

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

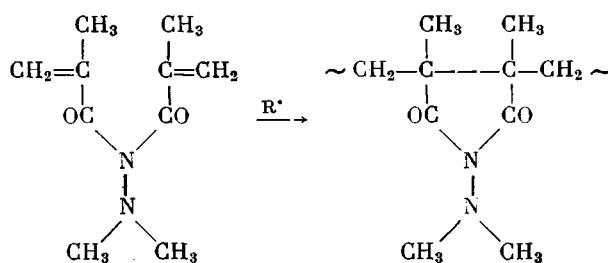
Синтезирован новый мономер — *N,N*-диметил-*N',N'*-диметакрилгидразид (ДМГ) — для исследования его способности к циклической полимеризации и установления строения полученного полимера.

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].

ДМГ полимеризовали в атмосфере аргона в присутствии инициаторов свободнорадикального типа при нагревании, а также под действием УФ-излучения. Образцы переосажденного и высушенного полимера плавились при $\sim 200^\circ$. В ИК-спектрах образцов полимеров не обнаруживается полосы поглощения, характерных для двойных C=C-связей, но имеются две полосы карбонильного поглощения при 1710 и 1780 cm^{-1} . Разность между этими полосами около 70 cm^{-1} , что хорошо согласуется с разностью в положении полос поглощения C=O-групп в пятичленных имидных циклах [4].

Из сделанных наблюдений следует заключить, что ДМГ при полимеризации образует растворимый, плавкий, практически не содержащий ненасыщенности полимер с пятичленными имидными циклами в цепи (I), т. е. рост цепи в процессе циклополимеризации происходит по механизму «голова к голове».

Таким образом, полученный нами новый мономер диметакрилгидразидного ряда полимеризуется аналогично описанным ранее N-замещенным диметакриламидам [4]:



Экспериментальная часть

Получение ДМГ. К раствору этилмагнийбромида, приготовленного из 2,4 г магния и 10,9 бромистого этила в 50 мл тетрагидрофурана (ТГФ), прикачивали концентрированный раствор 12,8 г диметилгидразида метакриловой кислоты в ТГФ. Наблюдалось повышение температуры до 35—40° (температуру реакции регулировали скоростью прибавления). Нагревание при 40—50° продолжали в течение 5 час. К полученному магнийорганическому соединению прикачивали 10,45 г хлорангидрида метакриловой кислоты, после чего нагревание продолжали при 50—55° в течение 6 час. После отгонки ТГФ в вакууме массу разлагали водой, получая два слоя. Верхний слой (масло) отделяли, нижний (водный) — дважды экстрагировали хлорформом. Экстракт присоединяли к маслу и после сушки MgSO_4 растворитель отгоняли. Оставшееся густое масло фракционировали в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 63—64°/1—2 мм; выход 34% от теоретич.

Газо-жидкостная хроматография (прибор Цвета) показала наличие 7% примеси. Примесь главным образом исходного гидразида удаляли экстракцией водой.

Очищенное и высушенное масло перегонялось при 89—90°/7 мм; т. пл. 8,7°; n_D^{20} 1,4783; d_4^{20} 1,0139; $MR_{\text{эксп}} = 54,75$; $MR_{\text{выч}} = 54,97$; мол. вес 180,6 (криоскопия, бензоль), вычисленный мол. вес. 196. Чистоту продукта оценивали методом бромирования и гидрирования.

Найдено %: С 60,66; 60,96; Н 8,48; 8,74; N 14,66; 14,56.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 61,22; Н 8,16; N 14,28.

ИК-спектр содержит две полосы поглощения при 1692 и 1670 cm^{-1} , характерные для C=O-групп, сопряженных с двойными C=C-связями, полосу поглощения при 1630 cm^{-1} (валентные колебания двойной связи C=C) и при 2780 cm^{-1} (группа N(CH₃)₂).

Полимеризацию ДМГ проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона в присутствии инициаторов свободнорадикального типа при нагревании от 40 до 60, 80 и 100°, выдерживая при каждой температуре в течение 24 час. (см. таблицу, опыты 1 и 2), а также подвергая действию УФ-облучения (см. таблицу, опыт 3).

Полученные образцы полимера в опытах 1—3 различались по своей растворимости. Полимер из опыта 2 растворяли в ацетоне и осаждали эфиrom; в опытах 1 и 3 сернокислотный раствор полимера выливали в воду. Отфильтрованные полимеры

сушили до постоянного веса. Найдено, %: N 14,36 (вычислено 14,28%); $[\eta] = 0,125$ (в серной кислоте).

При температуре термостатирования 60° во всех случаях наблюдали выпадение белых кристаллов (~ 20% по весу). Их отделяли от полимера обработкой ацетоном, в котором они не растворялись. Отделенные, промытые и высушенные кристаллы плавились при 248°. Вещество идентифицировано с заведомым образцом 1,1-диметил-

Условия полимеризации ДМГ и свойства полимера

Опыт, №	Инициатор *, вес. %	Время опыта, часы	Конверсия, %	Т. пл. полимера, °C	ИК-спектр		Область C=O (см ⁻¹), разность
					1	2	
1	Д, 0,2	120	33	205	1708	1775	67
2	ПБ, 0,2	100	32	205	1710	1780	70
3	Д, 0,5	144	35,6	206	1710	1780	70

* Д — динитрил азоизомасляной кислоты, ПБ — перекись бензоила.

4-метилпирализиний-3-оксида [3] по отсутствию депрессии температуры плавления смесевой пробы и сравнением данных элементарного анализа и ИК-спектров.

Таким образом, следует считать, что в условиях полимеризации ДМГ частично расщепляется и при этом претерпевает циклизацию. По-видимому, причиной неустойчивости ДМГ является присутствие следов влаги в условиях нагревания.

Выводы

1. Изучена радикальная полимеризация впервые синтезированного и охарактеризованного N,N-диметил-N',N'-диметакрилгидразида.
2. Исследование свойств полимера показало, что он получается циклической полимеризацией по механизму роста цепи «голова к голове» с образованием пятичлененных N-диметиламиноимидных циклов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова, Ж. органич. химии, 2, 1220, 1966.
2. Т. А. Соколова, Г. Д. Рудковская, Авт. свид. 175953, 1963; Бюлл. изобретений, 1965, № 6, 17.
3. Н. П. Запевалова, Т. А. Соколова, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1442.
4. Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 164, 1069, 1965.