

УДК 541.64+678.744

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА СПОСОБНОСТЬ  
К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

II. ЗАМЕЩЕННЫЕ АКРИЛАТЫ И МЕТАКАРИЛАТЫ

*A. И. Волкова, М. М. Котон*

До настоящего времени недостаточно изучено влияние химического строения замещенных акрилатов на процесс их полимеризации, несмотря на то, что знание этих закономерностей представляет теоретический и практический интерес. Ранее авторами [1] было показано, что введение атома хлора в алкильную группу непредельных сложных эфиров (виниловых, акриловых, метакриловых) замедляет процесс их полимеризации. С целью дальнейшего изучения влияния природы заместителей на способность к полимеризации метакрилатов синтезирован ряд мономеров, содержащих Cl, NO<sub>2</sub>, CN- и NH<sub>2</sub>-группы. Изучена способность к полимеризации в присутствии радикальных инициаторов следующих мономеров: этилметакрилата, β-аминоэтилметакрилата, β-цианэтаметакрилата, β-нитроэтилметакрилата, хлорметилметакрилата, β-хлорэтилметакрилата, γ-хлорпропилметакрилата, δ-хлорбутилметакрилата, и β-хлоратил-α-хлоракрилата.

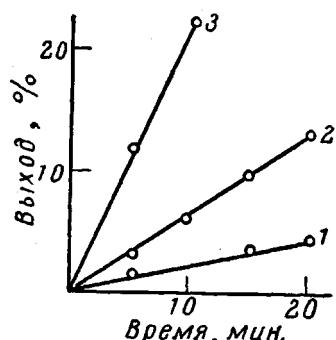
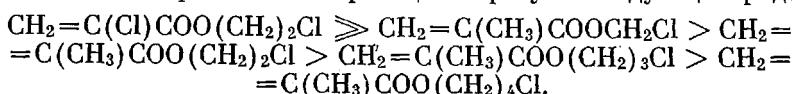


Рис. 1. Кинетика полимеризации β-нитроэтилметакрилата  
1 — при 70°; 2 — при 80°; 3 —  
при 90°

полярного заместителя замещенные β-этилметакрилаты по скорости полимеризации образуют следующий ряд (рис. 1 и рис. 2 а, б и в): NH<sub>2</sub> > H > CN > Cl > NO<sub>2</sub>.

Наиболее легко полимеризуется β-аминоэтилметакрилат, а наиболее трудно — β-нитроэтилметакрилат. Эти результаты подтверждаются вычисленными значениями энергии активации процесса полимеризации (см. таблицу).

На примере атома хлора показано влияние полярного заместителя на скорость полимеризации в зависимости от местоположения атома хлора в молекуле замещенного метакрилата. Все изученные хлорзамещенные метакрилаты по скорости полимеризации образуют следующий ряд:



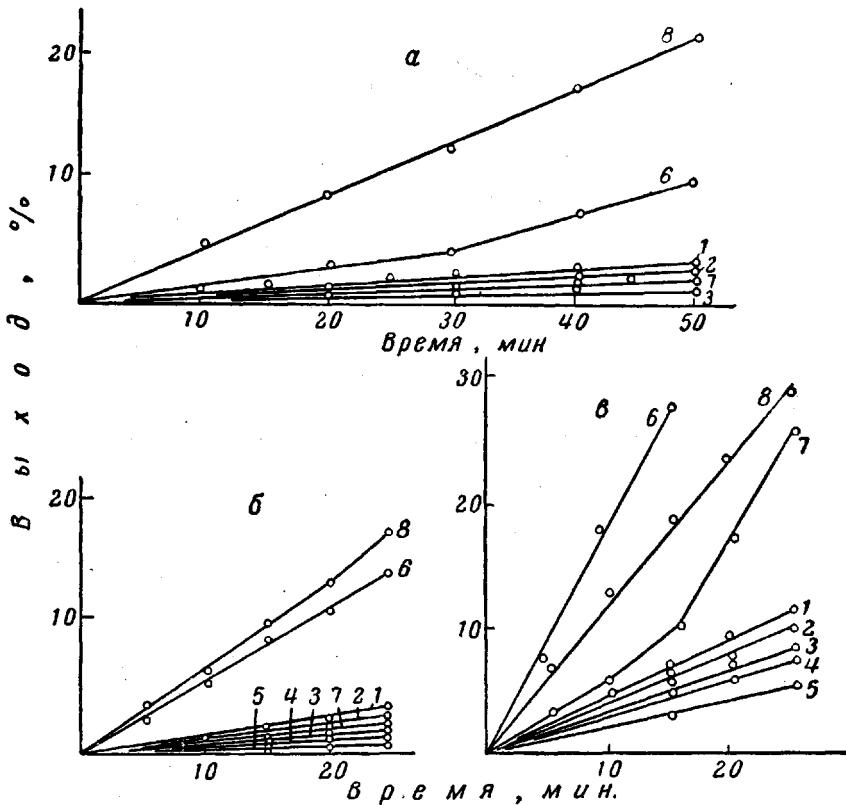


Рис. 2. Кинетика полимеризации замещенных метакрилатов: а — при  $60^{\circ}$ ;  
б — при  $70^{\circ}$ ; в — при  $80^{\circ}$

1 — этилметакрилат; 2 — хлорметилметакрилат; 3 —  $\beta$ -хлорэтилметакрилат; 4 —  $\gamma$ -хлорпропилметакрилат; 5 —  $\delta$ -хлорбутилметакрилат; 6 —  $\beta$ -хлорэтил- $\alpha$ -хлоракрилат; 7 —  $\beta$ -цианэтилметакрилат; 8 —  $\beta$ -аминоэтилметакрилат

Эти результаты показывают, что введение атома хлора в алкильную группу метакрилата замедляет, а введение атома хлора к  $\alpha$ -углеродному атому двойной связи значительно повышает скорость полимеризации вследствие изменения характера сопряжения атома хлора с двойной связью молекулы мономера.

Для указанных хлорсодержащих метакрилатов рассчитаны энергии активации процесса полимеризации (см. таблицу).

#### Энергии активации полимеризации замещенных метакрилатов

Мономер	$E$ , ккал/моль
Этилметакрилат	$22,8 \pm 1,6$
Хлорметилметакрилат	$25,8 \pm 0,8$
$\beta$ -Хлорэтилметакрилат	$26,8 \pm 1,6$
$\gamma$ -Хлорпропилметакрилат	$26,3 \pm 1,3$
$\delta$ -Хлорбутилметакрилат	$29,2 \pm 0,7$
$\beta$ -Цианэтилметакрилат	$25,7 \pm 1,8$
$\beta$ -Нитроэтилметакрилат	$33,0 \pm 0,8$
$\beta$ -Аминоэтилметакрилат	$12,2 \pm 0,5$
$\beta$ -Хлорэтил- $\alpha$ -хлоракрилат	$24,0 \pm 0,6$

## Экспериментальная часть\*

Хлорметилметакрилат синтезирован из хлорангидрида метакриловой кислоты и параформа в присутствии  $ZnCl_2$  [2]. Выход 34% от теоретич., т. кип. 57°/49 мм;  $d_4^{20}$  1,1313;  $n_D^{20}$  1,4452 (по литературным данным [2], т. кип. 63/65/2 мм,  $d_4^{20}$  1,1346). MR: найдено 31,61, вычислено 31,34.

Найдено, %: Cl 26,34.  $C_5H_7O_2Cl$ . Вычислено, %: Cl 26,37.

$\beta$ -Хлорэтил- $\alpha$ -хлоракрилат получен дегидрохлорированием  $\beta$ -хлорэтилового эфира  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионовой кислоты посредством ацетата натрия [3]. Выход 58% от теоретич., т. кип. 59°/3 мм;  $d_4^{20}$  1,3233;  $n_D^{20}$  1,4729 (по литературным данным [3], т. кип. 94—96°/20 мм;  $n_D^{20}$  1,4729). MR: найдено 31,15, вычислено 31,08.

Найдено, %: Cl 41,26.  $C_5O_2Cl_2$ . Вычислено, %: Cl 41,38.

$\beta$ -Цианоэтилметакрилат синтезирован из хлорангидрида метакриловой кислоты и этиленцианогидрина [4], т. кип. 111°/8 мм;  $d_4^{20}$  1,0593;  $n_D^{20}$  1,4473 (по литературным данным [4], т. кип. 95—97°/2 мм;  $d_4^{20}$  1,0498;  $n_D^{20}$  1,4454). MR: найдено 35,30, вычислено 35,48.

Найдено, %: N 9,84.  $C_5H_9O_2N$ . Вычислено, %: N 10,06.

$\beta$ -Нитроэтилметакрилат синтезирован из хлорангидрида метакриловой кислоты и нитроэтанола [5]. Выход 69% от теоретич., т. кип. 108°/7 мм;  $d_4^{20}$  1,1717;  $n_D^{20}$  1,4520 (по литературным данным [5], т. кип. 115°/10 мм;  $d_4^{25}$  1,158;  $d_5^{25}$  1,4519).

Найдено, %: N 8,62.  $C_6H_9O_4N$ . Вычислено, %: N 8,80.

$\beta$ -Аминоэтилметакрилат получен переэтерификацией метилметакрилата моноэтаноламином [6]. Выход 12% от теоретич., т. кип. 155°/4 мм;  $d_4^{20}$  1,0638;  $n_D^{20}$  1,4811; MR: найдено 34,47, вычислено 34,52 (по литературным данным  $n_D^{20}$  1,494; т. кип. 154—157°/3 мм).

Найдено, %: N 10,41.  $C_6H_{10}O_2N$ . Вычислено, %: N 10,84.

$\gamma$ -Хлорпропилметакрилат получен из хлорангидрида метакриловой кислоты и триметиленхлоргидрина [7]. Выход 46% от теоретич.; т. кип. 84°/8 мм;  $d_4^{20}$  1,0800;  $n_D^{20}$  1,4530. MR: найдено 40,63, вычислено 40,58.

Найдено, %: Cl 21,93.  $C_7H_{11}O_2Cl$ . Вычислено, %: Cl 21,81.

$\delta$ -Хлорбутилметакрилат получен из хлорангидрида метакриловой кислоты и тетраметиленхлоргидрина [7]. Выход 28% от теоретич., т. кип. 74°/3 мм;  $d_4^{20}$  1,0605;  $n_D^{20}$  1,4558. MR: найдено 45,24, вычислено 45,20.

Найдено, %: Cl 20,18.  $C_8H_{13}O_2Cl$ . Вычислено, %: Cl 20,08.

Изучение скорости полимеризации замещенных метакрилатов проводили дилатометрическим методом в условиях, описанных ранее [1]. В качестве инициатора полимеризации применяли перекись бензоила в количестве 0,1 вес.%, за исключением полимеризации  $\beta$ -нитроэтилметакрилата, когда вводили 0,5 вес.% перекиси бензоила. Синтезированные мономеры образуют полимеры и сополимеры в блоке и в растворе. Полученные полимеры растворимы в ацетоне, диоксане и диметилформамиде, за исключением полимера  $\beta$ -аминоэтилметакрилата, который нерастворим в органических растворителях. Полимер содержит пониженное количество азота (6,42—6,70% N), вместо рассчитанного на мономер (10,84% N). По-видимому, в процессе полимеризации  $\beta$ -аминоэтилметакрилата происходит вторичная реакция образования спиртного полимера в результате выделения аммиака из аминогруппы полимера и образования имидной связи.

Значения энергии активации процесса полимеризации замещенных метакрилатов рассчитаны по формуле  $k = k_0 e^{-E/RT}$  и приведены в таблице.

## Выводы

При введении полярных заместителей в молекулу замещенного метакрилата наблюдаются следующие закономерности. 1. Введение в  $\beta$ -положение в молекулу этилметакрилата  $NH_2$ -группы ускоряет, а  $CN^-$  и  $NO_2^-$ -группы и атома хлора замедляют процесс полимеризации этих мономеров. 2. Введение атома хлора в  $\alpha$ -положение к атому углерода двойной связи

\* При участии Н. И. Беляевой.

в молекуле  $\beta$ -хлорэтилакрилата повышает скорость полимеризации. 3. С удлинением хлорзамещенного алкильного радикала в метакрилатах скорость полимеризации этих мономеров уменьшается.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 III 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Волкова, М. М. Котон, М. И. Савицкая, Высокомолек. соед., 2, 802, 1960.
  2. А. Я. Якубович, В. В. Разумовский, З. И. Вострухина, С. М. Розенштейн, Ж. общ. химии, 28, 1930, 1958.
  3. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Э. Боднер, Л. М. Луценко, А. Конажевский, Изв. Высш. школы, Химия и химич. технология, 2, 589, 1959.
  4. А. Я. Якубович, В. В. Разумовский, С. М. Розенштейн, Ж. общей химии, 28, 2292, 1958.
  5. N. Marans, R. Zelinski, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2125, 1950.
  6. C. E. Rehberg and N. A. Fawcette, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3164, 1949.
  7. J. Rehberg, M. Dixon, W. Faucett, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5199, 1950.
- 

#### EFFECT OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF UNSATURATED ESTERS ON THEIR POLYMERIZATION CAPACITY

##### II. SUBSTITUTED ACRYLATES AND METHACRYLATES

*A. I. Volkova, M. M. Koton*

##### Summary

A number of chlorinated methacrylates (acrylates) as well as  $\beta$ -nitro-,  $\beta$ -cyano- and  $\beta$ -aminoethyl methacrylates have been synthesized and their ability to undergo block polymerization in the presence of benzoyl peroxide has been investigated dilatometrically. It has been shown that incorporation of an  $\text{NH}_2$  group into  $\beta$ -substituted ethyl-methacrylates accelerates the polymerization reaction, whereas  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{Cl}$  retard the reaction. The polymerization rate decreases also with increase in length of the chlorine substituted alkyl radical in methacrylates.