

Таким образом, применение солей переменной валентности в качестве катализаторов позволяет получать регулярные сополимеры изоцианатов с альдегидами. Полученные результаты подтверждают также высказанную ранее точку зрения о координационно-анионном механизме катализа реакции изоцианатов со спиртами [4], поскольку они свидетельствуют о раскрытии связей C=N изоцианата при взаимодействии с соединениями Co(II), Cu(II), Fe(III) и Sn(IV).

### Выводы

1. Обнаружено катализическое действие некоторых солей металлов переменной валентности при сополимеризации изоцианатов с альдегидами.

2. В изученных системах состав сополимеров практически не зависит от природы реагентов, катализатора и состава смеси.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
27 VII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Докл. АН СССР, **171**, 1105, 1966.
2. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., **A10**, 139, 1968.
3. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Сб. Химия и физическая химия полиуретанов, Киев, 1968, 84.
4. Ю. Л. Спирин, И. О. Пронина, А. А. Благонравова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **B9**, 569, 1967.
5. Д. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965, 218.
6. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.

---

УДК 661.728.82:678.01:54

## ОБ УЧАСТИИ АЦЕТИЛЬНЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

*В. А. Ландышева, И. С. Спирин, В. Е. Ложкин*

В работах [1—4] по полимеризации, сополимеризации и привитой сополимеризации показано, что ацетильные группы ряда соединений проявляют активность в реакциях передачи цепи.

Очевидно, если ацетильные группы макромолекулы ацетилцеллюзы также являются передатчиками цепи, то возникающие свободно-радикальные центры в этих группах могут инициировать полимеризацию привитых цепей. В этом случае макромолекула привитого полимера будет связана с макромолекулой ацетилцеллюзой через ацетильные группы. Ввиду большого значения характера связи привитых цепей с макромолекулой ацетилцеллюзой при дальнейшем практическом использовании сополимеров интересно выяснить возможность передачи цепи через ацетильные группы ацетилцеллюзы в условиях привитой сополимеризации.

Для определения характера связи привитых цепей с макромолекулой ацетилцеллюзой исследовали образцы сополимеров ацетилцеллюзы и полиметилметакрилата (АЦ — ПММА) и ацетилцеллюзы и полиметакриловой кислоты (АЦ — ПМАК). Привитые сополимеры\*, полученные по реакции передачи цепи [5], содержали некоторое количество гомополимеров.

\* В работе принимали участие Л. С. Мацкевич и Т. А. Стрижакова.

Для удаления гомо-ПМАК образцы АЦ-ПМАК длительное время промывали большими количествами воды до нейтральной реакции промывной воды. Для удаления гомо-ПММА образцы АЦ — ПММА пересаждали из уксусноуксусного раствора бензолом и затем осадок многократно промывали бензолом до прекращения помутнения промывной жидкости при добавлении спирта.

Степень участия ацетильных групп в привитой сополимеризации определяли по разнице в содержании привитых ПМАК и ПММА в образцах до и после омыления и экстракции полимеров. Образцы сополимеров обрабатывали водноспиртовой 0,5 н. щелочью в течение суток при комнатной температуре. В результате омыления привитые цепи, связанные с ацетильными группами, отцеплялись и затем их экстрагировали: ПМАК — слабым раствором щелочи и затем водой; ПММА — горячей уксусной кислотой. Предварительными опытами было установлено, что в принятых условиях обработки и экстракции ПМАК и ПММА из механических смесей с АЦ удаляются на 98—100%.

Содержание ПМАК в образцах определяли прямым титрованием 0,1 н. раствором щелочи в среде ацетон — вода. Содержание ПММА в образцах определяли по количеству продукта, оставшегося после гидролиза целлюлозной части 96%-ной серной кислотой. Содержание привитых полимеров оценивали в молях элементарного звена ПМАК или ПММА на моль элементарного звена ( $\text{мэз}$ ) АЦ до омыления и целлюлозы (Ц) после омыления.

Результаты исследования первой серии образцов, где была использована АЦ со степенью замещения  $\gamma = 240$ , представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что вместе с ацетильными группами из продуктов удаляются на 98—100%.

Таблица 1

**Определение характера связи привитых цепей ПМАК и ПММА с макромолекулой ацетилцеллюлозы**

| ПМАК                    |                           | ПММА                    |                           |  |
|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| содержание              |                           | содержание              |                           | количество связанных с ацетильными группами, % |
| до омыления, мэз/мэз АЦ | после омыления, мэз/мэз Ц | до омыления, мэз/мэз АЦ | после омыления, мэз/мэз Ц |  |
| 0,120                   | 0,014                     | 88,5                    | 0,051*                    | 64,5   |
| 0,187                   | 0,045                     | 76,0                    | 0,070                     | 75,0   |
| 0,190                   | 0,013                     | 93,0                    | 0,090*                    | 67,0   |
| 0,190                   | 0,025                     | 87,0                    | 0,091                     | 64,0   |
| 0,280                   | 0,046                     | 83,5                    | 0,092                     | 74,0   |
| 0,330                   | 0,057                     | 83,0                    | 0,360                     | 56,0   |
| 0,430                   | 0,052                     | 88,0                    | 0,530                     | 64,0   |
| 0,460                   | 0,162                     | 65,0                    | 0,890                     | 65,0   |
| 3,590                   | 0,127                     | 96,5                    | 1,170                     | 64,0   |

\* Образцы получены в условиях гомогенной сополимеризации; все остальные образцы получены в условиях гетерогенной сополимеризации.

ляется 65—96% ПМАК и 64—75% ПММА. Следовательно, основная часть привитых цепей связана с макромолекулой АЦ через ацетильные группы. Необходимо отметить, что в образцах АЦ — ПММА, приготовленных в гомогенных условиях, количество полимера, привитого к ацетильным группам, практически такое же, что и в образцах, приготовленных в гетерогенных условиях.

Полученные результаты дали основание предположить, что содержание ацетильных групп в АЦ может оказывать влияние на содержание привитого полимера и на место прививки. Для проверки этого предположения исследовали вторую серию образцов сополимеров ПММА и ПМАК с АЦ различных степеней замещения. Образцы АЦ для этой серии получали методом глубокого омыления без заметной деструкции по Мальму [6]. Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, общее количество привитых ПМАК и ПММА не зависит от степени замещения АЦ в пределах от  $\gamma = 145$  до

$\gamma = 300$ . Некоторое понижение общего содержания привитой ПМАК для образца  $\gamma = 80$ , по-видимому, можно объяснить либо изменившимися условиями сополимеризации (поскольку этот образец растворился в полимеризующейся смеси), либо в этом случае уже проявляется влияние низкой степени замещения АЦ. Последнее предположение в какой-то мере подтверждается результатами привитой сополимеризации метакриловой кислоты к целлюлозе, проведенной в тех же условиях, что и к АЦ. Максимальное содержание ПМАК в целлюлозных сополимерах составляло 0,20 мэз/мэз АЦ.

Из табл. 2 также следует, что изменение степени замещения АЦ не влияет на участие ацетильных групп в реакции сополимеризации.

Таблица 2

Определение характера связи привитых цепей ПММА и ПМАК с макромолекулой АЦ различных степеней замещения

| Степень замещения АЦ, $\gamma$ | ПМАК                    |                            |  | ПММА                    |                            |  |
|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|--|-------------------------|----------------------------|--|
|                                | содержание              |                            | количество связанных с ацетильными группами, % | содержание              |                            | количество связанных с ацетильными группами, % |
|                                | до омыления, мэз/мэз АЦ | после омыления, мэз/мэз АЦ |  | до омыления, мэз/мэз АЦ | после омыления, мэз/мэз АЦ |  |
| 300                            | 1,06                    | 0,07                       | 93,5   | 0,21                    | 0,07                       | 67,0   |
| 280                            | 1,16                    | 0,01                       | 99,0   | 0,27                    | 0,05                       | 81,5   |
| 220                            | 1,21                    | 0,13                       | 89,5   | 0,20                    | 0,06                       | 70,0   |
| 160                            | 1,24                    | 0,15                       | 88,0   | 0,29                    | 0,05                       | 83,0   |
| 145                            | 1,06                    | 0,28                       | 73,0   | 0,26                    | 0,04                       | 84,5   |
| 80                             | 0,60                    | 0,08                       | 87,0   | —                       | —                          | —  |

И в этой серии образцов 73—93% ПМАК и 67—84% ПММА привито к ацетильным группам. Таким образом, хотя привитые цепи связаны с ацетильными группами, степень замещения АЦ не оказывает заметного влияния ни на количество привитого полимера, ни на место связи привитых цепей с макромолекулой АЦ.

Для объяснения этих, казалось бы, противоречивых результатов были сопоставлены количество привитых цепей и ацетильных групп для трех образцов АЦ — ПМАК (см. табл. 3).

Таблица 3

Сопоставление числа привитых цепей ПМАК и количества ацетильных групп, приходящихся на 100 макромолекул АЦ

| Степень замещения АЦ, $\gamma$ | Состав сополимера, % |      | Мол. вес АЦ * | Мол. вес привитых цепей ПМАК ** | Число привитых цепей ПМАК на 100 макромолекул АЦ |                                  | Число ацетильных групп на 1 макромолекулу привитого полимера |
|--------------------------------|----------------------|------|---------------|---------------------------------|--|----------------------------------|--|
|                                | АЦ                   | ПМАК |               |                                 | общее  | связанных с ацетильными группами |  |
| 300                            | 76,5                 | 23,5 | 100000        | 240000                          | 13   | 12                               | 8700   |
| 145                            | 71,0                 | 29,0 | 78000         | 195000                          | 17   | 12                               | 4300   |
| 80                             | 81,0                 | 19,0 | 69000         | 135000                          | 12   | 11                               | 2500   |

\* Молекулярный вес АЦ определяли по вязкости растворов в кадоксene [7].

\*\* Молекулярный вес ПМАК определяли по вязкости растворов в 2 н. щелочи [5].

Как видно из табл. 3, во всех исследованных образцах количество ацетильных групп в макромолекуле АЦ, приходящихся на одну привитую полимерную цепь, столь велико, что, по-видимому, этим можно объяснить

преимущественную прививку к ацетильным группам даже в случае образца  $\gamma = 80$ .

Хотя реакция передачи цепи свободными радикалами носит случайный характер, по-видимому, в макромолекуле АЦ ацетильные группы в силу каких-то обстоятельств являются наиболее чувствительными к атаке свободных радикалов. При анализе ординарных энергий связей [8] применительно к АЦ оказывается, что в ацетильной группе энергия диссоциации связей несколько ниже, чем в цикле. Кроме того, атомы водорода ацетильной группы, возможно, более доступны, нежели атом водорода элементарного кольца, в силу различного пространственного расположения и тех стерических затруднений, которые из этого вытекают [9].

### Выводы

Исследованы привитые сополимеры ацетилцеллюозы и полиметакриловой кислоты и ацетилцеллюозы и полиметилметакрилата, полученные реакцией передачи цепи.

Установлено, что независимо от степени замещения ацетилцеллюозы основная часть привитого полимера связана с макромолекулой ацетилцеллюозы через ацетильные группы.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
2 VIII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. C. Mitra, R. Chaddha, S. R. Palit, J. Polymer Sci., A4, 901, 1966.
2. C. K. Кудриа, Высокомолек. соед., 8, 1829, 1966.
3. J. R. Roland, L. M. Richards, J. Polymer Sci., 9, 61, 1952.
4. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965, стр. 251.
5. Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, В. Е. Ложкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., A9, 672, 1967.
6. С. J. Malm, K. I. Barkey, Industr. and Engng Chem., 49, 79, 1957.
7. D. Hanley, Arkiv för Kemi, 18, 327, 1961.
8. Энергия разрыва химических связей, Изд-во АН СССР, 1962.
9. Успехи стереохимии, Госхимиздат, 1961, стр. 478.

---

УДК 66.095.26:678.744

## ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИ-*N,N*-ДИМЕТИЛ-*N',N'*-ДИМЕТАКРИЛГИДРАЗИДА

*T. A. Соколова, И. Н. Осипова*

Синтезирован новый мономер — *N,N*-диметил-*N',N'*-диметакрилгидразид (ДМГ) — для исследования его способности к циклической полимеризации и установления строения полученного полимера.

Для синтеза ДМГ применен метод, предложенный ранее для получения диметакриламидов [1, 2]; в качестве исходного вещества использован *N,N*-диметилгидразид метакриловой кислоты, полученный по описанной ранее методике [3].