

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) X

1968

№ 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 66.095.26.678.746.678.01:54

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-КАРБАМИЛМАЛЬИМИДА И ДЕГИДРАТАЦИЯ ЕГО ПОЛИМЕРА

*В. С. Иванов, И. Н. Бежан, В. К. Смирнова,
Э. Н. Константинова, Н. А. Ягорская*

Радиационная полимеризация некоторых замещенных имидов малеиновой кислоты (преимущественно в твердом состоянии) и свойства образующихся полимеров были описаны ранее [1—4].

В настоящей работе изучалась радиационная полимеризация N-карбамилмальтимида (КМИ) в твердом и жидкоком состояниях под действием γ -излучения Co^{60} [5]. Полимер КМИ представляет интерес, поскольку имеется потенциальная возможность его модификации по реакционноспособной амидной группе с переходом к полимальтимидам с другими заместителями. В настоящей работе изучено действие некоторых дегидратирующих агентов на поли-N-карбамилмальтимид (ПКМИ).

Экспериментальная часть

Синтез КМИ (т. пл. 157°) проводили конденсацией малеинового ангидрида с мочевиной [6]. Методика заполнения ампул, облучения, выделения и характеристики полимера аналогична описанной ранее [4]. Дополнительно полимер характеризовали термогравиметрическим анализом на приборе ТУ-1М [7].

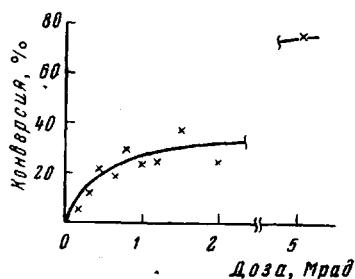
Дегидратацию ПКМИ проводили в присутствии хлористого тионила [8], фосфорного ангидрида [9] и сульфаминовой кислоты [10]. Последнюю синтезировали по описанной методике [11]. Полученный в результате модификации полимер характеризовали по растворимости, элементарному составу и ИК-спектрам.

Результаты и их обсуждение

Радиационная полимеризация КМИ. Было изучено влияние поглощенной дозы, мощности дозы и температуры. Влияние поглощенной дозы показано на рисунке.

Опыты проводили при 148—150°, т. е. в твердой фазе на несколько градусов ниже температуры плавления мономера.

Выход полимера сначала возрастает с увеличением дозы. Затем выше 0,5 Мрад имеет место затухание процесса, который развивается вновь при повышенных дозах. При дозе 5 Мрад конверсия достигает 80%. По-видимому, этот случай является иллюстрацией типа кинетической кривой, когда при твердофазной реакции в кристалле мономера имеется ограниченное число участков для зарождения новой фазы [12].



Влияние поглощенной дозы на выход ПКМИ (148—150°, мощность дозы 0,35 Мрад/час)

Влияние температуры облучения представлено в таблице.

Радикальная полимеризация КМИ
(Поглощенная доза 1 *Мрад*, мощность дозы 0,35 *Мрад/час*, в азоте)

T, °C	Выход полимера, вес. %	[η], дЛ/г	T, °C	Выход полимера, вес. %	[η], дЛ/г
20	0	—	156	73,1	0,15
100	0,12	0,09	162	74,2	Не определяли
145	22,3	0,12	175	79,4	Не определяли

При температуре ниже 100° полимеризация практически не идет. С ростом температуры молекулы мономера приобретают некоторую подвижность. Это облегчает протекание реакции первичного радикала (или ионной пары) с ближайшей молекулой мономера, так как позволяет первичной инициирующей частице быстро реализовать ориентацию, благоприятную для реакции. Далее происходит практически мгновенная полимеризация кристаллита [13]. При переходе из твердой фазы в жидкую практически не отмечается уменьшения конверсии.

Влияние мощности дозы показывает, что с ее увеличением при дозе 0,3 *Мрад* и 145° скорость твердофазной полимеризации растет с 7,5%/час при мощности дозы 0,04 *Мрад/час* до 12,6%/час при мощности дозы 0,3 *Мрад/час*.

Характеристика полимера. ПКМИ растворим в диметилформамиде, на- бухает в бромоформе, нерастворим в диоксане, этилацетате, бензоле, циклогексане, хлороформе, *n*-гептане, сероуглероде, ледяной уксусной кислоте, метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, горячей воде. Из раствора полимера в пиридине получены пленки с удовлетворительной адгезией к стеклу, что не было отмечено для других N-замещенных полимальимидов [1, 3] за исключением N-оксимальимида [4].

Растворы полимеров в диметилформамиде в отличие от мономера окрашены в интенсивный малиновый цвет, который исчезает при подкислении раствора. Характеристическая вязкость была определена в растворе в диметилформамиде при 20°. Ее значение растет с повышением температуры облучения от 0,09 (при 100°) до 0,15 (при 156°) (таблица). При увеличении дозы характеристическая вязкость также изменяется, достигая максимума при 2 *Мрад*. В области более высоких доз она несколько падает, что может быть связано с деструкцией полимера.

ПКМИ представляет собой, по данным рентгеноструктурного анализа, аморфный порошок с весьма небольшим содержанием кристаллической фазы от бледно-серого до песочного цвета с т. размягч. 225° (определен термомеханическим методом на приборе ИВС [14]), т. разлож. 310°.

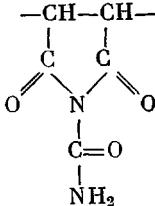
Термогравиметрический анализ ПКМИ в атмосфере воздуха был проведен в сопоставлении с радиационным поли-N-фенилмальимидом [15]. Последний показал большую термостойкость, что связано с наличием стабильного заместителя, каким является бензольное кольцо по сравнению с карбамильной группой.

ИК-спектры КМИ и его радиационного полимера имеют полосы поглощения, характерные для C=O и C—N-связей имидного цикла [1, 4].

Исчезновение полос при 696 и 756 см^{-1} в ИК-спектре полимера по сравнению с мономером указывает на то, что полимеризация происходит за счет —CH=CH-связи в цикле. Это соответствует данным, полученным при изучении полимеризации других мальимидов [1, 3, 4].

Таким образом, ПКМИ по своей структуре представляет собой линейный полимер с гетероциклами в основной цепи, имеющий у азота в каче-

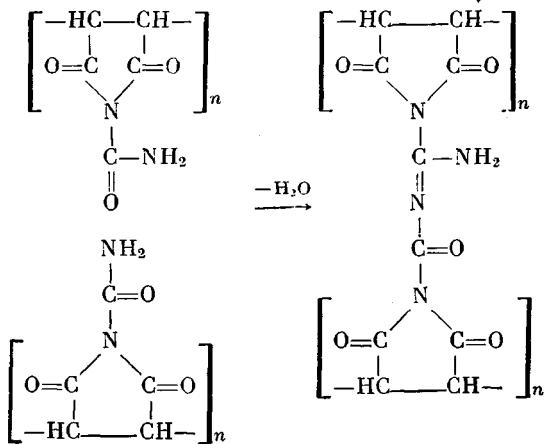
стве заместителя амидную группу:



Дегидратация радиационного ПКМИ. Элементарный анализ, растворимость и ИК-спектры полимеров, полученных в результате нагревания ПКМИ в присутствии хлористого тионила (на кипящей водяной бане) и фосфорного ангидрида (10%-ный раствор в диметилформамиде при 150—155°), показали, что состав и микроструктура исходного полимера при этих условиях не изменяются.

Продукт (4,5 г), полученный в результате нагревания при 200—220° в течение одного часа 5 г ПКМИ с 8,5 г сульфаминовой кислоты, растворялся в диметилформамиде частично. Растворимая часть (~10%) по ИК-спектру не отличается от исходного полимера. В ИК-спектре нерастворимой части появилась широкая интенсивная полоса поглощения с частотой 1600 cm^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям связи C=N [16]. Кроме того, исчезла полоса 1180 cm^{-1} и появилась полоса 1104 cm^{-1} .

Этот продукт не растворяется в органических растворителях. Факт нерастворимости полимера, а также данные ИК-спектроскопии позволяют предположить, что это вещество является продуктом межмолекулярной дегидратации макромолекул ПКМИ, которая, вероятно, протекает по следующей схеме:



Элементарный анализ на азот указанных продуктов показал некоторое увеличение его содержания по сравнению с ПКМИ, что также согласуется с представлением о межмолекулярной дегидратации. Качественный анализ нерастворимого продукта на серу показал ее отсутствие. Это свидетельствует о том, что нерастворимость продукта не может быть объяснена сшивкой полимера за счет серы дегидратирующего агента.

Опыты по действию дегидратирующих агентов на ПКМИ были попыткой получения нитрильного производного. Однако в ИК-спектре модифицированного продукта не была обнаружена полоса поглощения в области 2100—2300 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний связи C≡N. Вероятно, для получения из ПКМИ соответствующего нитрильного производного необходимы иные условия.

Авторы глубоко благодарны А. Х. Брегеру и В. А. Гольдину за радиационную обработку и С. К. Захарову за определение температуры размягчения полимеров.

Выводы

1. Изучена радиационная полимеризация N-карбамилмальимида в зависимости от дозы, мощности дозы и температуры в твердом и жидким состояниях. В твердой фазе отмечено частичное ограничение процесса.

2. Поли-N-карбамилмальимида охарактеризован по температурам размягчения и разложения, растворимости в различных растворителях, характеристической вязкости, ИК-спектру, рентгеноструктурным и термогравиметрическим анализом.

3. Действие на радиационный поли-N-карбамилмальимида фосфорного ангидрида, хлористого тионила и сульфаминовой кислоты показало, что частичная модификация полимера достигается в исследованных условиях только в случае последней. При этом образуется нерастворимый продукт. Предполагается, что его возникновение связано с межмолекулярной дегидратацией амидных групп.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, М. Мамцак, Ю. В. Медведев, Л. К. Левандо, Высокомолек. соед., 7, 193, 1965.
2. В. С. Иванов, И. П. Бежан, Л. К. Левандо, Вестник ЛГУ, 1965, № 10, 157.
3. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, В. П. Боряз, XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии, Москва, июль 1965, Доклад В28.
4. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, ЦАО ЮН, Высокомолек. соед., А9, 899, 1968.
5. В. С. Иванов, И. П. Концева, Авт. свид. 170 677, 1965, Бюлл. изобретений, 1965, № 9, 69.
6. R. O. Fawcett, R. H. Snugger, C. E. Bugh, K. P. Conger, F. S. Dovell, R. J. Kelly, C. H. Stitel, J. Organ. Chem., 25, 56, 1960.
7. В. П. Иванова, Ф. Я. Биндуль, Записки Всесоюзн. минералогич. об-ва, серия 2, ч. 89, вып. 5, 560, 1960.
8. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, вып. 1, кн. 1, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 718.
9. В. Хикки и боттом, Реакции органических соединений, ГОНТИ, 1939, стр. 295.
10. А. В. Кирсанов, Ю. М. Золотов, Ж. общ. химии, 20, 284, 1956.
11. Г. Брауэр, Руководство по препаративной неорганической химии, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 257.
12. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
13. Н. Н. Семенов, Химия и техн. полимеров, 1960, № 7—8, 200.
14. С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.
15. В. С. Иванов, М. Мамцак, Ю. В. Медведев, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 37.
16. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 384.

УДК 678.742:54-185:54.124/128

О ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ СМЕСЕЙ АТАКТИЧЕСКОГО И ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

И. С. Ляхович, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков

Как известно [1], аморфный полипропилен (ПП) является пластификатором грубоструктурного типа для изотактического ПП. Хотя введение аморфного ПП в кристаллический не снижает температуру стеклования (T_g) последнего, изготовление композиций разного состава из этих полимеров улучшает эластические свойства таких систем. При исследовании температурно-временной зависимости прочности установлено, что долго-