

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
ПУТЕМ ЦИКЛИЗАЦИИ В ЦЕПЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ
ПРИ ИХ ЧАСТИЧНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

*C. E. Бреслер, M. M. Котон, A. T. Осьминская,
A. Г. Попов, M. H. Савицкая*

В процессе изучавшейся нами термической деструкции таких полярных полимеров, как полиметилметакриламид и полиметакриловая кислота, наблюдается выделение летучих продуктов (метиламина, воды) и образование циклических структур в цепи главных валентностей. В результате этого значительно возрастает термостабильность полимеров. На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые термической дест-

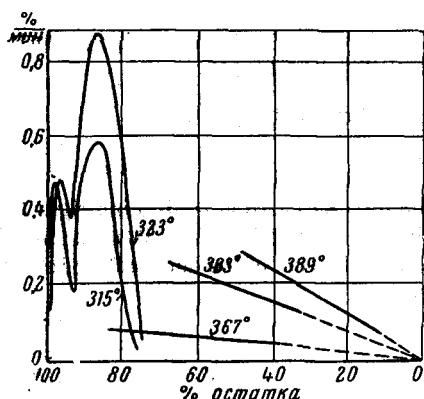


Рис. 1

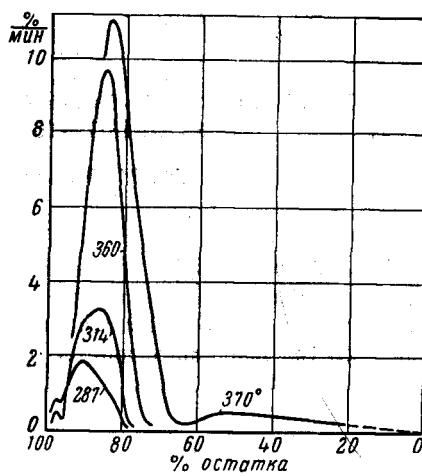


Рис. 2

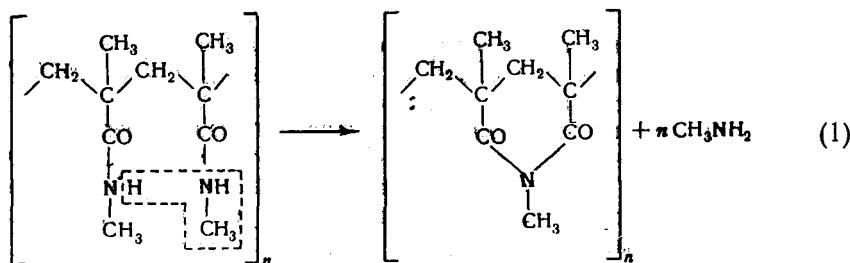
Рис. 1. Кинетические кривые деструкции полиметилметакриламида в вакууме
Кривые при 367, 383 и 389° относятся к полимеру, предварительно циклизованному в вакууме при 320°

Рис. 2. Кинетические кривые деструкции полиметакриловой кислоты в вакууме

рукции в вакууме полиметилметакриламида и полиметакриловой кислоты. В том и другом случае, как видно из этих рисунков, наблюдается два этапа деструкции. После некоторой частичной деструкции полимеров скорость их распада становится незначительной, и дальнейший распад происходит лишь при значительно более высоких температурах.

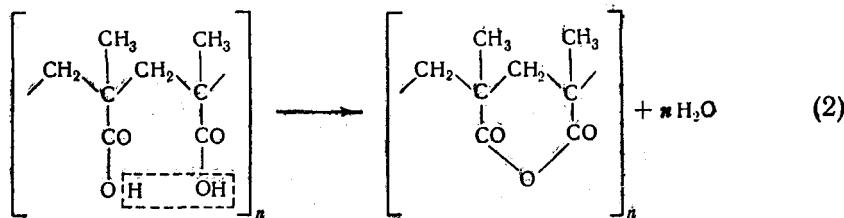
В случае полиметилметакриламида вначале происходит дезаминирование полимера с выделением летучего метиламина и образованием устойчивого шестичленного кольца. Таким образом, полимер с боковыми полярными группами превращается в полимер с циклами в цепи,

чем и обусловлено возрастание термостабильности такого частично разрушенного полимера по сравнению с исходным. Полимер остается линейным и растворимым. Интересно отметить, что если исходный полиметилметакриламид растворим в воде, то после циклизации он теряет способность растворяться в воде, но становится растворимым в бензоле и хлороформе. На возможность образования азотсодержащих колец в полимерной цепи метакриламида указывали ранее Кроивелс и Сметс [1]. Реакцию дезаминирования полиметилметакриламида можно представить следующим уравнением:

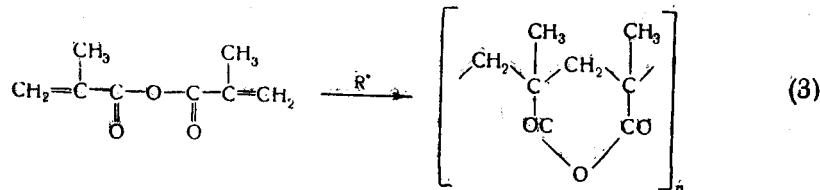


Определение содержания азота в исходном и подвергнутом нагреванию образцах показывает, что количество азота уменьшается по мере деструкции с 14,02% (исходный образец) до 8,33–8,36% (циклизованный образец), т. е. действительно циклизация идет с дезаминированием. При этом происходит уменьшение молекулярного веса полимера.

В случае полиметакриловой кислоты масс-спектрометрически установлено, что вода является основным продуктом деструкции. Частичную дегидратацию полиметакриловой кислоты с образованием полиметакрилового ангидрида повышенной термической стабильности можно представить себе происходящей по такой схеме:



Нами показано также, что при циклополимеризации метакрилового ангидрида в условиях реакции Батлера [2] образуется линейный высокомолекулярный полимер с температурой плавления 200°:



Экспериментальная часть

Термическую деструкцию полиметилметакриламида и полиметакриловой кислоты в вакууме производили на уже описанной ранее установке [3]. Градуировку прибора производили путем сравнения дей-

ствительной убыли веса образца в конце опыта с величиной, вычисленной при интегрировании манометрически измеренной кривой кинетики. Очевидно, что такой способ точен при условии, что состав продуктов деструкции постоянен.

Дезаминирование полиметилметакриламида проводили в различных условиях. Опытным путем было установлено, что частичное дезаминирование полиметилметакриламида в вакууме происходит при 310—320°. После 1,5-час. нагревания образуется растворимый в бензоле и нерастворимый в воде полимер с температурой размягчения ~220°.

В табл. 1 приведены результаты анализов на азот в исходном и частично разрушенных образцах.

При проведении частичной деструкции в атмосфере водорода частичное дезаминирование протекает при температурах на 30—40° ниже и получаемый циклизованный полимер не желтеет.

Образование циклического полимера полиметилметакриламида наблюдается не только при термической деструкции, но и при нагревании в водном растворе при 140° в присутствии катализаторов (НВг) в запаянных ампулах. В табл. 2 приведены некоторые данные о дезаминировании полиметилметакриламида в водном растворе.

Таблица 1

Содержание азота в исходном и частично разрушенных образцах полиметилметакриламида

Температура деструкции, °С	Содержание азота, %	
	найдено	вычислено
310	8,33	8,37
280	8,34	8,37
280	8,36	8,37
Исходный образец	14,02	14,14

Таблица 2

Содержание азота в образцах полиметилметакриламида после нагревания водного раствора при 140°

Продолжительность нагревания, часы	Выход циклизованного полимера, %	Содержание азота, %	
		найдено	вычислено (при полной циклизации)
10	70	12,54	8,37
30	80	10,02	8,37
48	80	10,08	8,37

Повышение содержание азота в циклизованных образцах полиметилметакриламида по сравнению с ожидавшимся в предположении полной циклизации, по-видимому, указывает на то, что в более мягких условиях (при 140° в присутствии НВг) реакция дезаминирования и одновременной циклизации не проходит до конца.

Полимеризацию метакрилового ангидрида проводили в бензоле или диметилформамиде в присутствии перекиси бензоила. К 8%-ному раствору метакрилового ангидрида в сухом бензоле прибавляли 0,5—1,0% перекиси бензоила и полимеризовали в запаянных ампулах при 50—70° в течение 5—20 час. Образующийся полимер метакрилового ангидрида выпадал из бензольного раствора, осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали до постоянного веса в вакууме при 50°. Выход полимера 80—85%. Полиметакриловый ангидрид растворим в диметилформамиде. Приведенная вязкость $[\eta]$ менялась от 0,6 до 0,8 дл/г в зависимости от условий полимеризации. Образцы полиметакрилового ангидрида имеют высокую температуру размягчения (~200°). Они во всем подобны образцам полимеров, полученным путем частичной деструкции (дегидратацией с циклизацией) полиметакриловой кислоты.

Выводы

В процессе частичной деструкции некоторых полимеров винилового ряда (полиметилметакриламид, полиметакриловая кислота) происходит выделение летучих продуктов (метиламин, вода) и образование циклов

в цепи главных валентностей. В результате образования циклов в цепи значительно повышается термостабильность полимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Crouwels, G. Smets, Bull. Soc. chim., Belges, 59, 182, 1956.
2. A. C rawshaw, G. Butler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5464, 1958.
3. С. Е. Б р е с л е р, А. Т. О сь м и н с к а я, А. Г. П о п о в, Е. М. С а м и н с к и й,
С. Я. Ф р е н к е л ь, Коллоидн. ж., 20, 403, 1958.

INCREASED POLYMER THERMOSTABILITY BY CYCLIZATION IN MACROMOLECULAR CHAINS DURING PARTIAL DECOMPOSITION

*S. E. Bresler, M. M. Koton, A. T. Osminskaya, A. G. Popov,
M. N. Savitskaya*

Summary

It has been shown that in the process of the partial decomposition of polymers of the vinyl series (polymethylmethacrylamide, polymethacrylic acid)-volatile products (methylamine, water) are evolved and cycles are formed in the macromolecular chains. The formation of cycles in the primary valency chains causes a considerable rise in thermostability of the partially disintegrated polymer as compared to the initial compound. The polymer remains linear and soluble, but polymers soluble in water become benzene and chloroform soluble. The specimens were decomposed in vacuum in an arrangement described earlier (3). In addition partial desamination of polymethylmethacrylamide was carried out in an atmosphere of hydrogen or on heating at 140°C an aqueous solution of the polymer in sealed tubes in the presence of a catalyst (HBr).