

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1963

УДК 541.64+678.744

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА И АМИДА α -АЦЕТИЛАМИНОАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

С. С. Иванов, Л. Б. Надеждина, И. М. Стасенкова

Метиловый эфир α -ацетиламиноакриловой кислоты (МААК) впервые получен Ротштейном [1] взаимодействием йодистого метила с серебряной солью α -ацетиламиноакриловой кислоты, а также метилированием кислоты диметилсульфатом в щелочной среде. Другие методы получения МААК не дают положительного результата [2, 3] или пока не имеют препаративного значения [4].

Образование амида α -ацетиламиноакриловой кислоты (АмААК) в незначительных количествах впервые отмечено Ротштейном [1] в продуктах воздействия аммиака на метиловый эфир β -хлор- α -ацетиламинопропионовой кислоты в сухом эфире. Сведения по синтезу АмААК исчерпываются патентом [5]. Способность МААК [1, 2] и АмААК [5] к полимеризации почти не изучена. Данные о кинетике полимеризации этих соединений в литературе полностью отсутствуют.

Целью настоящей работы было изучение полимеризационной способности метилового эфира и амида α -ацетиламиноакриловой кислоты и свойств образующихся полимеров.

МААК был получен нами взаимодействием натриевой соли α -ацетиламиноакриловой кислоты с диметилсульфатом в щелочной среде в абсолютном метаноле, а также путем действия йодистого метила на серебряную соль α -ацетиламиноакриловой кислоты. Применяя сухой свежеперегнанный диметилсульфат, удалось повысить выход с 36—45 [1] до 64—70%. Однако синтез МААК действием йодистого метила на серебряную соль кислоты оказался во всех отношениях более удобным.

АмААК получили действием газообразного аммиака на МААК в абсолютном метаноле [5]. Температура плавления многократно перекристаллизованного амида была выше указанной в литературе [1, 5], что следует объяснить большей чистотой полученного продукта.

Изучение ИК-спектров МААК и АмААК показало наличие межмолекулярных водородных связей в указанных мономерах.

МААК полимеризовали в блоке и в растворе в диметилформамиде (ДМФА) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДНАК), а также в водном растворе в присутствии персульфата калия в интервале температур от 50 до 80°.

АмААК, плохо растворимый в ДМФА и нерастворимый в большинстве других органических растворителей, полимеризовали в водном растворе в присутствии персульфата калия и перекиси водорода в том же температурном интервале. Вследствие высокой температуры плавления АмААК и разложения вблизи точки плавления полимеризация амида в блоке практически не осуществима.

Растворимость МААК и АмААК приведена в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость метилового эфира и амида
 α -ацетиламиноакриловой кислоты при 20°

Производное ацетиламино- акриловой кислоты	Растворимость (г) в 100 г растворителя					
	метанол	ДМФА	этанол	вода	бензол	форм- амид
Метиловый эфир	180,0	135,0	87,3	40,0	21,9	8,8
Амид	—	~1,02	0,26	~4,0	—	—

Свойства полимеров МААК и АмААК представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства полиметил- α -ацетиламиноакрилата и поли- α -ацетиламиноакрил-
 амида

Мономер (инициатор)	Продолжительность полимеризации при 70°, часы	Выход, %	Характеристическая вязкость $[\eta]$	Полимер растворяется в:
МААК а) в блоке (ДНАК)	48	98,6	0,7 **	ДМФА, воде, хлороформе, спирте
б) В растворе в ДМФА (30%) (ДНАК)	20	88,0	0,51 **	То же
в) в водном растворе (4 и 20%) ($K_2S_2O_8$) АМААК, водный раствор:	1,5—3,5	95,0	1,2—1,3 ***	
(4%) ($K_2S_2O_8$)	12	34,0	0,18 ***	Воде
(20%) ($K_2S_2O_8$) *	48	75,3	0,30 ***	ДМФА
(4%) (H_2O_2)	20	53,0	0,16 ***	

* В гетерогенной фазе при перемешивании. ** В ДМФА. *** В воде.

Экспериментальная часть

Метиловый эфир α -ацетиламиноакриловой кислоты. а) В раствор 5 г α -ацетиламиноакриловой кислоты в 100 мл абсолютного метанола, нейтрализованный 10%-ным метилатом натрия до слабощелочной реакции, прибавляли 3 г безводного карбоната натрия, 0,1 г гидрохинона и 10 г сухого свежеперегнанного диметилсульфата. После кипения с обратным холодильником в течение 2 час. натриевые соли осаждали избытком абсолютного эфира (200 мл), отфильтровывали и промывали эфиром. Эфир и метанол отгоняли в вакууме при комнатной температуре. Из желтого масла, полученного после повторной обработки сухого остатка эфиром и удаления растворителя, выкристаллизовывались слегка розоватые кристаллы, которые отжимали на пористой глиняной тарелке. Получено 3,5 г (63,9% от теоретического) кристаллов с т. пл. 54° из петролейного эфира с т. кип. 40—60°; по литературным данным т. пл. 52—54° [1], 75—76° [5].

Найдено, %: С 50,22; Н 6,38; N 9,87. Эквивалент омыления: 143,3. $C_6H_9O_3N$. Вычислено, %: С 50,35; Н 6,30; N 9,80. Эквивалент омыления: 143,14.

б) 26 г (~0,2 моля) α -ацетиламиноакриловой кислоты нейтрализовали 1 н. едким натром. К полученному раствору Na-соли α -ацетиламиноакриловой кислоты добавляли небольшой избыток концентрированного раствора азотокислого серебра (35 г $AgNO_3$ в 16 мл воды). Выпавшую в осадок Ag-соль α -ацетиламиноакриловой кислоты отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Получено 37,7 г Ag-соли α -ацетиламиноакриловой кислоты (выход 80% теоретического), т. пл. 130° (с разлож.).

37,7 г (~0,16 моля) Ag-соли α -ацетиламиноакриловой кислоты в присутствии небольшого количества (~0,1 г) гидрохинона кипятили в течение 2 час. с избытком йодистого метила (>22,7 г) в колбе с обратным холодильником. Осадок экстрагировали петролейным эфиром (т. кип. 40—60°) и МААК кристаллизовался в виде призм или игл

с т. пл. 54°. МААК перегонялся также без разложения при 104°/8 м.м. Получено 16,48 г (выход 67% от теоретического).

Найдено, %: С 50,42; Н 6,23, N 9,74.
 $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N})_n$ Вычислено, %: С 50,35, Н 6,30, N 9,80.

Амид α -ацетиламиноакриловой кислоты. Раствор 3 г МААК в 50 мл абсолютного метанола насыщали сухим газообразным аммиаком и смесь оставляли стоять в течение 2—3 суток. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Получено 1,8 г (выход 66,3% от теоретического) неочищенного продукта с т. пл. 182° (с разлож.); по литературным данным т. пл. 162° [1], 182° [5].

После трех перекристаллизаций из спирта было получено 0,5 г (выход 18,5% от теоретического) белого мелкокристаллического вещества с т. пл. 185° (разлож.).

Найдено, %: С 46,91; Н 6,25; N 21,92. Йодное число: 196,0. Непредельность 98,9%.
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: С 46,86; Н 6,29; N 21,87. Йодное число: 198,1.

П о л и м е р и з а ц и я. Полимеризацию МААК и АМААК проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота. Инициаторы брали в количестве 0,3% от веса мономера. Полимеры сушили до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре.

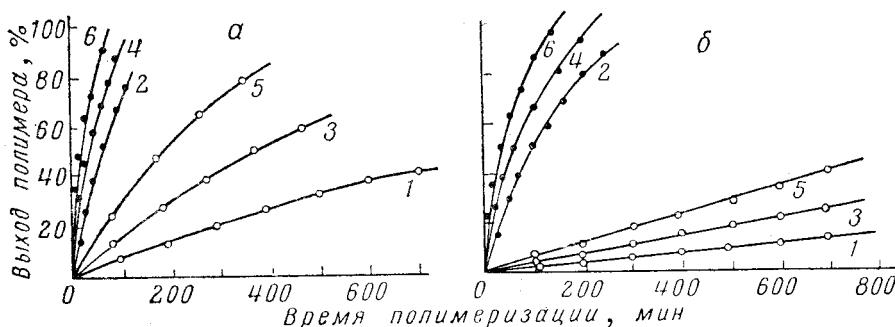


Рис. 1. Кинетика полимеризации: *a* — метилового эфира α -ацетиламиноакриловой кислоты

- — в 20%-ном водном растворе в присутствии 0,3% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; ○ — в 30 %-ном растворе в ДМФА в присутствии 0,3% ДНАК; 1 и 2 — 50°, 3 и 4 — 60°, 5 и 6 — 70°
- 6 — метилового эфира α -ацетиламиноакриловой кислоты и амида α -ацетиламиноакриловой кислоты в 4%-ном водном растворе в присутствии 0,3% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$
- — метиловый эфир α -ацетиламиноакриловой кислоты, ○ — амид α -ацетиламиноакриловой кислоты; 1 и 2 — 50°, 3 и 4 — 60°, 5 и 6 — 70°

П о л и м е р и з а ц и я МААК. МААК полимеризовали в присутствии ДНАК в блоке и в растворе в ДМФА (30%) при 80 и 70° в течение 48 и 20 час. соответственно. Твердый прозрачный бесцветный блок растворяли в ДМФА, осаждали в виде белого волокнистого материала и промывали эфиром. Полимер в виде белого порошка имел т. пл. 315—320° (в капилляре), теплостойкость по Вика 128°.

Водные (4%-ный и 20%-ный) растворы МААК полимеризовали в присутствии персульфата калия при 60°. Образовавшийся гель растворяли в ДМФА или метаноле и осаждали эфиром или ацетоном соответственно.

Полиметил- α -ацетиламиноакрилат растворялся в ДМФА, воде, спиртах и хлороформе, набухал в ацетоне и диоксане, но не растворялся в эфире, бензоле и четыреххлористом углероде.

Найдено, %: С 50,24; Н 6,32; N 9,72.
 $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N})_n$ Вычислено, %: С 50,35; Н 6,30; N 9,79.

При испарении растворителя из растворов полиметил- α -ацетиламиноакрилата образуется прозрачная пленка.

П о л и м е р и з а ц и я АМААК. Для полимеризации использовали трехкратно перекристаллизованный из спирта мономер с т. пл. 185° (с разлож.). Полимеризацию проводили в 4%-ном водном растворе в присутствии персульфата калия и перекиси водорода в тех же условиях, как и полимеризацию МААК.

Воду удаляли в вакууме при комнатной температуре. Для удаления мономера полимер растворяли в минимальном количестве ДМФА, осаждали в виде белых волокнистых хлопьев и промывали эфиром. Полимер имел т. пл. в капилляре 218° (с разлож.), растворялся в воде и ДМФА, набухал в спиртах, ацетоне и хлороформе. Не растворялся в эфире, диоксане, бензоле и четыреххлористом углероде.

Найдено, %: С 46,93; Н 6,22; N 21,72.
 $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_n$ Вычислено, %: С 46,86; Н 6,29; N 21,87.

Изучение кинетики полимеризации МААК и АмААК. Кинетику полимеризации МААК изучали в 30%-ном растворе в ДМФА в присутствии 0,3% ДНАК, а также в водном растворе при 50, 60 и 70° дилатометрическим методом. Рассчитана энергия активации процесса полимеризации МААК, равная 15,0 ккал/моль.

Данные о кинетике полимеризации МААК, представленные на рис. 1, а, показывают, что полимеризация МААК в водных растворах в присутствии персульфата калия происходит значительно быстрее, чем в растворе в ДМФА в присутствии ДНАК. По-видимому, это явление объясняется различным влиянием природы растворителя.

Кинетику полимеризации АмААК изучали в 4%-ном водном растворе в присутствии 0,3% персульфата калия в тех же условиях. Сравнение кривых кинетики полимеризации АмААК и МААК в водном растворе равной концентрации (4%), представленных на рис. 1, б, показывает, что МААК полимеризуется в несколько раз быстрее, чем АмААК.

Изучение термической деструкции полимеров МААК и АмААК. Для оценки термической устойчивости полиметил- α -ацетиламиноакрилата и поли- α -ацетиламиноакриламида было проведено изучение их термической деструкции. Полимеры подвергали нагреванию в течение 2 час. при определенных возрастающих температурах в интервале от 100 до 300°. Ход процесса термической деструкции характеризовался потерями веса полимеров (рис. 2).

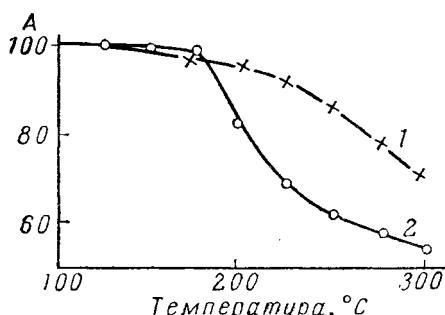


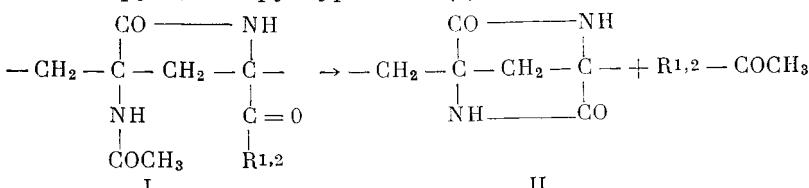
Рис. 2. Термическая деструкция полиметил- α -ацетиламиноакрилата и поли- α -ацетиламиноакриламида:

1 — полиметил- α -ацетиламиноакрилат, 2 — поли- α -ацетиламиноакриламид. По оси ординат — остаточный вес полимера, % от исходного (A)

Как видно из хода кривой 2 на рис. 2 при нагревании в интервале 200—250° происходит сильное падение веса поли- α -ацетиламиноакриламида, сопровождающееся изменениями в химической структуре полимера. При нагревании полиметил- α -ацетиламиноакрилата потери веса заметно возрастают в интервале от 225 до 300° (кривая 1).

Термическая деструкция этих соединений сопровождается изменениями в их элементарном составе. При этом в продуктах термической деструкции полиметил- α -ацетиламиноакрилата наблюдается возрастание содержания азота. В продуктах деструкции поли- α -ацетиламиноакриламида, напротив, имеет место некоторое уменьшение содержания азота (табл. 3).

Эти изменения в содержании азота можно объяснить образованием в процессе деструкции структур с моно(I)- и би(II)-лактамными циклами.



где $\text{R}' = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{NH}_2$.

Рассчитанное содержание азота в полимерных звеньях I составляет для $\text{R}' 13,20\%$, $\text{R}^2 21,32\%$ и II — $20,30\%$. Сопоставление данных о содер-

Таблица 3

Изменение элементарного состава продуктов термической деструкции полимеров

Полимер	Элементарный состав, %					
	исходный образец			после нагревания по 2 час. при 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 и 300°		
	C	H	N	C	H	N
Полиметил- α ацетиламиноакрилат	50,29	6,32	9,69	51,02	5,79	12,89
Поли- α -ацетиламиноакриламид	46,84	6,34	21,93	52,27	4,42	20,28

жании азота в продуктах термической деструкции (табл. 3) с рассчитанным содержанием азота для полимерных звеньев I и II приводит к предположению именно о таком направлении процесса термической деструкции. Это явление отмечено нами ранее [6] при термической деструкции поли- α -ацетиламиноакриловых кислот. Образование лактамных колец наблюдалось также Сметсом [7] при кислотном гидролизе поли- α -ацетиламиноакриловой кислоты.

Авторы выражают благодарность М. М. Котон за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Проведена полимеризация метилового эфира α -ацетиламиноакриловой кислоты (МААК) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в блоке и в растворе в ДМФА и в водном растворе в присутствии персульфата калия. Получены растворимые в воде, ДМФА и спиртах полимеры с характеристической вязкостью $[\eta]$ от 0,5 до 1,3.

2. Полимеризацией амида α -ацетиламиноакриловой кислоты (АМААК) в водном растворе в присутствии персульфата калия и перекиси водорода получены растворимые в воде и ДМФА полимеры с $[\eta]$ от 0,16 до 0,30.

3. Изучение полимеризационной способности МААК и АМААК в водных растворах в присутствии персульфата калия показало, что МААК полимеризуется в несколько раз быстрее, чем АМААК.

4. Термическая деструкция полиметил- α -ацетиламиноакрилата и поли- α -ацетиламиноакриламида сопровождается характерными изменениями в содержании азота в продуктах деструкции, что позволяет высказать предположение об образовании полимерных звеньев с моно- и билактамными циклами.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Rothstein, J. Chem. Soc., 1949, 1968.
2. R. Adams, J. Johnson, B. Englund, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 5080, 1950.
3. E. Isaacs, H. Gudgeon, Брит. пат. 577, 771, 1946, пат. США 2, 461, 383, 1949; Chem. Abstrs **42**, 6581, 1948.
4. H. Hellmann, F. Lingens, K. Teichmann, Angew. Chem., **70**, 247, 1958; Chem. Ber., **91**, 2427, 1958.
5. H. Coover, J. Dickey пат. США 2592, 248, 1952; Chem. Abstrs, **47**, 4362, 1959.
6. С. С. Иванов, М. М. Котон, Высокомолек. соед. 3, 248, 1961.
7. G. Smets. Makromolek. Chem., **34**, 190, 1959.

POLYMERIZATION OF THE METHYL ESTER AND AMIDE
OF α -ACETYLAMINOACRYLIC ACID

S. S. Ivanov, L. B. Nadezhina, I. M. Stasenkova

S u m m a r y

The polymerization of methyl α -acetylaminoacrylate in block and in dimethylformamide solution in the presence of azobisisobutyronitrile and in aqueous solution in the presence of potassium persulfate has been described. α -Acetylaminoacrylamide was polymerized in aqueous solution in the presence of potassium persulfate and hydrogen peroxide. Some properties of the resultant polymers have been described. The polymerization and degradation kinetics have been investigated. It has been shown that methyl α -acetylaminoacrylate polymerizes many times faster than α -acetylaminoacrylamide in aqueous solutions in the presence of potassium persulfate. Suggestions have been made as to the direction of the degradation reaction.