

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1969

УДК 66.095.26:678.744:678.01:54

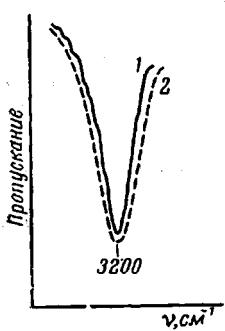
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛГИДРАЗИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Л. А. Овсянникова, Т. А. Соколова

Мономерный диметилгидразид акриловой кислоты (ДМГАК) был получен нами пиролизом 1,1-диметилпирацолиний-3-оксида [1], синтезированного по способу [2]. Производные ДМГАК — его солянокислая соль, иодметилат и триметиламиноимид акриловой кислоты (ТМАИАК) были приготовлены [1] по методам, описанным для соответствующих производных метакриловой кислоты [3].

Настоящая статья посвящена исследованию способности к полимеризации ДМГАК и других мономеров, полученных из него. Установлено, что при нагревании ДМГАК при 90° в течение 24 час. в присутствии 0,3 вес. % перекиси бензоила он не полимеризуется и выделяется неизменившимся в количестве около 60% от взятого. Около 40% мономера при этом превращается в результате циклизации в изомерный 1,1-диметилпирацолиний-3-оксид (ср. [4]). ДМГАК, также как и его метакрильный аналог [5], не полимеризуется в массе, по-видимому, из-за наличия межмолекулярных водородных связей.

Действительно, в ИК-спектре исследуемого мономера в кристаллическом состоянии обнаруживается полоса поглощения, характеристичная



Полосы NH... в ИК-спектре диметилгидразида акриловой кислоты в твердом состоянии (1) и в расплаве (2)

(II) и ТМАИАК (IV) полимеризовали при нагревании их водных растворов с 0,3% ДАК. Полимеры (VI и VIII) выделены с конверсией в 70 и 86%, соответственно. Все полученные полимеры были охарактеризованы

элементарным анализом, ИК-спектрами (табл. 1), характеристической вязкостью и температурами размягчения (табл. 2).

Следует отметить, что полученные полимеры весьма гигроскопичны и даже после длительной сушки в вакууме всегда содержали заметное количество воды. Этот факт отмечался нами при описании аналогичных полимеров метакрилового ряда [5, 7] и был известен для полигидразидов, по-

Таблица 1
Характеристика полученных полимеров

Полимер	Формула элементарного звена	Элементарный состав, %								Полосы поглощения, см ⁻¹		
		C		H		N		галоид		C=O	N—H...	—N=C(О).
		вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено			
V	C ₅ H ₁₀ N ₂ O + 2/5H ₂ O	49,65	49,75 49,44	8,89 8,80	9,08	23,15 21,54	21,76	—	—	—	—	—
	C ₅ H ₁₀ N ₂ O + 1/2H ₂ O	—	—	—	—	22,75 22,61	22,89	—	—	1660	3200	—
VI	C ₅ H ₁₁ ClN ₂ O + 3/2H ₂ O	33,80	33,60 33,55	7,85 7,91	8,05	15,77 15,51	15,53 20,00	20,01 20,00	—	—	—	—
	C ₅ H ₁₁ ClN ₂ O + H ₂ O	—	—	—	—	16,68 16,30	16,25 21,01	20,50	1700	3200	—	—
VII	C ₆ H ₁₃ IN ₂ O + H ₂ O	26,27	26,48 26,57	5,56 5,52	5,61	10,22 10,72	10,58 16,3	46,3 46,15	46,2 46,15	1710	3180	—
VIII	C ₆ H ₁₂ N ₂ O + 3/2H ₂ O	46,78	46,76 46,81	9,55 9,60	9,50	18,34 18,26	18,41 18,26	—	—	—	—	1575
IX	C ₅ H ₁₁ ClN ₂ O + H ₂ O	—	—	—	—	16,68 16,61	21,01 20,60	20,60	1700	3220	—	—
X	C ₆ H ₁₀ N ₂ O + H ₂ O	—	—	—	—	20,12 20,09	20,15 20,09	—	—	1660	3200	—
XI	C ₆ H ₁₃ ClN ₂ O	—	—	—	—	17,02 17,14	17,00 17,14	21,58 21,46	21,46	1705	—	—
XII	C ₆ H ₁₂ N ₂ O + H ₂ O	—	—	—	—	19,17 19,28	19,51 19,28	—	—	—	—	1580

лучаемых из полимерных эфиров реакцией в цепях [8]. По этой причине обнаруживалось заметное расхождение результатов анализа от расчетных данных для безводных полимеров. Поэтому расчеты анализов проводили с учетом содержащейся в полимерах воды (см. табл. 1). Строение полимеров подтверждено данными ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах всех полученных полимеров отсутствует полоса поглощения, характерная для валентных колебаний C=C-связи. В ИК-спектрах полимеров V, VI и VII имеются полосы поглощения в области 1660, 1700, 1710 см⁻¹, соответственно, характеристические для валентных колебаний C=O-группы, и полоса поглощения ~ 3200 см⁻¹, характерная для валентных колебаний NH-группы.

В ИК-спектре полимера VIII область карбонильного поглощения сдвинута до 1575 см⁻¹, что характерно для группировки —N=C(О), [3]; кроме того, в нем отсутствует полоса NH-группы.

Для всех полимеров была определена характеристическая вязкость (см. табл. 2).

При определении вязкости в водных растворах этих полимеров наблюдалась аномалия вязкостных свойств, характерная для полизэлектролитов. Как известно [9], при понижении концентрации полизэлектролита в растворе происходит изменение степени свернутости макромолекулы и уменьшение ионной силы раствора. Добавление нейтральных электролитов уве-

личивает ионную силу раствора и понижает его вязкость. Во избежание проявления аномальных вязкостных свойств, вязкость синтезированных полимеров определялась нами в формамиде и в растворах нейтральных электролитов различной концентрации.

Для мономерного ДМГАК (I) было показано [1], что, являясь основанием, он способен присоединять элементы хлористого водорода, давая

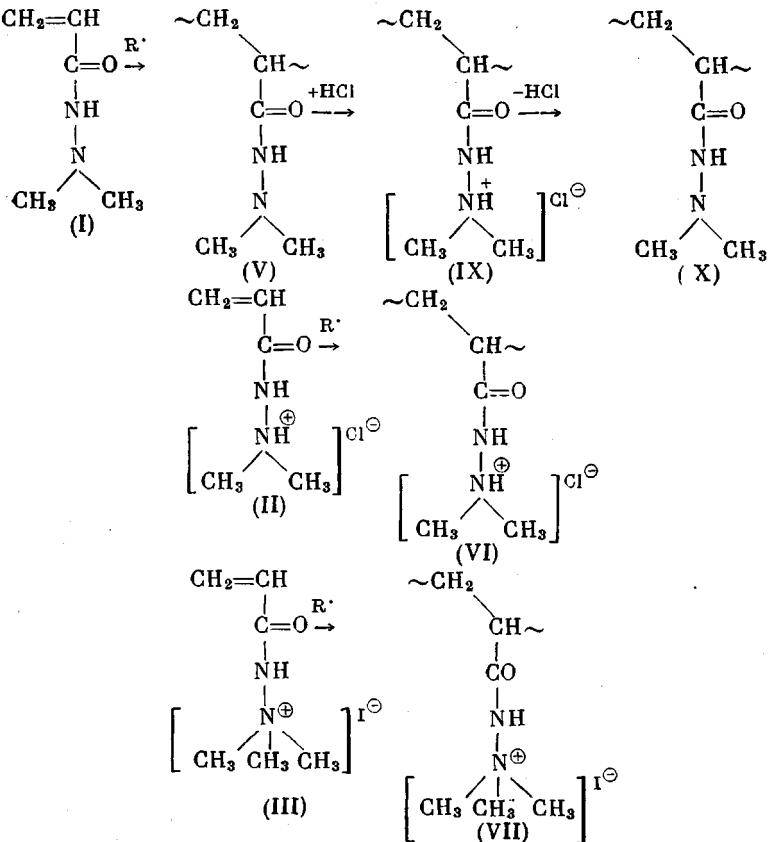
Таблица 2

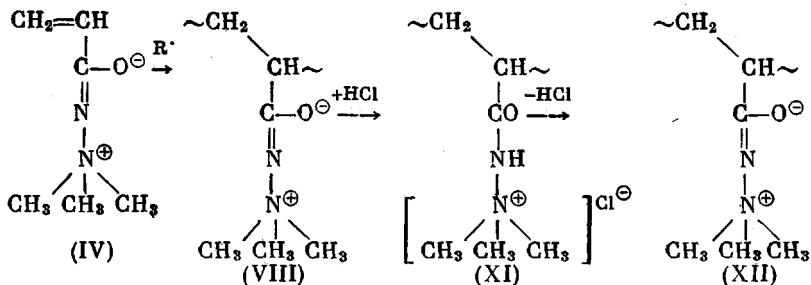
Характеристическая вязкость полимеров

Полимеры	Т. пл., °C	[η] в растворах NaCl				[η] в формамиде	Полимер	Т. пл., °C	[η] в формамиде
		0,2 н.	0,5 н.	1,0 н.	1,5 н.				
V	~230	0,62	—	—	—	0,5	IX	~200	0,68
VI	~190	1,0	—	—	—	1,14	X	~220	0,89
VII	~210	—	—	—	—	0,43	XI	~200	4,7
VIII	~200	—	4,9	4,0	4,3	5,6	XII	~190	5,4

солянокислую соль, из которой основание может быть выделено обратно с помощью анионита. Также и иодметилат ДМГАК (III) при пропускании через анионит отщепляет элементы иодистого водорода, превращаясь в биполярный ТМАИАК (IV). Последний с иодистым водородом может дать вновь ИМДМГАК [1].

Такие же взаимные переходы наблюдаются и при реакциях в полимерных цепях. Для аналогичных полимеров метакрилового ряда эти реакции описаны ранее [5, 7]. Полимераналогичные превращения в акриловом ряду могут быть представлены следующей схемой:





При пропускании газообразного хлористого водорода через раствор полимера V в абсолютном спирте получается полимерная соль ДМГАК (IX), которая на анионите отщепляет элементы хлористого водорода и снова превращается в полимерное основание (X). При пропускании сухого хлористого водорода через раствор полимера VIII в абсолютном спирте получали его полихлорметилат (XI), из которого полимерное основание (XII) выделяется при пропускании водного раствора полимера через анионит. Все образцы полимеров, полученные в процессе полимераналогичных превращений, охарактеризованы элементарным анализом на содержание азота и галоида, ИК-спектрами (см. табл. 1), температурами размягчения и величинами характеристической вязкости (см. табл. 2). Сравнение свойств полимеров, синтезированных полимеризацией мономеров и полимераналогичными превращениями, показывает, что полимеры V и X, VI и IX, VIII и XII идентичны (табл. 1).

Однако при сопоставлении величин характеристической вязкости, определенной в формамиде, видно, что полимер VI может быть получен с большим молекулярным весом прямой полимеризацией мономера, чем реакцией в цепях. Полимер VIII, синтезированный полимеризацией мономера, получается, по-видимому, очень большого молекулярного веса, вследствие чего и реакцией в цепях из него можно получить полигалоидометилат XI с большим молекулярным весом, чем в результате полимеризации мономера III в полимер VII.

Экспериментальная часть

Полимеризация. 1. 30%-ный раствор 3 г I в воде помещали в стеклянную ампулу, добавляли 1 вес.% ДАК и нагревали в запаянной ампуле в термостате при ступенчатом подъеме температуры от 40 до 60°, а затем до 80°, выдерживая при каждой температуре по 24 часа. Из полученного вязкого раствора полимер V осаждали выпариванием этого раствора в ацетон. Полимер отфильтровывали и сушили до постоянного веса в вакууме при 40°. Конверсия мономера в полимер V составляла 90%. Полимер растворим в воде, спирте, формамиде, диметилформамиде, нерастворим в ацетоне, хлороформе.

2. 3 г II растворяли в 5 мл воды и нагревали с 0,3 вес.% ДАК в запаянной ампуле по режиму, описанному в пункте 1). Полимер выделяли осаждением ацетоном, отфильтровывали, промывали и сушили до постоянного веса в вакууме при 40°; конверсия 70%. Полимер растворим в воде, формамиде, нерастворим в ацетоне, бензоле, спирте, диметилформамиде, хлороформе.

3. 3 г III растворяли в 5 мл воды с 1 вес.% ДАК и нагревали в запаянной ампуле по вышеописанному режиму. Полимер VII выделяли осаждением ацетоном, отфильтровывали, промывали и сушили до постоянного веса в вакууме при 40°. Конверсия мономера III в полимер VII составляла 65%; VII растворим в воде, формамиде и диметилформамиде, нерастворим в ацетоне, бензоле, этаноле, хлороформе.

4. 1,5 г IV в 3,5 мл воды с 0,3 вес.% ДАК нагревали в запаянной ампуле по режиму, описанному в пункте 1). Полимер VIII выделяли выпариванием его водного раствора в ацетон, отфильтровывали, промывали и сушили до постоянного веса в вакууме при 40°; конверсия 86%. Полимер растворим в воде, спирте и формамиде, нерастворим в ацетоне, бензоле, диметилформамиде и хлороформе.

Взаимные превращения полимеров. 1. При пропускании через раствор 1,5 г V в абсолютном спирте сухого хлористого водорода в течение часа образуется полимер IX. Его отфильтровывали, тщательно промывали ацетоном и сушили до постоянного веса в вакууме при 40°; выход полимера IX — 85% от теоретич. Полимер растворим в воде, формамиде, нерастворим в ацетоне, этаноле, бензоле и диметилформамиде.

2. Водный раствор 0,8 г полимера IX пропускали через колонку с ионообменной смолой (Амберлит ИРА-410). Из полученного раствора полимер X выделяли осаждением ацетоном, отфильтровывали, промывали и сушили до постоянного веса в вакууме при 40°; выход полимера 40% от теоретич. Полимер растворим в воде, спирте, формамиде, диметилформамиде, нерастворим в ацетоне, бензоле, хлороформе.

3. При пропускании через раствор 1,35 г VIII в абсолютном этаноле сухого хлористого водорода выпадал белый порошкообразный полимер. Его отфильтровывали и очищали переосаждением из водного раствора ацетоном. Выделенный полимер сушили до постоянного веса в вакууме при 40°. Выход полимера XI составлял 90% от теоретич.

4. Водный раствор 0,7 г полимера XI пропускали через колонку с ионообменной смолой (Амберлит ИРА-410). Полученный раствор упаривали до сиропообразного состояния. Полимер XII выделяли осаждением из этого раствора ацетоном. Затем полимер отфильтровывали и сушили до постоянного веса в вакууме при 40°; выход полимера 90% от теоретич. XII растворим в воде, спирте, формамиде, нерастворим в ацетоне, бензоле, диметилформамиде.

Характеристика синтезированных полимеров приведена в табл. 1 и 2.

Следует отметить, что полученные порошкообразные полимеры запрессовать в таблетки для измерения их температуры размягчения (T_g) на приборе ИФП не удалось. Поэтому T_g для всех образцов определяли на плитке (см. табл. 2).

Исходные мономеры получены по ранее описанным способам [1] со следующими характеристиками:

I т. пл. 84–84,5° (из гексана). Найдено, D: C 52,96; H 8,95; N 25,06. $C_5H_{10}N_2N$. Вычислено, %: C 52,63; H 8,77; N 24,56.

II т. пл. 139–140° (из диметилформамида). Найдено, %: C 39,48; H 7,29; Cl 23,30; N 18,65. $C_5H_{11}ClN_2O$. Вычислено, %: C 39,87; H 7,31; Cl 23,52; N 18,60.

III т. пл. 125–126°. Найдено, %: C 28,40; H 4,99; I 49,40; N 11,11. $C_6H_{13}IN_2O$. Вычислено, %: C 28,12; H 5,08; I 49,65; N 10,93.

IV т. пл. 102–103°. Найдено, %: C 56,25; H 9,47; N 22,00; $C_6H_{12}N_2O$. Вычислено, %: C 56,25; H 9,38; N 21,88.

Авторы выражают благодарность Г. А. Любимовой за снятие ИК-спектров полимеров в смеси с KBr на приборе Nippon-BUNKO DS-21, призма из NaCl.

Выводы

1. Впервые получены и охарактеризованы полимеры диметилгидразида акриловой кислоты, его солянокислой соли, иодметилата и триметиламиноимида акриловой кислоты.

2. Показана возможность взаимных переходов полидиметилгидразида акриловой кислоты $\xrightleftharpoons[+HCl]{-HCl}$ полимерная солянокислая его соль, и галоид-метилат диметилгидразида акриловой кислоты $\xrightleftharpoons[+HCl]{-HX}$ триметиламиноимид акриловой кислоты.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Овсянникова, Т. А. Соколова, Н. П. Запевалова, Ж. орган. химии, 4, 455, 1968.
- Н. П. Запевалова, Л. А. Овсянникова, Т. А. Соколова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 2200.
- Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Н. П. Запевалова, Ж. орган. химии, 2, 818, 1966.
- Т. А. Соколова, И. Н. Оsipova, Л. А. Овсянникова, Н. П. Запевалова, Ж. орган. химии, 3, 2252, 1967.
- Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Н. П. Запевалова, Высокомолек. соед., А10, 955, 1968.
- Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 6, 1150, 1964.
- Л. А. Овсянникова, И. Н. Осипова, Н. П. Запевалова, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., Б11, 55, 1969.

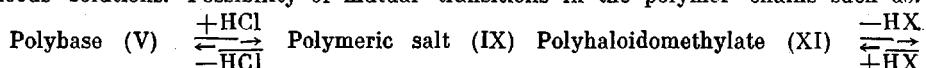
8. W. Kern, R. Schulz, Angew. Chem., 69, 153, 1957.
9. С. Е. Бреслер, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 2, изд-во «Химия», 1957, стр. 110.

POLYMERIZATION OF DIMETHYLHYDRAZIDE OF ACRYLIC ACID AND ITS POLYMERANALOGOUS REACTIONS

L. A. Ovsyannikova, T. A. Sokolova

Summary

Monomeric dimethylhydrazide of acrylic acid (I) and its hydrochloride (II), iodomethylate (III) and trimethylaminoimide of acrylic acid (IV) are polymerized in aqueous solutions. Possibility of mutual transitions in the polymer chains such as:



Polytrimethylaminoimide of acrylic acid (XII) has been shown. The polymers have been characterized with elementary analysis, glass temperatures and infrared spectra.