, C. Grafe, Z. phys. Chem., 187, 187, 1930.
 2. Th. Wieland, G. Ohnacker, W. Ziegler, Chem. Ber., 90, 194, 1957.
 3. O. B. Кильдишева, Л. Н. Ростейкене, И. Л. Куняпц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 260.
 4. С. С. Иванов, М. М. Котон, Высокомолек., соед. 3, 248, 1961.
-

POLYMERIZATION OF α -CHLOROACETYLAMINOACRYLIC ACID (α -CHLOROACETYLDEHYDROALANINE)

S. S. Ivanov

Summary

With the objective of elucidating the effect of halogen atoms on the polymerization capacity of α -acylaminoacrylic acids and the properties of the polymers, α -chloroacetyl-aminoacrylic acid was synthesized by condensation of a twofold excess of pyruvic acid with α -chloroacetamide in absolute benzene. Polymerization was carried out in dimethylformamide solution in the presence of azobisisobutyronitrile under nitrogen at temperatures ranging from 50 to 80°. The thermal stability of poly- α -chloroacetyl-aminoacrylic acid was also studied. The incorporation of a chlorine atom into the acyl radical has been shown to strongly augment the polymerizability of the corresponding α -acylaminoacrylic acid as compared with the original compound and also to increase the thermal stability.