

УДК 541.64:678.744

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ МЕТИЛОЛАМИДОВ И ИХ ПОЛИМЕРЫ

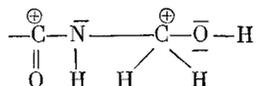
Л. М. Новичкова, А. Г. Ковальская, Е. Н. Ростовский

Настоящее сообщение посвящено изучению синтеза и свойств эфирных метилолакриламидных производных общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2-\text{O}-\text{R}$.

Ранее были описаны некоторые из таких эфирометиленимидных метакриловых [1] и акриловых [2] производных.

Мы синтезировали несколько эфиров взаимодействием метилолакриламида со спиртами, предполагая установить влияние этерификации на изменение реакционной способности метилоламидной группы. В прежних работах [3] были изучены свойства и химические превращения метилоламидов, показана их высокая активность и малая химическая стойкость при действии кислых и щелочных агентов, а также в нейтральной среде в случае повышения температуры.

Для структуры метилоламидной группы характерно наличие нескольких чередующихся реакционных центров



В случае отклонения рН среды от нейтральной происходит, как мы полагаем, смещение нуклеофильной или электрофильной атаки вдоль отмеченной цепи атомов. Введение в данную систему алкильной группы, т. е. наличие дополнительного $+I$ эффекта, могло существенно отразиться на свойствах производных метилоламидов. Однако до сих пор отсутствовали данные, которые подтверждали значение такого изменения химического строения молекулы.

При постановке этого исследования мы предполагали, что экранирование метилоламидной группы, вследствие замещения гидроксила на алкокси- и арилокси группы, приведет к увеличению стабильности по сравнению с незамещенным метилолакриламидом и к пластифицированию образующихся из этих мономеров полимерных цепей.

Нами были получены простые эфиры метилового, амилового и 4-метоксибензилового спиртов метилолакриламида и их полимеры, свойства которых были сопоставлены со свойствами незамещенного полиметилолакриламида. Синтез проводили в присутствии кислых [1, 2] или щелочных [1, 4] катализаторов. Полимеризация была осуществлена при 20° в растворе в амиловом спирте, иницирующей системой служила система перекись бензоила — диметиланилин; характеристическая вязкость образующихся полимеров ($[\eta]$) составляла 0,6—0,7. Для сопоставления свойств полиметилолакриламида и полимера амилового эфира метилолакриламида мы проводили изучение их стабильности при нагревании (120° , в токе инертного газа). Результаты опытов приведены на рис. 1. Продукты реакции со-

Из приведенных на рис. 2 данных можно сделать заключение о понижении у эфирных производных температуры стеклования. Кроме того, видно, что параллельное оси абсцисс плато, характерное для сшитой структуры, появлялось в случае полиэфира при значительно более высокой температуре.

Аналогичное влияние алкоксильной группы на понижение температуры стеклования было установлено нами в ряду сополимеров стирола с метилолакриламидом и различными алкоксиметиллолимидными производными (таблица).

Влияние величины алкильной группы на температуру стеклования (T_c) сополимеров стирола с метилолакриламидом и имидоэфирами

Сономер	Содержание в сополимере		
	N, %	сомономера, мол. %	T_c , °C
Метилолакриламид	6,45	47,0	113,0
Этилимидоэфир	5,53	45,6	111,0
Пропилимидоэфир	5,19	49,5	72,0
Амиллимидоэфир	4,76	48,8	65,5

Из таблицы видно, что с увеличением алкильной группы нормальной строения от C_2 до C_5 температура стеклования акрилимидоэфиров со стиролом закономерно понижалась.

Экспериментальная часть

н-Амиловый эфир метилолакриламида получали в присутствии кислого катализатора [1, 2]. 48 г метилолакриламида растворяли в 84,5 г амилового спирта (мольное отношение 1:2), который предварительно насыщали хлористым водородом. Реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение часа при 70°. После охлаждения раствор пропускали через ионообменную смолу ЭДС-10 для поглощения ионов хлора. Полученную смесь промывали водой и сушили хлористым кальцием. Ректификацию эфира проводили в присутствии ингибиторов при остаточном давлении 0,4 мм, отбирали фракцию с температурой кипения 122–123°. Выход 50–55% от теоретич.

Найдено, %: С 64,0; Н 10,12; N 9,3
 $C_9H_{11}O_2N$. Вычислено, %: С 63,2; Н 9,94; N 8,5

Синтез был также осуществлен в присутствии щелочных катализаторов [5]. 40 г метилолакриламида растворяли в 126,7 г амилового спирта (мольное отношение 1:3) и добавляли 40 г свежепрокаленного поташа. Реакционную смесь перемешивали при 70° в течение 6 час. Охлажденный раствор отфильтровывали и пропускали через ионообменную смолу марки КУ-2 для отделения ионов калия. Дальнейшую обработку проводили как описано выше. Выход мономера ~ 30% от теоретич.

4-Метоксибензиловый эфир метилолакриламида. В 150 мл дихлорэтана, подкисленного серной кислотой, растворяли 7,5 г метилолакриламида и 9,95 г 4-метоксибензилового спирта (эквимолярное отношение), и реакционную смесь нагревали при 70° в течение часа. Из охлажденного до -8° раствора выпадали кристаллы. Выход ~ 30% от теоретич. После перекристаллизации из горячей воды эфир имел т. пл. 52–53°.

Найдено, %: С 65,75; Н 6,79; N 6,33; CH_3O 14,23 (по Цейзелю)
 $C_{11}H_{12}O_3N$. Вычислено, %: С 65,47; Н 6,86; N 6,79; CH_3O 14,02

ИК-спектр подтвердил строение полученного 4-метоксибензилового эфира; образец имел полосы поглощения в областях, характерных для групп $C=C$, $C=O$ и $C-O-C$ и замещенного бензольного кольца.

N-Метилолакриламид получали в условиях, близких к ранее описанным [6]. Полученный продукт перекристаллизовывали из этилацетата; т. пл. чистого мономера 73–74°.

Найдено, %: N 13,80
 $C_4H_7O_2N$. Вычислено, %: N 13,85

Полимеризация и сополимеризация **N**-метилолакриламида и его эфирных производных. Полимер метилолакриламида получали полимеризацией его в осадителях (алифатические спирты). Концентрация мономера со-

ставляла $1,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, иницирующая система: перекись бензоила — диметиланилин ($2,2 \cdot 10^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно). Полимеризацию, сопровождающуюся выпадением полимера, проводили при 20° . Выход полимера 80—85%, $[\eta] = 0,7$.

Аналогично были получены полимеры других акрилимидоэфиров и их сополимеры, для синтеза которых была применена также реакция этерификации полиметилоакриламидных производных. Состав сополимеров устанавливали по содержанию азота и анализом на функциональные группы (метилоламидные и алкоксильные).

Изучение стабильности полимеров. Навески тонкоизмельченного порошка полимера ($\sim 1 \text{ г}$) помещали в термостатируемый при 120° сосуд и пропускали медленный ток аргона ($0,5 \text{ л/час}$).

Количество выделившейся из полиметилоакриламида воды определяли по объему водорода, образовавшегося при прохождении паро-газовой смеси через слой гидроксида кальция.

Продукты разложения амидоэфира имидоакрилового производного конденсировали в охлаждаемом до -70° приемнике и подвергали химическому и ИК-спектральному анализу.

Определение термомеханических кривых проводили на приборе ИВС [7]. Полимеры предварительно таблетировали при $100\text{--}110^\circ$.

Выводы

Синтезировано несколько мономерных эфирных производных метилоакриламида общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{—O—R}$; имидоэфиры амидоэфира и 4-метоксибензилового спиртов ранее не были описаны. Получены линейные полимеры имидоэфиров и их сополимеры. Показано, что введение алкокси- и арилокси-групп приводит к некоторому повышению термостабильности полимерных продуктов по сравнению с незамещенными метилоламидными соединениями, а также вызывает эффект «внутренней пластификации».

При нагревании полиимидоэфиров было обнаружено выделение простых эфиров R—O—R и спиртов R—OH . Образование этих веществ позволяет предположить протекание реакций, приводящих к эфирным и далее к метиленовым мостикам, а также наличие другого механизма процесса, связанного с отщеплением водородного атома от имидной группы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Müller, K. Dinges, W. Graulich, Makromolek. Chem., 57, 27, 1962.
2. R. Dowbenko, R. Christenson, A. Salem, J. Organ. Chem., 28, 3458, 1963.
3. И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, июнь 1960 г., секция II, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 1586.
4. P. Mehta, R. Mehta, Text. Res. J., 33, 874, 1963.
5. К. Марвел, Введение в органическую химию полимеров, Изд. иностр. лит., 1941, стр. 46.
6. H. Kamagawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 62, 1117, 1959.
7. С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.

ESTERS OF METHYLOLAMIDES AND THEIR POLYMERS

L. M. Novichkova, A. G. Koval'skaya, E. N. Rostovskii

Summary

Some ethers of methylol acrylamide of general formula $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OR}$ have been synthesized the imidoethers of amide and 4-methoxybenzyl alcohols being not described. Linear imidoethers polymers ($[\eta] = 0,6\text{--}0,7$) and copolymers have been synthesized. The introduction of alcoxy — and aryloxygroups brings certain increase of the polymers thermostability comparing to unsubstituted methylolamide compounds and also causes internal plastification. At polyamidoethers ethers and alcohols are evolved. Their formation enables to propose reactions resulting in ether and methylene bridges and also other mechanism related to hydrogen abstraction from imide group. Polymer of ether derivative has lower glass temperature than polymethylolacrylamide the crosslinked structure is developed at higher temperature.