

Таблица 5

## Выход и состав исходных диангидридов

Q	R	Выход, %	Т. пл., °C	Элементный анализ, %					
				найдено			вычислено		
				C	H	N	C	H	N
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	25,40	196—197	57,90 58,30	2,33 2,31	4,89 4,96	58,80	2,45	4,29
				65,14 65,11	2,66 2,49	3,86 3,60	64,17	2,14	3,74
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	24,19	204—206	61,62 61,76	3,05 3,14	3,71 3,65	61,29	2,68	3,77
				65,15 65,16	2,65 2,80	3,59 3,29	65,71	2,38	3,33

получали по общему методу [3]. 0,01 моля ангидрида тримеллитовой кислоты, 0,005 моля соответствующего диацетата и 20 мл  $\alpha$ -бромнафтилина нагревали в токе инертного газа 8 час. при 285—290° с отгонкой выделяющейся уксусной кислоты.

Полученные эфироангидриды перекристаллизовывали из уксусного ангидрида. Свойства диангидридов тетракарбоновых кислот приведены в табл. 5.

Синтез ПБЭИ проводили двухстадийным методом [5] в растворе в ДМСО в токе инертного газа при 15—20°. Имидизацию пленок ПЭАК осуществляли термическим методом нагреванием в вакууме в течение 1 часа при 130 и затем при 150, 200 и 250° последовательно.

Исследование термической стабильности ПБЭИ проводили термогравиметрическим методом со скоростью подъема температуры 5 град/мин.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 X 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A15, 310, 1973.
2. Н. А. Адррова, А. И. Артиухов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A15, 153, 1973.
3. Н. А. Адррова, М. М. Котон, К. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., A13, 764, 1971.
4. K. Ponsold, D. Klemm, Chem. Ber., 99, 1506, 1966.
5. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.

УДК 541.64:547.39

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-МЕТИЛ, N-ЭТИЛГИДРАЗИДОВ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

И. Н. Осипова, Т. А. Соколова

Полимеры гидразидов  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кислот представляют большой интерес, так как являются высокомолекулярными соединениями с реакционными функциональными группами, что открывает путь к их модификации.

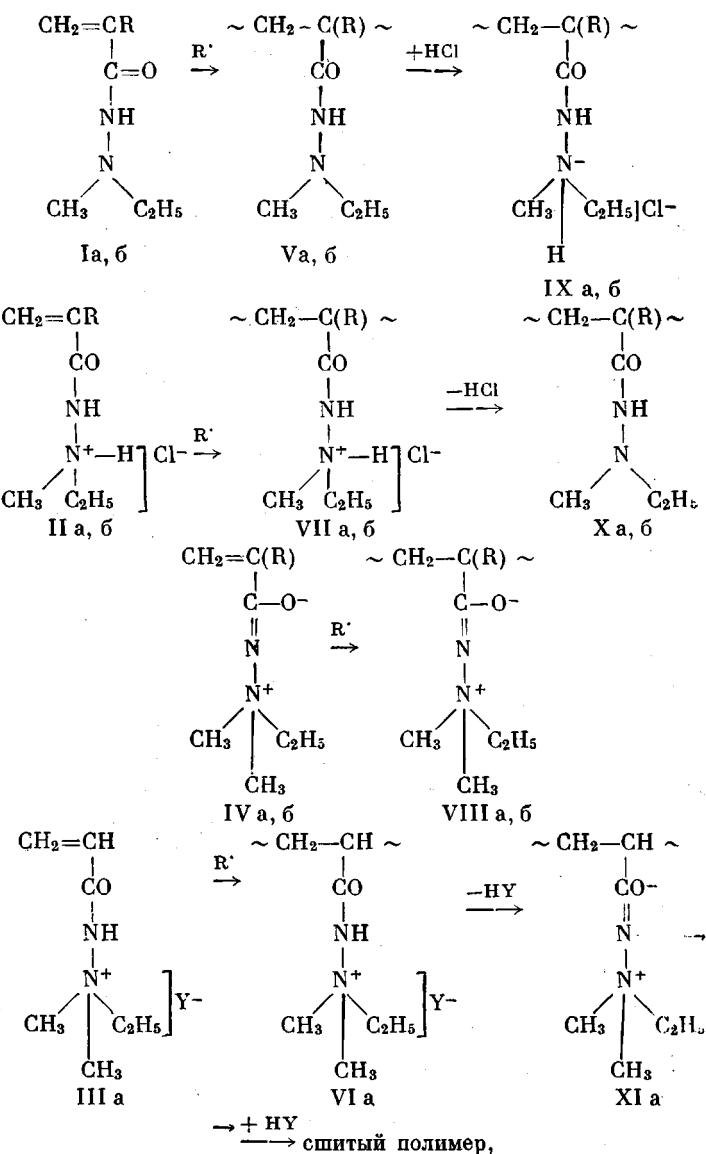
Настоящая статья посвящена исследованию способности к полимеризации новых мономеров: N-метил, N-этилгидразидов акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) (Ia, б), а также их солянокислых солей (IIa, б), иодметилатов (IIIa, б) и диметилэтаминоимидов (IVa, б).

Мономеры Ia, б в присутствии радикальных инициаторов в массе не полимеризуются, по-видимому, из-за сильного межмолекулярного взаимодействия, обусловленного водородными связями. Известно, что ассоциация

молекул мономеров затрудняет их полимеризацию в массе [1–4]. При нагревании выше температуры плавления в присутствии перекиси трет. бутила мономер IIб полимеризуется, образуя растворимый низкомолекулярный полимер с конверсией ~32%. По-видимому, появление положительного заряда на атоме азота активирует двойную связь этого мономера путем индукции [5]. Мономеры IIIа, б в тех же условиях дают лишь продукты циклизации мономеров до 65%.

Исследуемые мономеры являются аналогами диметилгидразидов АК и МАК, поэтому в дальнейшем мы проводили их полимеризацию также в водной среде [3, 4, 6]. При нагревании концентрированных водных растворов мономеров Iа, б в присутствии 1% динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) получали вязкие растворы, из которых полимеры выделяли осаждением в ацетон. Выходы составляли 7 и 12% соответственно.

Синтез проводили по схеме



где  $\text{R}'=\text{H}$  (а) и  $\text{CH}_3$  (б).

В таких же условиях полимеризовалась III<sub>a</sub>, б с конверсиями 65—67%. Мономеры IV<sub>a</sub>, б полимеризовались с конверсиями 76 и 94% соответственно при нагревании в воде с 0,3 вес.% ДАК, а мономеры IV<sub>a</sub>, б в этих условиях давали полимеры с конверсией 81 и 69%. Элементный состав синтезированных полимеров хорошо совпадает с вычисленным. Все полученные полимеры весьма гигроскопичны и после лиофильной сушки содержат еще заметное количество воды, что учитывали при их анализе. Этот факт известен для аналогичных полимеров [3, 4, 6, 7]. Некоторые свойства полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства полимеров

Полимер	T. раз- мягч., °C	[η] в форм- амиде	ν, см <sup>-1</sup>			Полимер	T. раз- мягч., °C	[η] в форм- амиде	ν, см <sup>-1</sup>		
			C—O	N—H...	N—C(O)				C—O	N—H...	N—C(O)
V <sub>a</sub>	116	0,63	1660	3200	—	VIII <sub>a</sub>	140	1,94	—	—	1580
V <sub>b</sub>	125	0,02	1675	3210	—	VIII <sub>b</sub>	154	0,32	—	—	1575
VI <sub>a</sub>	189	0,84	1705	3120	—	IX <sub>a</sub>	120	0,21	1700	3140	—
VI <sub>b</sub>	175	0,23	1695	3100	—	IX <sub>b</sub>	126	0,15	1695	3100	—
VII <sub>a</sub>	—	0,57	1700	3140	—	X <sub>a</sub>	130	1,07	1660	3200	—
VII <sub>b</sub>	128	1,74	1690	3100	—	X <sub>b</sub>	150	1,21	1675	3210	—
						XI <sub>a</sub>	—	0,80	—	—	1580

Как показано ранее на примере диметилгидразидов АК и МАК [3, 6, 8], изучаемые полимеры под влиянием кислот и оснований также способны к взаимным переходам. Так полимеры V<sub>a</sub>, б под влиянием хлористого водорода могут переходить в полисолянокислые соли IX<sub>a</sub>, б. При воздействии оснований (анионитов) VII<sub>a</sub>, б превращаются обратно в полигидразиды X<sub>a</sub>, б. При пропускании водного раствора иодметилата VI<sub>a</sub> через анионит выделяли полиоснование аминоимида XI<sub>a</sub>. Однако обработка XI<sub>a</sub> иодистоводородной кислотой приводила лишь к спитому полимеру.

Характеристика полимеров, полученных в результате полимераналогичных превращений подтверждает полную их идентичность с полимерами, полученными полимеризацией мономеров. Из сопоставления величин [η] полимеров (табл. 1) видно, что полисолянокислые соли VII<sub>a</sub>, б и полииаминоимиды VIII<sub>a</sub>, б получаются с большей вязкостью из своих мономеров (III<sub>a</sub>, б и IV<sub>a</sub>, б). Полигидразиды X<sub>a</sub>, б с более высокой [η] следует получать путем реакции в цепях из полисолянокислых солей VII<sub>a</sub>, б.

**Полимеризация.** Способ 1. Раствор 2,5 г I<sub>a</sub> в 4 мл воды с 1 вес.% ДАК помещали в ампулу, запаивали в атмосфере аргона и нагревали при ступенчатом подъеме температуры от 40 до 60 и 80° с выдержкой при каждой температуре по 24 часа. Полимер выделяли, высаживая в ацетон, и подвергали лиофильной сушки. Полимер из I<sub>b</sub> получали в аналогичных условиях. Оба полимера (V<sub>a</sub>, б) растворимы в воде, спирте, формамиде (ФА), диметилформамиде (ДМФА); нерастворимы в ацетоне, бензole,  $\text{CHCl}_3$ .

Способ 2. Раствор 0,5 г II<sub>a</sub>, б в 1 мл воды с 0,3 вес.% ДАК нагревали, выделяли и сушили по вышеописанному режиму. Полимеры VII<sub>a</sub>, б растворимы в воде, этаноле, ФА. Нерастворимы в ацетоне, бензole, ДМФА.

Способ 3. Из мономеров III<sub>a</sub>, б по способу 2 получали полимеры VI<sub>a</sub>, б, которые растворимы в воде, ФА, ДМФА и нерастворимы в ацетоне, бензole, хлорформе.

Способ 4. Из мономеров IV<sub>a</sub>, б в таких же условиях получали полимеры VII<sub>a</sub>, б, растворимые в воде, этаноле, ФА,  $\text{CCl}_4$  и нерастворимые в ацетоне, бензole, ДМФА.

**Реакции в цепях.** Способ 1. При пропускании через раствор V<sub>a</sub>, б в абсолютном спирте сухого хлористого водорода в течение 1 часа получали полимеры IX<sub>a</sub>, б, которые отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили до постоянного веса в вакууме при 50°. Полимеры растворимы в воде, ФА; нерастворимы в ацетоне, этаноле, бензole, ДМФА.

**Способ 2.** Водные растворы полимеров VII<sub>a</sub>, б пропускали через колонку с анионитом (амберлит ИРА-410). Из водного раствора полимеры Ха, б выделяли осаждением ацетоном, отфильтровывали и сушили в условиях способа 1. Полимеры растворимы в воде, спирте, ФА, ДМФА; нерастворимы в ацетоне, бензоле,  $\text{CHCl}_3$ .

**Способ 3.** Из раствора полимера VI<sub>a</sub> после обработки по способу 2 выделяли осаждением ацетоном полимер XI<sub>a</sub>, растворимый в воде, спирте, ФА; нерастворимый в ацетоне, бензоле, диоксане. Характеристика полученных этим путем полимеров приведена в табл. 1, 2.

Исходные мономеры получали по способу [9], их характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Характеристики исходных мономеров

Моно- мер	Т. пл., °C	Брутто-фор- мула	Элементный состав, %							
			найдено				вычислено			
			C	H	N	Hal	C	H	N	Hal
Ia	57 (гептан)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	56,11 55,85	9,71 9,54	21,75 21,28	—	56,25	9,37	21,85	—
Iб	40 (петро- лейный эфир)	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	58,87 59,26	9,83 9,74	19,57 19,30	—	59,15	9,85	19,71	—
IIa	74 (абс. спирт)	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OCl}$	—	—	—	20,76 21,54	—	—	—	21,58
IIб	127 (абс. спирт)		46,84 46,74	8,13 8,56	15,31 15,53	20,59 20,60	47,06	8,40	15,68	19,88
IIIa	78 (абс. спирт)	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OI}$	—	—	—	47,03 47,47	—	—	—	47,03
IIIб	107—107,5 (абс. спирт)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OI}$	—	—	—	44,69 44,55	—	—	—	44,71
IVa	87 (возгон- ка)	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	58,74 58,53	9,88 9,82	19,24 19,45	—	59,15	9,85	19,71	—
IVб	77 (возгон- ка)		60,67 60,89	10,15 10,49	17,98 17,90	—	61,53	10,25	17,95	—

ИК-спектры соединений снимали в таблетках с КВг на приборе Nippon BUNKO; DS-21, призма из  $\text{NaCl}$ . Температуру размягчения определяли на приборе ИВС.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1822.
2. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 6, 1150, 1964.
3. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Н. П. Запевалова, Высокомолек. соед., A10, 955, 1968.
4. Л. А. Овсянникова, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., A11, 564, 1969.
5. S. Tagzuke, High Polymers Japan, 16, 782, 1967.
6. Л. А. Овсянникова, И. Н. Осипова, Н. П. Запевалова, Т. А. Соколова, Высокомолек. соед., B11, 55, 1969.
7. W. Kern, R. Schulz, Angew. Chem., 69, 153, 1957.
8. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Н. П. Запевалова, Ж. органич. химии, 2, 818, 1966.
9. Т. А. Соколова, И. Н. Осипова, Ж. органич. химии, 7, 1826, 1971.