

УДК 66.095.26+678.744

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛОЛМЕТАКРИЛАМИДОВ*И. А. Арбузова, И. К. Мосгевич*

В настоящем сообщении описывается синтез, полимеризация и свойства полимеров сложных эфиров метилолметакриламида.

Сложные эфиры метилолметакриламида изучены недостаточно. Между тем они могут представить интерес в качестве новых мономеров, содержащих паряду с реакционноспособной двойной связью сложноэфирную метилоламидную группировку, способную к химическим превращениям.

Ранее были описаны синтез и некоторые свойства мономеров и полимеров производных метилоламидов. Среди них указаны симметричные

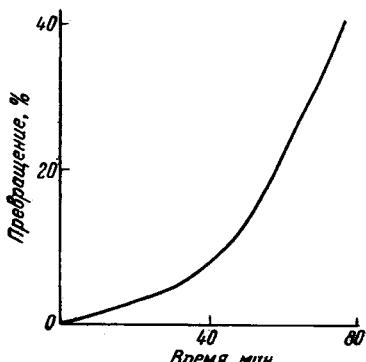


Рис. 1

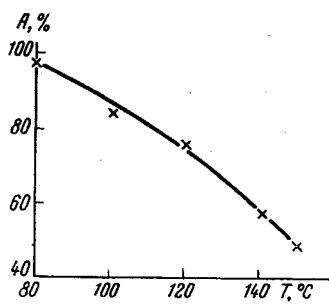


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения уксусного эфира ММАА от времени. 0,2% перекиси бензоила, 45°

Рис. 2. Влияние температуры на стабильность кислотных групп в полимере масляного эфира ММАА. Продолжительность нагревания 24 час.

A — содержание кислотных групп в полимере

непредельные метилен N,N-бис-амиды [1], а также смешанные производные [2], основание Манниха, простые эфиры метилоламидов. Имеются также указания на синтез полимеров сложных эфиров метилоламидов и смешанных N,N-бис-амидов [3].

Согласно данным Мюллера и сотрудников основным отличием полимеров, содержащих замещенные метилоламидные группы, по сравнению с полиметилолакриламидами является то, что замещение метилольной группы приводит к ее стабилизации, вследствие чего начало реакции спироизомеризации, характерной для метилоламидных соединений, замедляется. Это

дает возможность легко получать линейные полимеры, стабильные при хранении в обычных условиях. Линейные полимеры могут быть переведены в трехмерное состояние нагреванием или изменением pH среды.

Среди замещенных производных метилоламидов сложные эфиры занимают особое место, так как при их термообработке могут выделяться кислоты, что должно приводить не к замедлению, а к ускорению реакции конденсации.

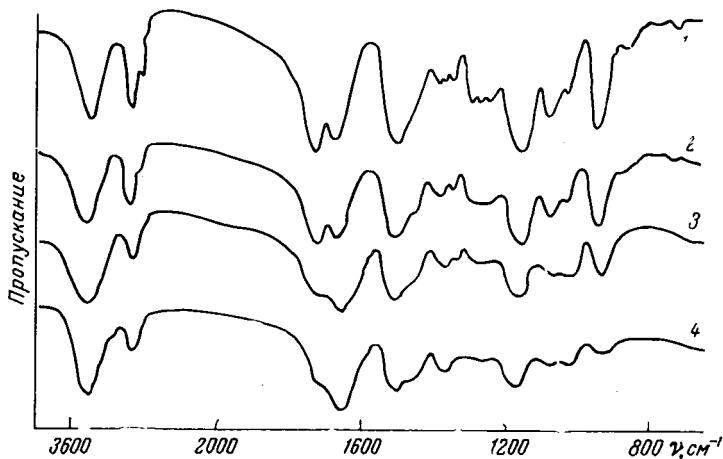


Рис. 3. ИК-спектры полимера масляного эфира ММАА:
1 — исходный полимер; 2, 3, 4 — прогретые при 100, 140, 150° соответственно

Нами были синтезированы уксусный, масляный и бензойный эфиры метилолметакриламида (ММАА). Все эти мономеры легко полимеризовались в присутствии инициаторов радикального типа. Кинетическая кривая полимеризации уксусного эфира ММАА имела в начальной стадии полимеризации линейный характер (до $\sim 5\%$ -ной конверсии) (рис. 1). Далее наблюдалась фаза самоускорения, заканчивающаяся при достижении $\sim 20\%$ -ной конверсии. Полимер, полученный в этих условиях, нерастворим в органических растворителях.

Полимеризация масляного эфира ММАА при 50—70° приводила к образованию полимера, растворимого в ацетоне, метилэтилкетоне, диоксане, бензоле и имеющего характеристическую вязкость в метилэтилкетоне $\sim 0,2$. Понижение температуры полимеризации до комнатной дает возможность получить полимеры с более высокими характеристическими вязкостями ($\sim 0,9$ в метилэтилкетоне). Элементарный состав полимера и омыление его щелочным раствором показали полное соответствие составу мономера. Однако при хранении на воздухе и особенно при повышенной температуре полимер переходит в трехмерное состояние.

На рис. 2 приведены данные об изменении содержания кислотных групп в полимере при нагревании. Ту же самую закономерность можно было проследить на ИК-спектрах полимера по соотношению полос поглощения карбонильных групп при NH — (1680 см^{-1}) и в ациальном остатке (1720 см^{-1}).

Из рис. 3 видно, что с повышением температуры количество карбонильных групп ацильного остатка быстро убывает по сравнению с количеством карбонильных групп при NH-группе. По мере отщепления кислотных групп полимер переходил из растворимого в нерастворимое состояние.

Нами были также получены сополимеры сложных эфиров ММАА с метилметакрилатом и изучены некоторые их свойства. Константы сополимеризации, определенные для пары масляный эфир ММАА — метил-

метакрилат, имеют значения 0,50 и 1,65 соответственно и показывают высокую активность сложных эфиров в реакции сополимеризации. Сополимеры метилметакрилата и сложных эфиров ММАА имеют высокие значения характеристических вязкостей в диоксане ($\sim 2,0$), растворимы в ацетоне, бензole, метилэтилкетоне, диоксане.

Экспериментальная часть

Уксусный эфир ММАА синтезировали по методу, описанному Мюллером и др. [3], взаимодействием метакриламида с паравормальдегидом в толуоле при 50—55° с последующим добавлением к реакционной смеси, охлажденной до 40°, уксусного ангидрида. Выход чистого продукта с т. кип. 88—89°/2,5·10⁻² мм составлял 60% от теоретич.

Найдено, %: С 53,64; Н 7,31; N 9,01; MR_D 39,62.
C₇H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 53,49; Н 7,05; N 8,91, MR_D 39,32.

Найдено, %: Br 50,41.
C₇H₁₁O₃NBr₂. Вычислено, %: Br 50,34.

Синтез масляного эфира ММАА осуществляли взаимодействием 1 моля метакриламида с 1 молем паравормальдегида, 1,2 г метилата натрия и 0,5 г фентиазина в 200 мл толуола при 50—55°, через 20—30 мин. реакция метилолирования заканчивалась, температуру бани понижали до 40° и по каплям приливали 170 г масляного ангидрида. После трехчасового нагревания смеси при 100—110° в вакууме отгоняли толуол и избыток масляного ангидрида, а остаток перегоняли. Выход масляного эфира метилолметакриламида с т. кип. 91—92°/4·10⁻² мм, d₄²⁰ 1,0536, n_D²⁰ 1,4643 составлял 50—60% от теоретич.

Найдено, %: С 58,38; Н 8,24; N 7,77; MR_D 48,51.
C₉H₁₅NO₃. Вычислено, %: С 58,36; Н 8,16; N 7,59; MR_D 48,56.

Найдено, %: Br 46,32.
C₉H₁₅NO₃Br₂. Вычислено, %: Br 46,19.

Бензойный эфир ММАА получали по методу Файера и Линча [4] взаимодействием метилолметакриламида с хлористым бензоилом в пиридине. Выход чистого эфира с т. пл. 87° ~80% от теоретич.

Найдено, %: С 66,30; Н 6,11.
C₁₂H₁₃O₃N. Вычислено, %: С 66,13; Н 5,97.

Полимеризация сложных эфиров ММАА. 1) 11 г масляного эфира ММАА, 55 г сухого бензола, 0,022 г перекиси бензоила нагревали в трехгорной колбе в токе аргона при 70° при перемешивании. Через 8 час. вязкий раствор выливали в эфир. Полимер переосаждали дважды из ацетонового раствора в эфир. Выход составлял 35%; содержание кислотных групп 99,65%; характеристическая вязкость в метилэтилкетоне 0,16; 2) 3,35 г масляного эфира ММАА, 16,75 г диоксана, 0,0067 г циклогексилового эфира перугольной кислоты (ЦПК) запаивали в ампуле, в которой воздух был вытеснен аргоном, и полимеризовали при 20° до появления заметной вязкости. Выход полимера, дважды переосажденного из диоксана в серный эфир, составлял 13,7%; характеристическая вязкость в диоксане 0,84.

Полимеризация бензойного эфира ММАА в атмосфере аргона осуществлялась в растворе в диоксане в запаянной ампуле при соотношении растворителя: мономер, равном 5 : 1, в присутствии 0,2% ЦПК. 2,26 г бензойного эфира ММАА, 11 г диоксана, 0,0045 г ЦПК выдерживали при 20° до появления значительной вязкости. Характеристическая вязкость полимера в диоксане составляла 1,64.

Сополимеризацию сложных эфиров ММАА с метилметакрилатом проводили в растворе в диоксане при соотношении смеси мономеров: растворитель, равном 1 : 5. Метилметакрилат и бензойный эфир ММАА, взятые в соотношении 85 : 15, 0,2% ЦПК и диоксан помещали в ампулу, из которой вытесняли воздух аргоном и запаивали. Ампулу выдерживали при комнатной температуре до появления заметной вязкости. Сополимер очищали, двукратным переосаждением из диоксанового раствора в серный эфир. Выход составлял 17,7%, характеристическая вязкость в диоксане 1,83.

Сополимеризацию уксусного эфира ММАА с метилметакрилатом проводили в растворе в диоксане при соотношении смеси мономеров: растворитель, равном 1 : 4 (соотношение уксусный эфир ММАА: метилметакрилат составляло 15 : 85), в присутствии 0,2% ЦПК. Выход сополимера, дважды переосажденного из диоксана в серный эфир, составлял 15,8%, характеристическая вязкость в диоксане 2,23.

Определение стабильности сложноэфирных групп масляного эфира ММА проводили нагреванием полимера при 80—150°. Прогретый образец промывали ацетоном от выделившейся масляной кислоты, сушили до постоянного веса и определяли содержание оставшихся в нем кислотных остатков нагреванием в 50 мл раствора 0,1 н. едкого натра с последующим обратным титрованием.

Определение констант сополимеризации метилметакрилата (M_1) и масляного эфира ММАЛ (M_2) было проведено по методу Майо и Льюиса [5], с применением дифференциального уравнения. Сополимеризацию осуществляли в гомогенном растворе при 70° до конверсии 3—6%. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением из ацетонового раствора в серный эфир. Состав сополимера определяли по содержанию азота. Получены следующие константы: $r_1 = 1,65 \pm 0,13$, $r_2 = -0,50 \pm 0,07$.

Выводы

1. Синтезированы полимеры и сополимеры сложных эфиров метилолметакриламида и изучены некоторые их свойства.
2. При хранении или нагревании полимеры легко отщепляют кислотные группы и переходят в трехмерное состояние.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, И. К. Мозевич, Ж. общ. химии, 31, 3023, 1961.
2. И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский, А. Л. Лис, А. Г. Елисеева, Ж. общ. химии, 29, 3943, 1959.
3. E. Müller, K. Dinges, W. Graulich, Makromolek. Chem., 57, 2751, 1962.
4. H. Feuer, U. Lynch, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5027, 1953.
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1574, 1944.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF METHYLOL METHACRYLAMIDE ESTERS

I. A. Arbuzova, I. K. Mosevich

Summary

By methacrylamide interaction with paraformaldehyde with following reaction of methylolmethacrylamide with anhydrides or acid chlorides it were synthesized esters of methylolmethacrylamide and acetic, butyric and benzoic acids and it was studied their polymerization and copolymerization. Polymerization of butyrate in presence of cyclohexylpercarbonate resulted in linear polymer with intrinsic viscosity 0,9 (in methylethylketone). At storing in the air or at elevated temperature polymer is transferred into three dimensional state. Unsaturated esters of methylolmethacrylamide copolymerize with methylmethacrylate forming linear soluble in organic solvents polymers. Copolymerization constants for monomer pair methylmethacrylate-butyrate are 1,65 and 0,50 that indicates high activity of the ester of methylolmethacrylamide in copolymerization.