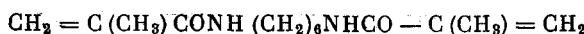


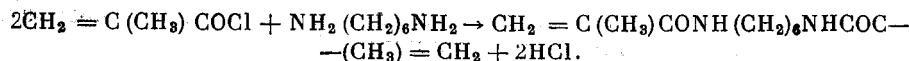
**СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИМЕТАКРИЛАМИДА**

B. B. Коршак, K. E. Мозгова

Цель настоящего исследования состояла в синтезе гексаметилендиметакриламида



и изучении продуктов его полимеризации и сополимеризации с другими мономерами. Среди литературных данных нам удалось обнаружить лишь одно указание на образование полимеров из родственных гексаметилендиметакриламиду соединений: продуктов конденсации хлорангидрида метакриловой кислоты с морфолином, а также пиперидином [1]. Гексаметилендиметакриламид получали конденсацией хлорангидрида метакриловой кислоты с гексаметилендиамином при 40—50° в присутствии пиридина и ингибитора (гидрохинона).



Реакция протекала с образованием побочных смолистых продуктов и выход гексаметилендиметакриламида не превышал 26—27% теорети-

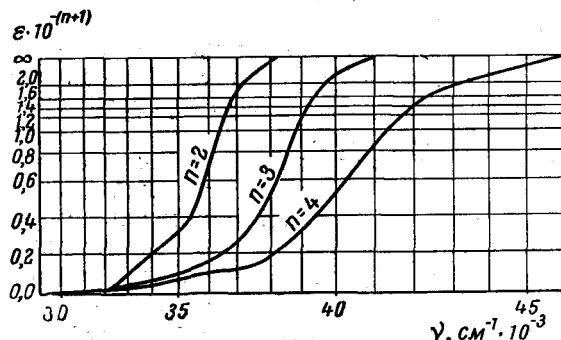


Рис. 1. Спектр поглощения гексаметилендиметакриламида в ультрафиолетовой области спектра
Толщина слоя 0,5 см, молярная концентрация $1 \cdot 10^{-n}$
(n — степень разведения раствора)

ческого. Очищенный перекристаллизацией из бензола продукт представляет собой бесцветный микрокристаллический порошок с т. пл. 112,5—113,5°. Спектр поглощения его раствора в этиловом спирте в ультрафиолетовой области показан на рис. 1.

Гексаметилендиметакриламид полимеризуется в блоке при 120°, образуя хрупкий, чуть желтоватый полимер, нерастворимый в органических растворителях. Вещество плавится с разложением в пределах 388—400° (температура разложения несколько колеблется от опыта к опыту). Аналогичный продукт был получен при облучении ультрафиолетовым светом

спиртового раствора гексаметилендиметакриламида в присутствии перекиси бензоила. Полимеризация протекала в атмосфере азота.

Исследование термомеханических свойств полигексаметилендиметакриламида показало, что последний представляет собой обычный трехмер, не изменяющийся до температуры разложения.

При совместной полимеризации в блоке гексаметилендиметакриламида и метилметакрилата или стирола при 65—70° были получены бесцветные, иногда слегка желтоватые, прозрачные твердые полимеры. Они также не растворялись в органических растворителях и плавились с разложением при температурах от 306 до 386°, в зависимости от условий процесса их получения и содержания гексаметилендиметакриламида в исходной смеси. При определении температуры разложения этих продуктов оказалось, что вещества в капилляре размягчаются и желтеют значительно раньше момента плавления. По-видимому, это можно объяснить присутствием в продукте сополимеризации полиметилметакрилата или полистирола.

Полигексаметилендиметакриламид проявляет свое влияние в значительном повышении температуры разложения продуктов сополимеризации по сравнению с полистиролом или полиметилметакрилатом и появлении у них трехмерной структуры. Последнее свойство легко объясняется природой гексаметилендиметакриламида, содержащего две двойные связи и весьма склонного поэтому к сшиванию. Аналогичный результат был получен во время наших попыток получить «привитой» полимер на основе гексаметилендиметакриламида и смешанного тройного полiamида — анида Г-669 [2].

Наиболее успешными оказались попытки приготовления такого вещества в спиртовом растворе при молярном соотношении гексаметилендиметакриламида и структурной единицы анида Г-669, равном двум. Количество взятого инициатора составляло 15 мол. % от смеси обоих веществ. Полученный продукт реакции представляет собой бесцветный порошок, нерастворимый в органических растворителях. Вещество плавилось с разложением в пределах 370—380°, но начинало изменяться значительно раньше и было неоднородно по составу. По-видимому, это вызывалось присутствием в трехмере анида Г-669, точка плавления которого лежит в пределах 150—160°. Таким образом, и в данном случае был получен трехмер со смесью свойств полiamида — анида Г-669 и полигексаметилендиметакриламида.

Сополимеризацию обоих компонентов в блоке не проводили, так как гексаметилендиметакриламид не растворяет анида Г-669 при 120°. Были сделаны попытки проведения блочной полимеризации смеси обоих веществ, которую получали после смешения спиртовых растворов этих веществ и выпаривания растворителя в вакууме в токе азота. В этом случае полимеризация хотя и имела место, но протекала неравномерно. Продукт реакции только в отдельных местах содержал трехмер — хрупкий порошок с температурой разложения ~400°; основная масса его состояла из неизмененной исходной смеси.

Экспериментальная часть¹

Гексаметилендиметакриламид. Применявшийся для реакции хлорангидрид метакриловой кислоты приготавливали по методике, описанной Берлиным и Макаровой [3], 14,53 г (0,125 г/моля) гексаметилендиамина, предварительно перегнанного в вакууме в токе азота, размешивали при 30° в 100—110 мл бензола в присутствии 20 мл пиридина и 1,3 г гидрохинона. После растворения диамина при 37—40° приkapывают в течение 1,5—2 час. 26,13 г (0,25 г/моля) хлорангидрида метакриловой

¹ В экспериментальной части принимала участие А. П. Засечкина.

кислоты. Затем выдерживают реакционную массу 30 мин. при 45—50°, охлаждают до 30° и сливают жидкий слой, из которого, после охлаждения льдом, выпадает осадок гексаметилендиметакриламида. Из оставшегося в реакционной колбе вязкого комка при помощи бензола дополнительно извлекают еще некоторое количество гексаметилендиметакриламида. Средний выход неочищенного продукта по ряду опытов составляет ~9 г. Вещество очищали перекристаллизацией из бензола в присутствии угля и гидрохинона. Для удаления последнего очищенный гексаметилендиметакриламид хорошо промывали на фильтре диэтиловым эфиром.

Найдено %: C 67,05; H 9,90; N 11,03; 10,83.
 $C_{14}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: C 66,64; H 9,56; N 11,11.

Бромное число. Найдено: 125,6; 126,4.
 $C_{14}H_{24}O_2N_2$. Вычислено: 126,7

Полимеризация гексаметилендиметакриламида в блоке. Полимеризуют в блоке при 120° в течение 1—2 час. 0,5—1,0 г гексаметилендиметакриламида, добавляя 0,002—0,005 г пе-

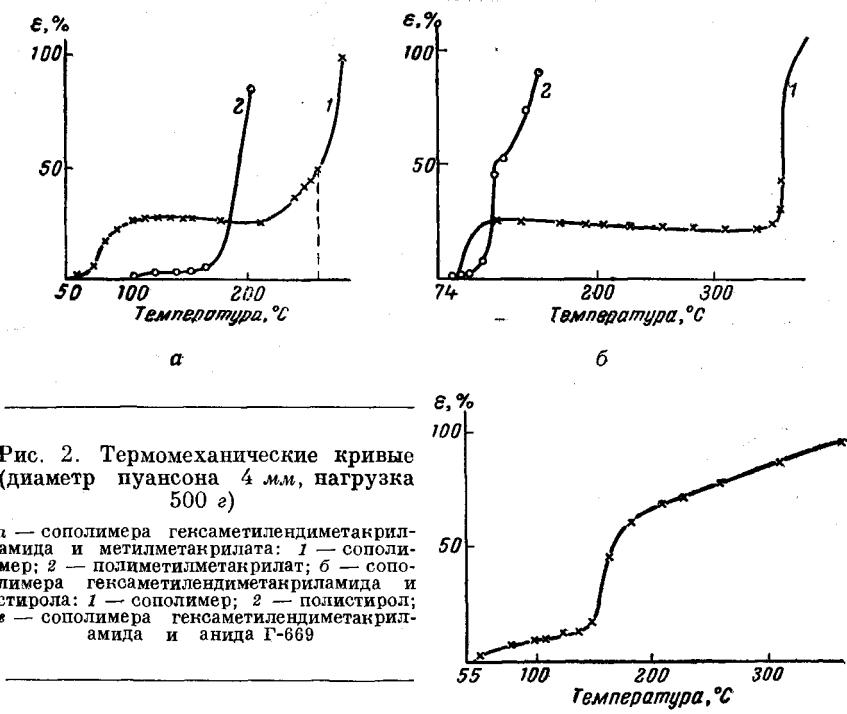


Рис. 2. Термомеханические кривые (диаметр пuhanсона 4 мм, нагрузка 500 г)

a — сополимера гексаметилендиметакриламида и метилметакрилата; 1 — сополимер; 2 — полиметилметакрилат; б — сополимера гексаметилендиметакриламида и стирола; 1 — сополимер; 2 — полистирол; в — сополимера гексаметилендиметакриламида и анида Г-669

рекиси бензоила (0,5 мол. %). Получают нерастворимый в органических растворителях слегка желтоватый хрупкий порошок с т. пл. 388—400°. В качестве инициаторов полимеризации, кроме перекиси бензоила, пригодны также динитрил азо-бис-изомасляной кислоты и перекись трет-бутила. В последнем случае полимеризация гексаметилендиметакриламида замедляется. Определение температуры плавления образцов полимера проводили в запаянных капиллярах в приборе Рота из молибденового стекла в воздушной среде, без H_2SO_4 .

Были сделаны также попытки провести фотополимеризацию гексаметилендиметакриламида под действием ртутно-кварцевого излучения в присутствии перекиси бензоила. 1 г гексаметилендиметакриламида растворяют в 10 мл C_2H_5OH , добавляют 0,005 г перекиси бензоила и полимеризуют в течение 8 час. в атмосфере азота под действием ультра-

фиолетового излучения. Лампу ПРК-2 располагали на расстоянии 10 см от реакционной колбы. Постепенно образуется студенистое вещество, из которого был получен хрупкий бесцветный осадок с т. пл. 384—386°.

Сополимеризация гексаметилендиметакриламида с метилметакрилатом и стиролом. Полимеризуют в блоке при 65° в течение 7—9 час. 1 г метилметакрилата с гексаметилендиметакриламидом, количество которого колебалось от 0,13 до 0,30 г, и перекисью бензоила, отвешенной в количестве 0,5 мол. % от веса обоих веществ. При сополимеризации стирола с гексаметилендиметакриламидом реакцию проводили в блоке при 70° в течение 7—9 час. Для полимеризации отвешивали 1 г стирола, 0,08 г гексаметилендиметакриламида и 0,02 г перекиси бензоила. В обоих случаях получались твердые бесцветные, прозрачные полимеры. На рис. 2, а и б приведены термомеханические кривые, снятые для продуктов сополимеризации.

Полимеризация гексаметилендиметакриламида в присутствии полiamида — анида Г-669. Ра-

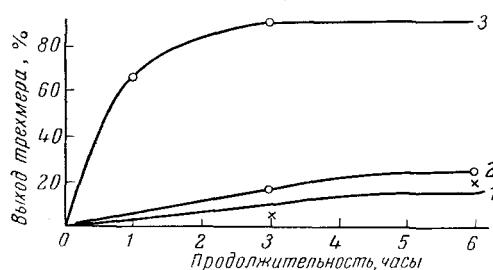


Рис. 3. Скорость образования трехмера в процессе сополимеризации гексаметилендиметакриламида (I) и анида Г-669 (II) в зависимости от соотношения исходных веществ

1 — 50 мол. % I; 2 — 100 мол. % I; 3 — 200 мол. % I на 1 моль структурной единицы II

лендиметакриламида, через 15—20 мин. в растворе выпадал осадок, нерастворимый в органических растворителях. После отделения осадка из фильтрата при добавлении диэтилового эфира выделялся второй осадок, который плавился (не всегда полностью) в пределах температуры плавления анида Г-669. В опытах, проведенных с меньшими количествами гексаметилендиметакриламида и инициатора, количество нерастворимого продукта заметно снижалось.

На рис. 2, в сопоставлены термомеханические кривые, полученные для анида Г-669 и продукта его сополимеризации с гексаметилендиметакриламидом.

На рис. 3 показано влияние различных соотношений гексаметилендиметакриламида и анида Г-669 на скорость образования трехмера.

Авторы выражают свою признательность Т. А. Дикаревой и В. И. Блиновой за снятие термомеханических кривых полученных продуктов.

Выводы

- При взаимодействии хлорангидрида метакриловой кислоты с гексаметилендиамином образуется гексаметилендиметакриламид $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ с выходом около 30%.
- Полимеризация гексаметилендиметакриламида в блоке при 115—120° приводит к образованию трехмера с температурой разложения близкой 400°.
- При совместной полимеризации в блоке гексаметилендиметакриламида с метилметакрилатом или стиролом образуются бесцветные,

творяют, при нагревании, 0,9010 г анида Г-669 и 9 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и к раствору добавляют от 0,15 до 0,63 г гексаметилендиметакриламида (50—200 мол. % по отношению к молекулярному весу одпой структурной единицы анида Г-669, равному 721). Через 1—2 мин. добавляют инициатор — динитрилазобисизомасляной кислоты в количестве от 0,004 до 0,18 г. Длительность опытов составляла 1, 3, 6 и иногда 9 час.

В серии опытов, проведенных с максимальным количеством инициатора и гексаметилендиметакриламида после начала кипения из раствора выпадал осадок, нерастворимый в органических растворителях. После отделения осадка из фильтрата при добавлении диэтилового эфира выделялся второй осадок, который плавился (не всегда полностью) в пределах температуры плавления анида Г-669. В опытах, проведенных с меньшими количествами гексаметилендиметакриламида и инициатора, количество нерастворимого продукта заметно снижалось.

На рис. 2, в сопоставлены термомеханические кривые, полученные для анида Г-669 и продукта его сополимеризации с гексаметилендиметакриламидом.

На рис. 3 показано влияние различных соотношений гексаметилендиметакриламида и анида Г-669 на скорость образования трехмера.

Авторы выражают свою признательность Т. А. Дикаревой и В. И. Блиновой за снятие термомеханических кривых полученных продуктов.

прозрачные трехмеры с температурой разложения, лежащей в пределах 300—380°.

4. При полимеризации гексаметилендиметакриламида в присутствии полиамида анида Г-669 в спиртовом растворе с большим количеством инициатора образуется порошкообразный трехмер с температурой разложения ~400°.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VIII 1958

ЛИТЕРАТУРА

Ам. пат. 2658056, 1953.

В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 4675, 1954.

А. А. Берлин, Т. А. Макарова, Ж. общ. химии, 21, 1267, 1951.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLENEDIMETHACRYLAMIDE

V. V. Korshak, K. K. Mozgova

Summary

Hexamethylenedimethacrylamide $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ formed in approximately 30% yields on interaction between methacryl chloride and hexamethylenediamine. The block polymerization of hexamethylenedimethacrylamide at 115—120° leads to formation of the trimer of decomposition temperature ca. 400°C. Block copolymerization of hexamethylenedimethacrylamide and methylmethacrylate styrene colorless, transparent trimers are formed with decomposition temperature within the limits of 300—380°C. When hexamethylenedimethacrylamide is polymerized in the presence of the polyamide anide G-669 in alcoholic solution with a large quantity of initiator a powdered trimer is obtained with decomposition temperature about 400°C.