

УДК 542.91+542.952.6+547.538.141

## ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXII. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АМИДОВ  
2-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. ПОГОСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 IX 1970

Синтезирован ряд алифатических и ароматических амидов 2-винилбензойной кислоты. Проведена полимеризация синтезированных мономеров в массе и растворах в присутствии динитрила азонзомасляной кислоты и определены температуры стеклования и характеристические вязкости полученных полимеров. По мере увеличения длины цепи алкильной группы N-монозамещенных амидов 2-винилбензойной кислоты их способность к полимеризации повышается. Такое же явление наблюдается и у дизамещенных амидов указанной кислоты. С увеличением длины алкильного остатка наблюдается понижение температуры стеклования полимерных амидов.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылки 6.

Ранее нами описаны синтез и полимеризация 2-винилбензойной кислоты и некоторых ее производных [1—3]. В продолжение этих работ представлялось интересным изучить влияние различных алифатических и ароматических амидных группировок на процесс полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты и свойства получаемых полимеров. В настоящей работе описаны синтез и полимеризация ряда амидных производных 2-винилбензойной кислоты; синтез последних осуществлен по ранее описанной методике из хлорангидрида 2-винилбензойной кислоты. Все полученные соединения, кроме диметил-, диэтил- и дибутиламидов, являются кристаллическими веществами, физико-химические свойства которых приведены в таблице 1.

Полимеризацию синтезированных мономеров проводили в массе, в толуоле и диметилформамиде в присутствии 0,5 мол. % динитрила азонзомасляной кислоты (ДАК) при 80°. Выход (%), температура стеклования ( $T_g$ ) и характеристическая вязкость ( $[\eta]$ ) полученных полимеров приведены в таблице 2. Очищенные образцы полимеров представляют собой белые порошки, растворимые в диметилформамиде, диоксане, толуоле и не растворимые в эфире, петролейном эфире и низших спиртах.

Нами исследована зависимость выхода полимеров от продолжительности процесса при выбранных стандартных условиях: концентрация мономера в диметилформамиде или толуоле 1 моль/л, концентрация ДАК  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и температура полимеризации 80°. Кинетические измере-



Таблица 1

| R                                                                 | Выход, % | Т. кип.,<br>°C/мм<br>или т. пл.,<br>°C | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Молекулярная<br>формула                         | M <sub>R</sub> D |           | Анализ  |           |         |           |
|-------------------------------------------------------------------|----------|----------------------------------------|------------|------------|-------------------------------------------------|------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
|                                                                   |          |                                        |            |            |                                                 | найдено          | вычислено | С       |           | Н       |           |
|                                                                   |          |                                        |            |            |                                                 |                  |           | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| NH <sub>2</sub>                                                   | 81,2     | 153—154                                | —          | —          | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO                | —                | —         | 73,20   | 73,45     | 6,30    | 6,16      |
| NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                   | 77,6     | 123—124                                | —          | —          | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO              | —                | —         | 74,71   | 74,50     | 7,03    | 6,87      |
| N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                    | 76,1     | 109—111/1                              | 1,5635     | 1,0587     | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO              | 53,77            | 52,75     | 75,21   | 75,40     | 7,52    | 7,47      |
| NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                   | 80,1     | 74—75                                  | —          | —          | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO              | —                | —         | 75,23   | 75,40     | 7,23    | 7,47      |
| N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>                    | 76,6     | 120—121/1                              | 1,5457     | 1,0361     | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO              | 62,09            | 62,12     | 76,62   | 76,82     | 8,53    | 8,43      |
| NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                   | 79,2     | 62—63                                  | —          | —          | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> NO              | —                | —         | 75,95   | 76,15     | 7,96    | 7,98      |
| NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                                   | 90,5     | 61—62                                  | —          | —          | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO              | —                | —         | 76,87   | 76,80     | 8,63    | 8,43      |
| N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>                    | 78,4     | 154—155/2                              | 1,5241     | 0,9843     | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO              | 81,66            | 80,93     | 78,41   | 78,71     | 10,01   | 9,71      |
| NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | 74,7     | 88—89                                  | —          | —          | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> NO              | —                | —         | 81,20   | 80,98     | 6,40    | 6,37      |
| NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                                   | 75,0     | 114—115                                | —          | —          | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> NO              | —                | —         | 80,40   | 80,69     | 5,76    | 5,86      |
| n-C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH | 72,6     | 118—119                                | —          | —          | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> | —                | —         | 75,80   | 75,86     | 6,00    | 5,96      |
| o-C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH  | 79,8     | 131—132                                | —          | —          | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO              | —                | —         | 80,72   | 80,98     | 6,40    | 6,37      |
| o-C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH | 78,6     | 75—76                                  | —          | —          | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub> | —                | —         | 75,91   | 75,86     | 5,84    | 5,96      |

ния проводили дилатометрическим [2] и ампульным [4] методами. При сопоставлении кинетических кривых (рис. 1) видно, что по мере увеличения длины цепи алкильной группы N-монозамещенных амидов 2-винилбензойной кислоты их способность к полимеризации повышается в ряду:  $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7 < \text{C}_4\text{H}_9$ . Такое же явление наблюдается и у дизамещенных амидов 2-винилбензойной кислоты (рис. 2) —  $(\text{CH}_3)_2 < < (\text{C}_2\text{H}_5)_2 < (\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . Отсюда следует, что способность к полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты тем больше, чем больше алкильный остаток амидной группы, т. е. сильнее возможные стерические препятствия. Такое аномальное поведение в ряду амидов 2-винилбензойной кислоты, по-видимому, связано с наличием орто-эффекта, обуславливающего образование внутримолекулярного комплекса за счет  $\pi$ -связи винильной группы и неподеленной электронной пары азота амидной группы. Очевидно, с увеличением объема алкильных остатков уменьшается способность к комплексообразованию и доступность винильной группы к атаке радикалов увеличивается. Влияние орто-эффекта на свойства и реакционную способность мономеров отмечено и при изучении полимеризации 2-алкоксиметилстиролов [5].

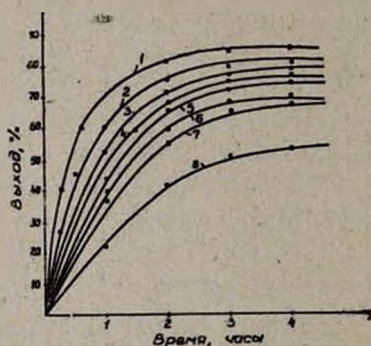


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты в молярных растворах диметилформамида (ДМФ) и толуола (Т) от продолжительности реакции при 80°. 1—N-бутиламид (ДМФ); 2—N-пропиламид (ДМФ); 3—N-этиламид (ДМФ); 4—N-фениламид (ДМФ); 5—N-метиламид (ДМФ); 6—N-о-анизиламид (Т); 7—N-о-толил-амид (Т); 8—N-п-анизиламид (Т).

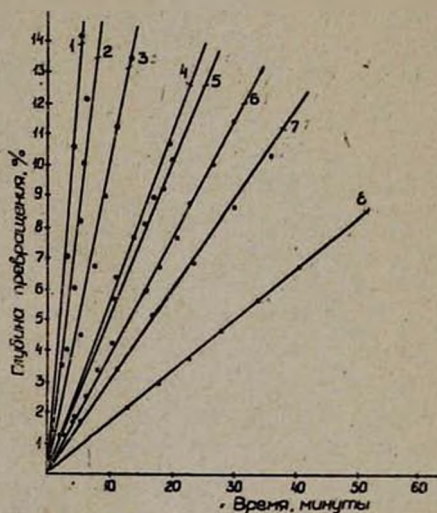


Рис. 2. Начальные скорости полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты при 80°. 1—N-бензиламид; 2—N-бутиламид; 3—N-метиламид; 4—N,N-дибутиламид; 5—амид; 6—N,N-диэтиламид; 7—N,N-диметиламид; 8—стирол.

Таблица 2

Полимеризация амидов 2-винилбензойной кислоты в массе. в 50%-ном растворе диметилформамида (ДМФ) и в мольном растворе толуола (Т) в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°; продолжительность полимеризации 4 часа

| Мономер         | Растворитель | Выход, полимера, % | $[\eta]$ , д.л/г | $T_c$ , °C |
|-----------------|--------------|--------------------|------------------|------------|
| Амид            | ДМФ          | 84,0               | 0,17             | —          |
| N-Метиламид     | ДМФ          | 75,0               | 0,30             | 189        |
| N,N-Диметиламид | ДМФ          | 36,0               | 0,12             | 190        |
| N-Этиламид      | —            | 73,0*              | 2,23             | 165        |
| N,N-Диэтиламид  | —            | 42,5*              | 0,20             | 152        |
| N-Пропиламид    | —            | 82,0*              | 2,35             | 147        |
| N-Бутиламид     | —            | 85,0*              | 2,45             | 108        |
| N,N-Дибутиламид | —            | 78,4*              | 0,22             | —          |
| N-Бензиламид    | Т            | 94,0               | 0,27             | 176        |
| N-Фениламид     | ДМФ          | 77,0               | 0,15             | 191        |
| N-л-Анизиламид  | Т            | 53,0               | 0,28             | 173        |
| N-о-Толиламид   | Т            | 67,0               | 0,18             | 162        |
| N-о-Анизиламид  | Т            | 70,0               | 0,21             | 159        |

\* В массе, 3 часа.

Таблица 3

Скорость полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты по отношению к стиролу при 80°

| Мономер         | $V \cdot 10^4$ , моль/л·сек | $K \cdot 10^4$ , л/моль·сек | Относительная скорость по отношению к стиролу |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| Стирол          | 0,290                       | 4,102                       | 1,0                                           |
| Амид            | 0,868                       | 12,25                       | 3,1                                           |
| N-Метиламид     | 1,666                       | 23,55                       | 5,8                                           |
| N,N-Диметиламид | 0,481                       | 6,87                        | 1,7                                           |
| N-Этиламид      | 2,333                       | 32,95                       | 8,0                                           |
| N,N-Диэтиламид  | 0,500                       | 7,21                        | 1,8                                           |
| N-Пропиламид    | 3,000                       | 42,30                       | 10,3                                          |
| N-Бутиламид     | 3,564                       | 50,34                       | 12,2                                          |
| N,N-Дибутиламид | 0,900                       | 12,72                       | 3,1                                           |
| N-Бензиламид    | 4,333                       | 60,00                       | 14,6                                          |
| N-Фениламид     | 1,890                       | 26,69                       | 6,5                                           |
| N-л-Анизиламид  | 0,721                       | 10,19                       | 2,4                                           |
| N-о-Толиламид   | 1,000                       | 14,12                       | 3,4                                           |
| N-о-Анизиламид  | 1,222                       | 17,26                       | 4,2                                           |

Для количественной оценки реакционной способности амидов 2-винилбензойной кислоты были определены начальные скорости ( $V$ ) при небольших глубинах превращения (до 10—12%) мономеров и вычислены эффективные константы скоростей ( $K$ ). Для сравнения изучена также полимеризация стирола в аналогичных условиях и вычислены значения относительных скоростей полимеризации амидов 2-винилбензойной кислоты по сравнению со стиролом. Как видно из полученных результатов (рис. 2 и табл. 3), введение любой амидной группировки в положение 2 стирола повышает скорость полимеризации.

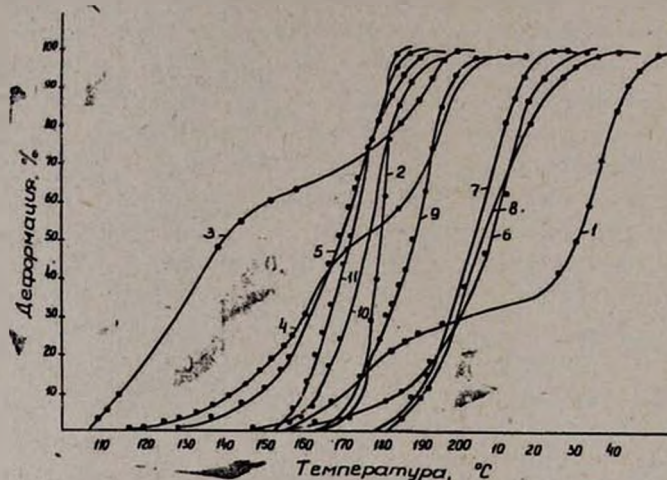


Рис. 3. Термомеханические свойства полимеров амидов 2-винилбензойной кислоты. 1 — N-этиламид; 2 — N-бензиламид; 3 — N-бутиламид; 4 — N-пропиламид; 5 — N,N-диэтиламид; 6 — N-метиламид; 7 — N,N-диметиламид; 8 — N-фениламид; 9 — N-л-анизиламид; 10 — N-о-толиламид; 11 — N-о-анизиламид.

При определении термомеханических свойств (рис. 3) полимерных амидов 2-винилбензойной кислоты найдено, что с увеличением длины алкильного остатка наблюдается понижение  $T_g$ ; высокоэластичное состояние имеют полимеры N-этил-, N-пропил- и N-бутиламидов 2-винилбензойной кислоты, имеющие сравнительно высокие значения  $[\eta]$ .

### Экспериментальная часть

**Амиды 2-винилбензойной кислоты.** К раствору 0,2 моля амина в 50 мл безводного бензола при охлаждении ледяной водой прибавляли 0,1 моля хлорангидрида 2-винилбензойной кислоты в 50 мл безводного бензола и оставляли при комнатной температуре на ночь. Выпавший гидрохлорид амина отфильтровывали, фильтрат промывали разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления бензола образовавшиеся амиды очищали перегонкой в вакууме или перекристаллизацией из спирта.

Полимеризацию мономеров проводили как указано выше.  $T_g$  полученных полимеров определяли на приборе Цетлина и сотрудников [6] экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс. При определении  $T_g$  прилагаемая нагрузка была равной  $0,34 \text{ кг/см}^2$ . Измерение характеристической вязкости проводили в вискозиметре Оствальда при  $20^\circ$  для растворов полимеров в диметилформамиде.

## ՍՏԻՐՈՒԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XXII. 2-ՎԻՆԻԼՐԵՆՉՈՅԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նպատակ ունենալով հետազոտել զանազան ամիդային խմբակցությունների ազդեցությունը պոլիմերացման պրոցեսի և նրա ընթացքում գոյացող պոլիմերների հատկությունների վրա, սինթեզել ենք 2-վինիլբենզոյական թթվի ալիֆատիկ և արոմատիկ մի շարք ամիդներ:

Նշված ամիդների սինթեզը (70—90% ելքով) իրականացվել է 2-վինիլբենզոյական թթվի քլորանհիդրիդի և համապատասխան ամինների փոխազդմամբ, անջուր բենզոլի միջավայրում:

Ստացված մոնոմերների պոլիմերացումն ուսումնասիրվել է զանգվածում և լուծույթում, ազդեցության ազդեցության դինիտրիլի ներկայությամբ, և ցույց է տրվել, որ 2-վինիլբենզոյական թթվի N-միատեղակույված ամիդների ալիլային խմբի մեծացմանը զուգընթաց մեծանում են պոլիմերիչու արագությունը, Հստ ունակցիոնունակության մեծացման նրանք կազմում են հետևյալ շարքը՝ N-մեթիլամիդ < N-էթիլամիդ < N-պրոպիլամիդ < N-բուտիլամիդ:

Նույն օրինաչափությունը նկատվում է նաև նշված թթվի երկտեղակույված ամիդների դեպքում N,N-դիմեթիլամիդ < N,N-դիէթիլամիդ < N,N-դիբուտիլամիդ:

Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները և ապակեցման ջերմաստիճանները:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 6, 139 (1970).
2. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., 6, 463 (1970).
3. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., (в печати).
4. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян, Р. А. Степанян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 915, (1969).
5. Г. М. Погосян, Л. М. Акоюн, Э. В. Ванян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед. (в печати).
6. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).