

УДК 66.095.26+678.744

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
*o*-, *m*- И *n*-ЗАМЕЩЕННЫХ N-ФЕНИЛАКРИЛАМИДОВ. V

*Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, В. Н. Никитин*

Ранее [1—3] нами было показано, что водородная связь влияет на способность мономеров к полимеризации. *o*-Замещенные N-фенилметакриламиды, в молекулах которых не обнаруживается межмолекулярного взаимодействия посредством водородных связей, полимеризуются значительно быстрее своих *m*- и *n*-изомеров, молекулы которых ассоциированы. *o*-Этоксифенилметакриламид полимеризуется также быстрее своих *m*- и *n*-изомеров [1, 2].

Представляло интерес выяснить имеется ли такая же закономерность у аналогичных замещенных N-фениламидов акрилового ряда. Для этой цели нами изучена способность к полимеризации синтезированных ранее [4] мономерных *o*-, *m*- и *n*-этоксифенилакриламидов (*o*-, *m*- и *n*-ЭФАА).

Эти мономеры исследовались также методом ИК-спектроскопии в кристаллическом состоянии, в расплаве и в растворе в  $\text{CCl}_4$ . При сравнении скорости полимеризации *o*-, *m*- и *n*-ЭФАА в массе, при нагревании их при  $120^\circ$  в отсутствие инициатора в атмосфере азота, оказалось, что *m*- и *n*-ЭФАА полимеризуются весьма медленно, в то время как их *o*-изомер превращается в полимер значительно быстрее (таблица).

Скорость полимеризации *o*-, *m*- и *n*-ЭФАА

Мономер	Продолжительность нагревания	Конверсия, %	Возвращено мономера, %
<i>n</i> -ЭФАА	5 час.	4	91,9
<i>m</i> -ЭФАА	5 »	10,9	88,1
<i>o</i> -ЭФАА	2 » 20 мин.	57,8	41,6

Изучение полос поглощения в ИК-спектрах этих мономеров показало, что в кристаллическом состоянии всех трех изомерных ЭФАА группы NH включены в межмолекулярную водородную связь, образованную амидным водородом одной молекулы и карбонильной группой другой молекулы:  $-\text{CO}\cdots\text{NH}-\text{CO}-$ . Так, в кристаллическом состоянии *o*-, *m*- и *n*-ЭФАА наблюдаются при 3294, 3260 и  $3284 \text{ см}^{-1}$  соответственно полосы поглощения, характеризующие NH-группы, включенные в водородную связь. При растворении этих мономеров в  $\text{CCl}_4$ , во всех случаях появляется острая полоса поглощения при  $3412 \text{ см}^{-1}$ , вызванная колебаниями свободных NH-групп. В расплаве *o*-ЭФАА также наблюдается острая полоса поглощения свободных NH-групп при  $3432 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1), т. е. при плавлении *o*-ЭФАА появляются не ассоциированные водородной связью молекулы.

Иная картина наблюдается в ИК-спектрах *m*- и *n*-изомеров, где в расплаве практически все молекулы ассоциированы водородной связью и свободных NH-групп нет.

Таким образом, нами показано, что в ряду изомерных ЭФАА при их полимеризации в массе наблюдается картина, аналогичная наблюдавшейся нами в ряду *o*-, *m*- и *n*-этоксифенилметакриламидов [1, 2]. *o*-ЭФАА, молекулы которого в расплаве не связаны водородными связями, полимеризуется в массе значительно быстрее своих *m*- и *n*-изомеров, молекулы которых в этих условиях ассоциированы.

Если в исследованных соединениях атом водорода при азоте заместить, например, метильной группой, то все три мономера лишаются способности образовывать водородные связи, вследствие чего должно измениться поведение этих веществ в процессе полимеризации. Чтобы проверить это предположение и окончательно доказать, что при полимеризации монозамещенных амидов акриловой кислоты играют роль межмолекулярные водородные связи, нами были проведены опыты по сравнению скорости полимеризации *N*-метил-*N*-(*o*, *m*- и *n*-этоксифенил)акриламидов (*o*-, *m*- и *n*-МЭФАА), синтезированных ранее [4].

Опыты показали, что при нагревании этих мономеров при 80° с 0,42 мол. % перекиси бензоила в атмосфере азота они располагаются по скорости полимеризации в следующий ряд: *n*-МЭФАА > *o*-МЭФАА > *m*-МЭФАА, причем *n*-МЭФАА полимеризуется заметно быстрее своих двух изомеров (рис. 2).

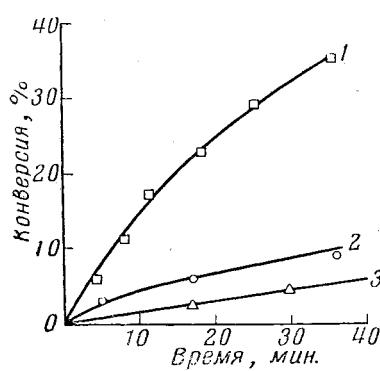


Рис. 2. Скорость полимеризации при 80°:

1 — *n*-МЭФАА; 2 — *o*-МЭФАА;  
3 — *m*-МЭФАА

Несмотря на то что дизамещенные метакриламиды — *N*-метил-*o*-, *m*- и *n*-этоксифенилметакриламиды, как показано нами ранее [5], вообще не полимеризуются в массе по свободно-радикальному механизму. По-видимому, при полимеризации дизамещенных при азоте *N*-метил-*N*-(этоксифенил)акриламидов известную роль играют также стереохимические факторы.

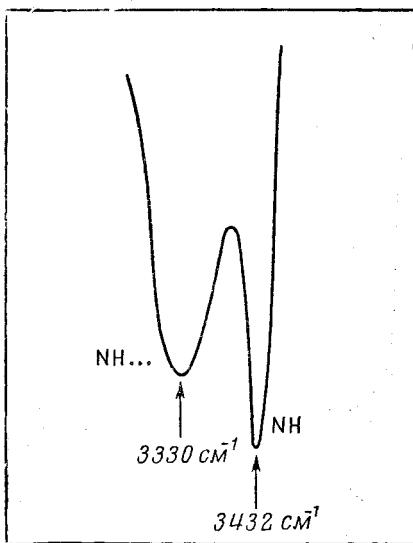


Рис. 1. ИК-спектр *o*-ЭФАА в расплаве

## Экспериментальная часть

Наблюдения за скоростью полимеризации *o*-, *m*- и *n*-ЭФФА и *o*-, *m*- и *n*-МЭФАА проводили дилатометрическим методом, описанным ранее [2, 3]. *o*-, *m*- и *n*-ЭФАА полимеризовали без инициатора, нагреванием при 120° в атмосфере азота; *o*-, *m*- и *n*-МЭФА — при 80° в присутствии 0,42 мол.% перекиси бензоила, в атмосфере азота. По окончании опыта ампулы охлаждали. В случае ЭФАА, ввиду нерастворимости полимеров, мономеры экстрагировали ацетоном. Поли-*o*-МЭФАА растворялись в спирте и осаждали выливанием раствора в эфир. Полимеры *m*- и *n*-МЭФАА осаждали эфиrom из ацетонового раствора. Выделенные полимеры сушили до постоянного веса.

ИК-спектры снимали на приборе ИКС-14.

## Выводы

1. Показано, что по способности к полимеризации изомеры этоксифенилакриламида (ЭФАА) располагаются в следующий ряд: *o*-ЭФАА > > *m*-ЭФАА > *n*-ЭФАА. Относительно большая скорость полимеризации *o*-ЭФАА связана с присутствием неассоциированных водородной связью мономерных молекул.

2. N-Метил-N-(*o*-, *m*- и *n*-этоксифенил)акриламиды (МЭФАА), лишенные способности к образованию водородных связей между молекулами, располагаются по скорости полимеризации в ряд: *n*-МЭФАА > > *o*-МЭФАА > *m*-МЭФАА.

3. Изменение порядка расположения мономеров по скорости полимеризации в ряду *o*-, *m*- и *n*-МЭФАА, по сравнению с рядом *o*-, *m*- и *n*-ЭФАА, указывает на то, что различие в скорости полимеризации изомерных ЭФАА действительно зависит от наличия или отсутствия водородных связей между молекулами этих мономеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VIII 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 511.
2. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1822.
3. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. В. Никитин, Высокомолек. соед., 1, 506, 1599, 1959.
4. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1653.
5. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Высокомолек. соед., 3, 244, 1961.

## HYDROGEN BONDING AND THE POLYMERIZABILITY OF *o*-, *m*- AND *p*-SUBSTITUTED N-PHENYLACRYLAMIDES. V

S. A. Tokolova, L. A. Ovsyannikova, V. N. Nikitin

### Summary

It was shown earlier that *m*- and *p*-substituted N-methacrylamides, capable of association, polymerize slower than the *o*-isomers that do not form intermolecular hydrogen bonds. In the present work it has been shown that the bulk polymerization of *o*-, *m*- and *p*-ethoxyphenylacrylamides (EPAA) is similar to that of the analogous monomers of the methacrylic series. The presence or absence of intermolecular hydrogen bonding was determined by the IR spectra. *o*-EPAA which displays a free NH group in the melt polymerizes much faster in bulk than the associated isomers. In the series of N-methyl-N-(*o*-, *m*- and *p*-ethoxyphenyl)acrylamides (MEPAA) incapable of hydrogen bonding, a change occurs in the order of the monomers with respect to the polymerization rate, *p*-MEPAA polymerizing faster than the *o*- and *m*-isomers. The change in polymerization rate of the MEPAA monomers confirms the dependence of the rate of polymerization upon the presence or absence of molecular interaction by means of hydrogen bonds.