

5. E. O. Fischer, G. G. Burger, J. Naturforsch., 77, 16b, 1961.
6. К. В. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 86.
7. Б. А. Долгоплоск, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 164, 1300, 1965.
8. Б. А. Долгоплоск, И. И. Моисеев, Е. И. Тинякова, Докл. АН СССР, 173, 1087, 1967.

УДК 541.64:678. (744 + 55) - 13

РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА ИМИДОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ

В. С. Иванов, М. М. Погорелова, В. К. Смирнова

Настоящая работа показывает возможность получения привитых сополимеров имидов малеиновой кислоты (мальмидов) и эпоксидных смол. Такие имидополиэпоксиды, сохраняя адгезионную способность эпоксидной смолы, приобретают повышенную термостабильность. Прививку проводили радиационно-химическим методом, который в такого рода задачах становится все более распространенным. В частности, в [1, 2] было показано, что путем прививки имидов малеиновой кислоты на полиорганосилоксаны получены привитые сополимеры типа РИПС (радиационные имидополиорганосилоксаны), сочетающие в себе ценные свойства, соответствующих гомополимеров.

В работе были синтезированы новые привитые сополимеры типа РИЭС — радиационные имидоэпоксидные смолы [3]. Повышение термостойкости эпоксидных смол обеспечивается свойствами гомополимеров мальмидов [4—6].

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В качестве исходных полимеров использовали эпоксидные смолы: диановую типа ЭД-6 (мол. вес 430—600), содержащую 14—18% эпоксидных групп [7] и этиольную типа ЭЭТ, содержащую 24—26% эпоксидных групп [8].

В качестве прививаемых имидов были взяты N-фенилмальмид (N-ФМИ) производства Харьковского завода химреактивов (ТУ ХЗ-147-64) и N-м-хлорфенилмальмид (N-м-ХФМИ), синтезированный по описанной методике [9, 10].

Методика. Прививку проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона под действием быстрых электронов (1,5 Мэв) на электростатическом генераторе Ван де Граафа ЭГ-5-Э в расплаве мономера. Условия облучения: мощность дозы $2,2 \cdot 10^4$ рад/сек, поглощенная доза 20 Мрад, температура 100°. Ампулы помещали на расстоянии 100 мм от «выходного окна» развертывающего устройства ускорителя в жидкостном термостате с электрообогревом; для равномерности облучения осуществляли вращение ампул вокруг продольной оси со скоростью 20—80 об/мин [3, 10].

Для отделения от гомополимера имида продукты облучения обрабатывали горячим диоксаном, в котором они полностью растворялись в случае смолы ЭЭТ (образование гомополимера не имело места) и частично — в случае ЭД-6. Из экстракта этанолом осаждали привитый сополимер РИЭС.

Кроме твердых продуктов РИЭС из экстракта после отгонки растворителя выделяли вязкотекучие продукты, представляющие собой другую фракцию привитого сополимера в смеси с мономерным имидом и непрореагировавшей эпоксидной смолой.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенной работы были получены объемно-привитые сополимеры — имидополиэпоксиды. Условия получения привитых сополимеров типа РИЭС и выходы продуктов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, наименьший выход твердых продуктов имеет место в присутствии метанола, что может быть следствием ингибирования процесса. Основное внимание в работе было уделено твердым продуктам сополимеров РИЭС.

Наличие азота в полученных полимерных продуктах, хотя и заниженное по сравнению с полимальмидами (8,1%), свидетельствует о том, что последние представляют собой сополимеры. Другим доказательством образования привитых сополимеров являются результаты исследования

ИК-спектров. Изучение спектров этих веществ позволяет сделать заключение об их структуре. На рис. 1, 2 приведены ИК-спектры некоторых сополимеров РИЭС в сравнении со спектрами гомополимеров соответствующих мальмидов и исходных эпоксидных смол. Сравнивая ИК-спектры РИЭС и соответствующих гомополимеров, можно видеть появление в РИЭС слабой полосы 1242 см^{-1} , которая отсутствует в спектрах полимидов. Наличие этой полосы в РИЭС указывает на присутствие эпоксидных групп $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$

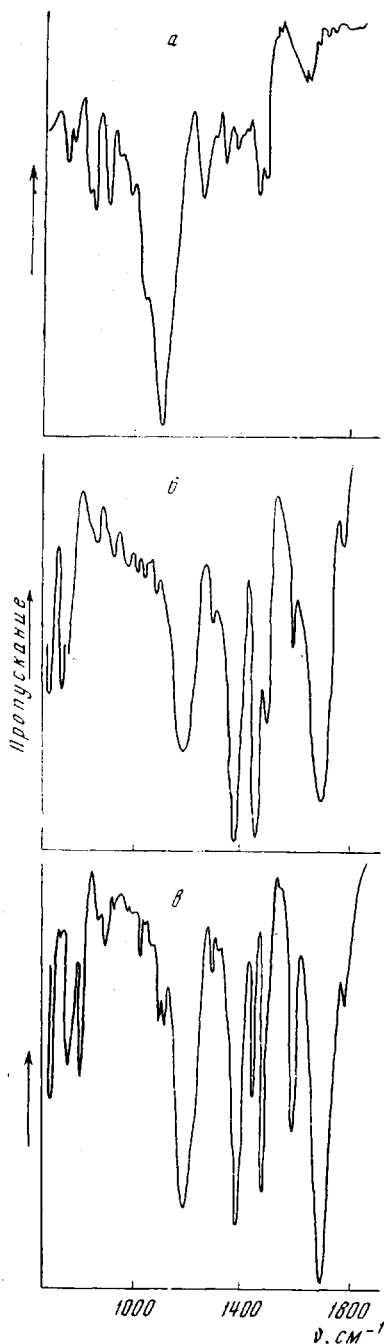


Рис. 1. ИК-спектры: а — эпоксидной смолы ЭЭТ; б — поли-N-фенилмальмида; в — поли-N-м-хлорфенилмальмида

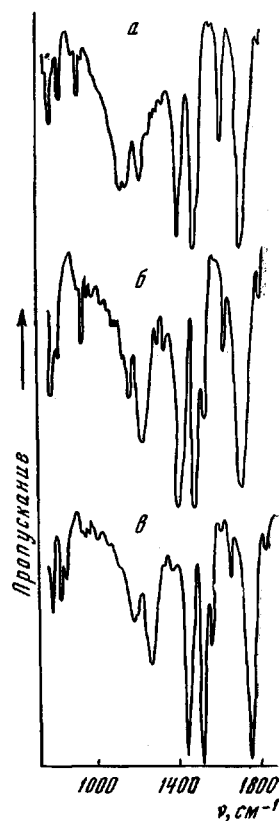


Рис. 2. ИК-спектры привитых сополимеров: а — РИЭС-3; б — РИЭС-5; в — РИЭС-7

[11], которые являются устойчивыми к радиационным воздействиям [12]. По литературным данным полоса $1260\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ соответствует валент-

ным колебаниям связи С—О в эпоксидах [13]. В спектре смолы ЭЭТ (рис. 1, а) наиболее интенсивной является полоса 1095 см^{-1} , соответствующая связи С—О в алифатических эфирах [9]. Эта полоса также постоянно появляется во всех спектрах РИЭС и отсутствует в спектре гомополимера имидов. Менее характерной является полоса 830 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям С—О-связи в эпоксидных соеди-

Таблица 1
Радиационная прививка мальимидов к эпоксидным смолам
(100° ; мощность дозы $2,2 \cdot 10^4\text{ рад/сек}$; поглощенная доза 20 М рад)

Тип сополимера	Эпоксидная смола	Имид	Весовое соотношение смола : имид в исходной смеси	Выход сополимера в расчете на исходную смесь; вес. %	Содержание в сополимере, %	
					азота	привитого имиды
РИЭС-1	ЭД-6	N-ФМИ	2 : 3	9,7	5,60	69,1
РИЭС-3	ЭЭТ	То же	2 : 3	24,5	5,40	67,0
РИЭС-4	ЭЭТ	» »	4 : 1	—	—	—
РИЭС-5	ЭЭТ	» »	1 : 5	9,0	6,95	85,8
РИЭС-6*	ЭЭТ	» »	2 : 3	3,3	6,31	78,0
РИЭС-7	ЭЭТ	N-м-ХФМИ	2 : 3	41,8	3,60	44,5
РИЭС-8	(ЭД-6+ЭЭТ)	N-ФМИ	2 : 3	20,5	6,40	79,0
РИЭС-9	(ЭД-6+ЭЭТ) 5 : 2 3 : 2	То же	2 : 3	28,5	5,90	72,8

* Прививка в присутствии метанола.

нениях [14]. Она также появляется в спектрах сополимеров, но ее трудно идентифицировать, так как она перекрывается внеплоскостными деформационными колебаниями связи С—Н в бензольном ядре.

В ИК-спектрах РИЭС (рис. 2) отмечаются также типичные для имидов и имидных полимеров полосы поглощения 1766 и 1696 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям С=О в имидном цикле, а также полоса в области 1370 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям С—N—С в имидном цикле [15].

Таблица 2
Температуры размягчения и разложения твердых сополимеров РИЭС и гомополимеров мальимидов, $^\circ\text{C}$

Характеристика	Полимер								
	РИЭС-1	РИЭС-3	РИЭС-5	РИЭС-6	РИЭС-7	РИЭС-8	РИЭС-9	Поли-N-ФМИ	Поли-N-м-ХФМИ
Т. размягч.	99	111	165	Не определялось	81	94	118	300	316
Т. разл.	375	370	348	320	375	370	350	390	590

Следовательно, наличие в ИК-спектрах РИЭС полос, характерных для эпоксидных смол и полимальимидов является другим доказательством того, что исследуемые вещества действительно являются привитыми сополимерами. Для выделенных радиационно-привитых твердых сополимеров РИЭС была определена их растворимость, температуры размягчения, разложения и их адгезионная способность.

Привитые сополимеры РИЭС представляют собой порошки от белого до светло-коричневого цвета, растворимые при 20° в диметилформамиде, нитробензоле и диоксане, т. е. их растворимость значительно ниже, чем

у эпоксидных смол, что характеризует их повышенную хемостойкость. Сополимеры РИЭС представляют собой термопластичные полимеры, обладающие по сравнению с исходной эпоксидной смолой повышенной термостойкостью. Их температуры разложения и размягчения в сопоставлении с данными для соответствующих гомополимеров [12] приведены в табл. 2. Из табл. 2 следует, что температуры размягчения сополимеров РИЭС являются средними между гомополимерами имидов и эпоксидными смолами, существующими, как известно, в обычных условиях в вязкотекучем состоянии.

Сополимеры РИЭС сохранили качество, свойственное исходным эпоксидным смолам — хорошую адгезионную способность. Результаты испытаний методом решетчатого надреза трехслойных покрытий из лака (10%-ный раствор РИЭС в ДМФА) показали хорошую адгезию у всех сополимеров, кроме РИЭС-7, что объясняется влиянием природы полимерной основы, использованной для прививки. Последнее указывает на возможность использования радиационно-привитых сополимеров РИЭС в качестве лаков для термостойких покрытий.

Существенно подчеркнуть, что сополимеры РИЭС могут быть структурированы за счет реакционноспособных эпоксигрупп [3]. Целесообразно изучение возможности использования их в качестве связующих компонентов премиксов [16, 17].

Авторы глубоко благодарны Ф. Г. Железникову, А. М. Хомякову, А. С. Андрееву за помощь в радиационной обработке исходных систем.

Выводы

1. Радиационно-химическим методом осуществлена прививка имидов малеиновой кислоты к эпоксидным смолам, в результате чего получен новый класс привитых сополимеров типа РИЭС — радиационные имидоэпоксидные смолы.

2. Образование привитых сополимеров доказано элементарным анализом и данными ИК-спектроскопии продуктов, выделенных экстракционным методом.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
27 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, В. Н. Боряз, И. И. Мигунова, А. М. Абрамова, Т. И. Сидорова, Н. П. Харитонов, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, Авт. свид. № 176069, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 21, 48.
2. В. С. Иванов, Н. П. Харитонов, В. К. Смирнова, В. А. Кротиков, А. М. Пулавский, И. И. Мигунова, Л. К. Сизова, Л. В. Филина. Кремнийорганические соединения, Труды совещания, вып. III, НИИТЭХим, 1967, стр. 472.
3. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, М. М. Погорелова, А. М. Пулавский, И. В. Гришина, Ф. Г. Железников, А. М. Хомяков, А. С. Андреев, Авт. свид. 223314, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 24, 68.
4. В. С. Иванов, Т. А. Сухих, А. Х. Брегер, Б. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Авт. свид. № 166832, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 23, 59.
5. В. С. Иванов, И. П. Коптева, Л. К. Левандо, Авт. свид. № 164678, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 16, 31.
6. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, В. Н. Боряз, XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии, Москва, 12—18 июля 1965, доклад В28.
7. Э. М. Гвирц, Л. В. Скрылова, Л. И. Кузьмина, В. Е. Белыева, Н. А. Сычева, Диановые эпоксидные смолы марок ЭД-5, ЭД-6, ЭД-П, ЭД-Л, ч. I и II, Изд-во ЛДНТП, 1965.
8. Е. М. Бляхман, Диссертация, 1965.
9. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, Т. И. Сидорова, И. И. Мигунова, А. М. Абрамова, Е. Г. Башина, Т. Р. Сеппен, Сб. Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. 15, ИРГА, 1967, стр. 85.
10. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, А. М. Фомина, Т. И. Сидорова, Ф. Г. Железников, А. М. Хомяков, А. С. Андреев, Вестник ЛГУ, 1968, № 10; 137.

11. М. С. Малиновский. Окиси олефинов и их производные, Изд-во ГХИ, 1961, стр. 49.
12. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, изд-во «Химия», 1967, стр. 180, 191.
13. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 168.
15. В. К. Смирнова, И. И. Мигунова, В. С. Иванов, М. М. Погорелова, Высокомолек. соед., Б9, 815, 1967.
16. Е. Б. Тростянская, В. М. Виноградов, Ю. Н. Казанский, Пласт. массы, 1962, № 7, 15.
17. Р. В. Молотков, Т. А. Лыкова, Новые пресс-материалы — премиксы, Изд-во ЛДНТП, 1963.

УДК 541.64:678.746

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРО- И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИСТИРОЛА

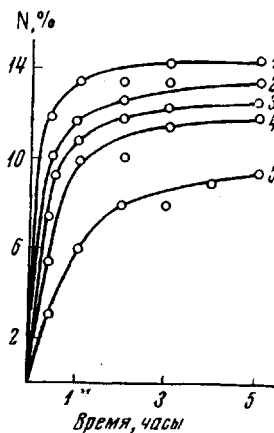
Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Р. Х. Хангереева

Интерес к нитропроизводным полимеров линейного и пространственного строения возрастает с каждым годом. Они могут применяться в качестве исходных продуктов при синтезе окислительно-восстановительных полимеров [1, 2], ионообменников [3, 4] и для других целей.

Целью данной работы является синтез и изучение свойств полинитростирола и исследование их химических превращений.

Предварительными опытами было установлено, что при нитровании полистирола в гетерогенных условиях процесс протекает только на поверхности полимера и образуется неоднородный продукт с низким содержанием азота. Исследование растворимости полистирола в различных нитрующих смесях при комнатной температуре в течение двух часов показало, что наиболее подходящей является смесь состава: HNO_3 70—75, H_2SO_4 20—22 и H_2O <10%. В этой смеси полистирол хорошо растворим, и реакция нитрования протекает в гомогенной среде. При содержании в нитрующей смеси более 12% воды растворимость и степень нитрования полистирола резко понижается [5]. Были получены моно- и динитропроизводные полистирола с содержанием азота 9,41 и 14,40%, соответственно. Попытки получить нитрополистиролы с большей степенью замещения не имели успеха. Первая нитрогруппа вводится достаточно быстро, введение следующей протекает с меньшей скоростью (рисунок). Как видно из рисунка, при 0 и 50° за 5 час. содержание азота в нитрополистироле составляет, соответственно, 9,41 (одна нитрогруппа) и 14,40% (две нитрогруппы на каждое фенильное ядро). С повышением содержания азота в полистироле вязкость растворов полимера в диметилформамиде понижается.

Нитрополистиролы с содержанием азота 9,41 и 14,40% представляют собой аморфные твердые вещества бледно-кремового цвета. При нагревании до 280—300° они разлагаются с выделением окислов азота; процесс деструкции полимера сопровождается вспышкой. Нитрополистиролы растворимы в диметилформамиде и 90%-ной азотной кислоте.



Кинетические кривые нитрования полистирола при:

1 — 50; 2 — 40; 3 — 30;
4 — 20; 5 — 0°