

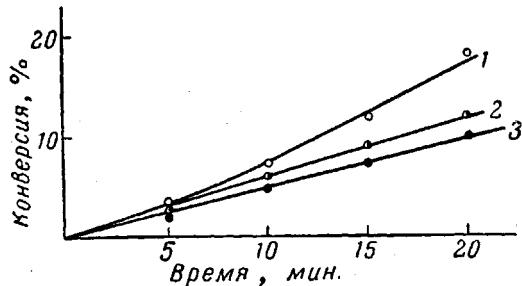
УДК 541.64+678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ N-ФЕНИЛАКРИЛАМИДОВ. VI

*Күн Дэ-чжэн, Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова,
М. М. Котон*

В продолжение наших работ [1—5] по синтезу и полимеризации N-фенилметакриламидов с различными заместителями в бензольном кольце нами были получены три не описанных в литературе N-фенилакриламида и изучена их полимеризационная способность, а также некоторые свойства полимеров.

N-Фенилакриламиды (*n*-карбэтоксифенилакриламид) (*n*-КЭФАА), *n*-карбаминофенилакриламид (*n*-КАФАА) и *n*-цианфенилакриламид (*n*-ЦФАА) получали ацилированием хлорангидридов акриловой кислоты соответствующих ароматических аминов в водной среде по описанной ранее методике [6]. С целью изучения влияния различных электрофильных заместителей (CN, COOC₂H₅, CONH₂) на процесс полимеризации синтезированных соединений сравнивали скорости их полимеризации в диметилформамиде (ДМФА) при концентрации раствора 0,5 моль/л в присутствии 0,3 мол. % перекиси бензоила (ПБ) при 70° дилатометрическим способом (см. рисунок).



Скорость полимеризации при 70°:

1 — *n*-ЦФАА; 2 — *n*-КЭФАА; 3 — *n*-КАФАА

По скорости полимеризации N-фенилакриламиды располагаются в следующий ряд: *n*-ЦФАА > *n*-КЭФАА > *n*-КАФАА, в соответствии с влиянием на поляризацию двойной связи винильной группы [7].

Для определения свойств полученных полимеров синтезированные мономеры полимеризовали в концентрированном растворе в ДМФА в присутствии 0,3 мол. % ПБ в качестве инициатора.

В табл. 1 приведены характеристические вязкости [η], измеренные в ДМФА, и температуры размягчения (T_g) по ИФП.

При сравнении полимеров замещенных N-фенилакриламидов с рядом аналогичных полиметакриламидов [2] видно, что последние обладают более высокими температурами размягчения (см. табл. 2). Это обусловлено,

очевидно, наличием метильной группы в α -положении, которая придает известную жесткость цепям полимера.

Известно [8], что N-замещенные акриламиды повышают T_g стирола при совместной полимеризации. Представляло интерес изучить поведение синтезированных соединений при сополимеризации с метилметакрилатом (ММА) и стиролом (СТ). *n*-КЭФАА и *n*-ЦФАА при нагревании с 0,3% ПБ сополимеризуются с MMA и СТ, образуя прозрачные стеклообразные полимеры; *n*-КАФАА не растворяется в MMA и СТ даже при нагревании. В полученных сополимерах определяли $[\eta]$ и T_g по ИФП (табл. 3). *n*-ЦФАА входит в сополимеры лишь в незначительной степени и почти не изменяет

Таблица 1
Свойства полимеров

Полимер	Конверсия, %	$[\eta]$	$T_g, ^\circ\text{C}$
Поли- <i>n</i> -ЦФАА	97,80	0,48	211
Поли- <i>n</i> -КЭФАА	90,32	0,57	156
Поли- <i>n</i> -КАФАА	97,00	0,57	214

T_g соответствующих гомополимеров. *n*-КЭФАА содержится в сополимерах в рассчитанном количестве и несколько повышает T_g полистирола.

Таблица 2
Сравнение T_g полимеров акрилового и метакрилового ряда

R	T_g по ИФП, $^\circ\text{C}$	
	R-NHCOCH=CH ₂	R-NHCOC(CH ₃)=CH ₂
	156	190
	211,5	250
	214	260

Таблица 3
Свойства сополимеров

Состав сополимера	Конверсия, %	$[\eta]$ в ДМФА	$T_g, ^\circ\text{C}$
10% <i>n</i> -КЭФАА + 90% MMA	91,51	1,03	124
10% <i>n</i> -КЭФАА + 90% СТ	93,69	1,36	118
5% <i>n</i> -ЦФАА + 95% MMA	89,04	0,69	125
5% <i>n</i> -ЦФАА + 95% СТ	93,29	0,50	98

Экспериментальная часть

N-Фенилакриламиды получали взаимодействием соответствующих ароматических аминов (этилового эфира, нитрила и амида *n*-амиnobензойной кислоты) с хлорангидридом акриловой кислоты в водной среде в присутствии диметиланилина по описанной ранее методике [6].

***n*-Карбоксифенилакриламид** кристаллизуется из водного спирта в виде бесцветных игл с т. пл. 115,5—116°, выход 32,0% от теоретич. Растворим в ацетоне, спирте, дихлорэтане, хлороформе, ДМФА и эфире на холоду; в бензо-же, хлорбензоле и воде — при нагревании.

Найдено, %: C 65,82; 65,82; H 5,84; 5,96; N 6,47; 6,55
 $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Вычислено, %: C 65,30; H 5,84; N 6,39.

***n*-Цианфенилакриламид** кристаллизуется из водного спирта в виде желтоватых игл с т. пл. 201—201,5°, выход 34,5% от теоретич. Растворим в ацетоне,

спирте и ДМФА на холodu и в дихлорэтане, хлороформе и хлорбензоле — при нагревании.

Найдено, %: С 71,49; 71,62; Н 4,70; 4,75; N 16,38; 16,39.
 $C_{10}H_8ON_2$. Вычислено, %: С 69,76; Н 4,66; N 16,26.

n-Карбаминофенилакриламид кристаллизуется из водного спирта в виде бесцветных пластинок с т. пл. 252—253°; выход 25,7% от теоретич. Растворяется в ацетоне и ДМФА и в спирте при нагревании.

Найдено, %: С 63,16; 63,24; Н 5,30; 5,34; N 14,73; 14,73.
 $C_{10}H_{10}ON_2$. Вычислено, %: С 63,10; Н 5,26; N 14,73.

Исходные вещества, необходимые для синтеза мономеров, были синтезированы по ранее опробованым методикам [2].

Сравнительное изучение скоростей полимеризации в ДМФА. Для наблюдения за скоростью полимеризации N-фенилакриламидов применяли дилатометрический метод исследования. В качестве дилатометра использовали стеклянную ампулу диаметром 5—6 мм, в которую помещали 0,3 мол.% ПБ и раствор мономера в ДМФА ($c = 0,5$ моль/л). Ампулы нагревали в ультратермостате при 70° до степени превращения ~15—20%. По окончании опыта ампулы охлаждали, вскрывали и содержимое выливали в осадитель, которым для всех трех полимеров являлся метanol. Полимеры отфильтровывали и высушивали до постоянного веса в вакууме. На основании полученных данных рассчитывали глубину превращения.

Полимеризация N-фенилакриламидов в концентрированном растворе в ДМФА. Мономеры полимеризовали в запаянных ампулах в присутствии 0,3 мол.% ПБ при ступенчатом подъеме температуры (через сутки) от 70, 80, 90, 100 до 120° в течение 96 час. Полученные полимеры очищали от следов мономера переосаждением из ДМФА в метанол, высушивали в вакууме до постоянного веса и рассчитывали глубину превращения. Определяли $[\eta]$ в ДМФА и T_g по ИФП. Полученные полимеры нерастворимы в обычных органических растворителях, за исключением ДМФА.

Сополимеризация N-фенилакриламидов с ММА и стиrolом. 10% *n*-КЭФАА нагревали с 90% ММА или 90% СТ в присутствии 0,3% ПБ при 70, 80, 90, 100 и 120° с выдержкой при каждой температуре по 12 час. В аналогичных условиях получали и сополимер 5% *n*-ЦФАА с 95% ММА и СТ. Полученные прозрачные стеклообразные сополимеры очищали от остатков мономеров двойным переосаждением из ацетона (для сополимеров с ММА) или из бензола (сополимеры со СТ) в метанол. Сополимеры высушивали в вакууме до постоянного веса и определяли растворимость, $[\eta]$ в ДМФА и T_g по ИФП. Сополимеры растворимы в бензоле, дихлорэтане, хлорбензоле и ДМФА; сополимеры *n*-КЭФАА растворимы в ацетоне.

Выводы

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы *n*-КЭФАА, *n*-ЦФАА и *n*-КАФАА.
2. Изучены скорости полимеризации этих мономеров и показано, что по скорости полимеризации они располагаются в ряд: *n*-ЦФАА > *n*-КЭФАА > *n*-КАФАА.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 IX 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 1, 248, 1959.
2. Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 2, 1207, 1960.
3. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Высокомолек. соед., 3, 244, 1961.
4. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Л. А. Овсянникова, Высокомолек. соед., 3, 582, 1961.
5. Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, сб. Карбопенные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 213.
6. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Ж. общ. химии, 28, 779, 1958.
7. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд. АН СССР, 1, стр. 83, 1953 г.
8. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N. J., 1952, p. 319.

POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED N-PHENYLACRYLAMIDES. VI.

Kun De-chzhen, G. M. Chetyrkina, T. A. Sokolova, M. M. Koton

S u m m a r y

Three substituted N-phenylacrylamides not reported heretofore in the literature, namely N-phenylacrylamides, *p*-carbethoxyphenylacrylamides (*p*-CEPAA), *p*—cyanophenylacrylamide (*p*-CPAA) and *p*-carbaminophenylacrylamide (*p*-CAPAA) have been synthesized and characterized. The monomers were prepared by acylation in H₂O of the corresponding aromatic amines by acryloyl chloride. The compounds were compared with respect to their rate of polymerization in dimethylformamide initiated by benzoyl peroxide. It has been shown that according to the polymerization rate the monomers form the following series: *p*-CPAA > *p*-CEPAA > *p*-CAFAA, in conformity with the effect of the substituent in the benzene ring on the polarization of the vinyl double bond. Polymers and copolymers of substituted N-phenylacrylamides with methylmethacrylate and styrene were prepared and their solubility and $[\eta]$ in dimethylformamide and T_p by the infrared method have been determined. It has been shown that T_p of substituted N-phenylmethacrylamides is higher than that of polymers of analogously substituted acrylamides.