

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ Н-АРИЛМАЛЬМИДОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60}**

Ф. Ф. Щербина, О. И. Бакуменко

Полимеры N-замещенных мальмидов обладают рядом ценных свойств. Они имеют высокие температуры размягчения и разложения, стойки к обычным органическим растворителям и действию ионизирующих излучений.

Радикационная полимеризация N-арилмальмидов в твердой фазе и в расплаве довольно подробно изучена Ивановым с сотр. [1]. В литературе имеются также данные о сополимеризации N-замещенных мальмидов в присутствии вещественных инициаторов [3].

Нами изучалась полимеризация N-арилмальмидов в растворе и их сополимеризация с метилметакрилатом (ММА) под действием γ -излучения Co^{60} . В качестве объектов исследования были выбраны N-фенил-(ФМИ), N-n-толил-(ТМИ) и N- α -нафтилмальмиды (НМИ).

Как видно из рис. 1, выход полимера на начальной стадии линейно зависит от времени полимеризации, и отклонение наблюдается лишь при больших конверсиях. Уменьшение мощности дозы излучения сопровождается значительным понижением выхода полимера. Для конверсий ниже 20% определена зависимость скорости полимеризации от мощности дозы излучения. Порядок реакции для ФМИ и ТМИ практически одинаков и

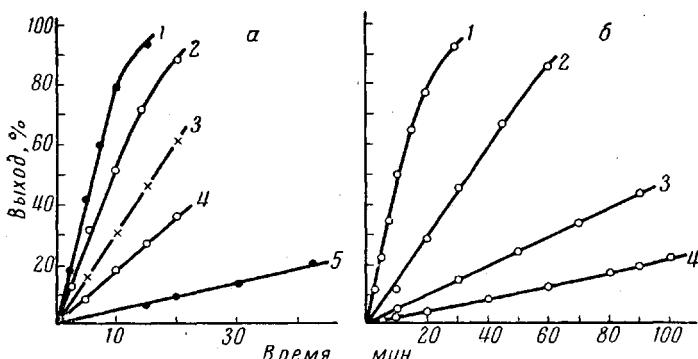


Рис. 1. Зависимость выхода поли-N-арилмальмидов от времени полимеризации при различных концентрациях мономеров и мощностях доз излучения;

а — ТМИ: 1 — 0,62 моль/л, 1218 рад/сек; 2 — 0,36 моль/л, 1218 рад/сек; 3 — 0,18 моль/л, 1218 рад/сек; 4 — 0,36 моль/л, 307 рад/сек; 5 — 0,36 моль/л, 52 рад/сек;
б — ФМИ, 0,9 моль/л: 1 — 1218, 2 — 307, 3 — 52 рад/сек, 4 — НМИ, 0,7 моль/л, 1218 рад/сек

равен 0,73 и 0,74 соответственно. Порядки реакций по концентрации мономера различны: в случае нерастворимого в диоксане поли-ФМИ скорость процесса пропорциональна первой степени концентрации мономера, а для растворимого поли-ТМИ — степени 1,6. Таким образом, скорость полимеризации можно представить следующими уравнениями:

$$V = kI^{0,73} \pm [M] \quad (\text{для ФМИ})$$

$$V = kI^{0,74} \pm [M]^{1,6} \quad (\text{для ТМИ})$$

Подтверждением радикального механизма полимеризации является ингибирование этой реакции дифенилцирклизидазилом (ДФПГ), гидрохиноном и в меньшей степени кислородом воздуха.

Как видно из табл. 1, скорости полимеризации ФМИ и ТМИ имеют один и тот же порядок, а НМИ — на порядок ниже. Такое же соотношение

Таблица 1

**Скорость и радиационно-химические выходы при полимеризации N-арилмальмидов в диоксане
(Концентрация мономера 0,7 моль/л, мощность дозы излучения 1218 рад/сек)**

Мономер	Скорость полимеризации, $V \cdot 10^4$, моль/л·сек	Радиационно-химический выход, число молекул на 100 эв	
		полимера G_m	радикалов G_r
ФМИ	4,80	500	3,08
ТМИ	3,07	243	3,53
НМИ	0,35	27,6	2,37

наблюдается и для радиационно-химических выходов полимеров G_m . Нами были определены радиационно-химические выходы радикалов G_r , образующихся в системе при действии γ -излучения, по расходу ДФПГ. Для чистого диоксана мы получили значение G_r равное 3,6, близкое к литературным данным [3]. ФМИ и НМИ понижают выход радикалов, причем НМИ вызывает большее понижение.

Как и при гомополимеризации выход сополимера на начальных стадиях линейно возрастает во времени (рис. 2). Уменьшение мощности дозы излучения сопровождается понижением выхода сополимера. В отличие от полимеризации ФМИ, при его сополимеризации с ММА порядок реакции по мощности дозы излучения равен 0,53.

Как видно из табл. 2, скорость сополимеризации уменьшается в ряду имидов ФМИ—ТМИ—НМИ. Как и в случае гомополимеризации, наиболее низкая скорость наблюдается в системе, содержащей НМИ.

Увеличение мольной доли ММА при сополимеризации с ФМИ приводит к понижению содержания имида в сополимере и незначительному уменьшению скорости сополимеризации.

Низкое значение скорости полимеризации и сополимеризации НМИ невозможно объяснить только снижением выхода радикалов, инициирующих реакцию полимеризации (табл. 1). Вязкость растворов полимера и сополимера НМИ, а также температуры их размягчения (табл. 3) позво-

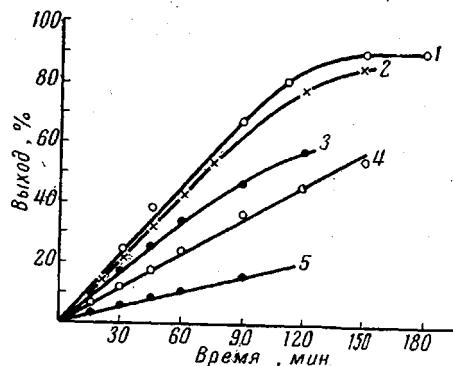


Рис. 2. Зависимость выхода сополимера от времени полимеризации:

ФМИ, 2 моль/л; 1—1250; 3—625; 5—100 рад/
сек; 2 — ТМИ, 1,4 моль/л, 1250 рад/сек; 4 —
НМИ 2 моль/л, 1250 рад/сек

Таблица 2

Сополимеризация N-арилмальмидов с метилметакрилатом

Система мономеров	Концентрация мономеров, моль/л	Мольное соотношение мономеров	Скорость полимеризации, $V \cdot 10^4$, моль/л	Содержание имида в сополимере, %
ФМИ — ММА	2	1 : 1	2,5	62,42
»	2	1 : 2	2,2	48,94
»	2	1 : 4	1,8	31,02
ТМИ — ММА	1,4	1 : 1	1,7	68,10
НМИ — ММА	2	1 : 1	0,9	57,21

Таблица 3

Свойства полимеров и сополимеров N-арилмальмидов

Полимер	Содержание азота, %	Температура, °C		[η], д.л./г
		размягчения	разложения	
Поли-ФМИ	8,10	—	340—350	0,2—0,25
Поли-ТМИ	7,45	—	380—390	0,2—0,3
Поли-НМИ	6,26	—	260—270	0,15
Сополи-ФМИ-ММА	5,05	200—205	235—240	0,2—0,3
Сополи-ТМИ-ММА	4,63	220—227	245—250	0,2—0,3
Сополи-НМИ-ММА	3,59	208—215	220—225	0,1—0,2

ляют предположить, что α -нафтильный заместитель принимает участие в реакции обрыва цепи. Полимеры ФМИ, ТМИ и НМИ и их сополимеры с ММА представляют собой порошки, цвет которых с увеличением поглощенной дозы изменяется от белого до оранжевого. Некоторые свойства этих полимеров представлены в табл. 3. Характеристическая вязкость поли-ФМИ и поли-ТМИ близка к значениям, полученным в процессе твердофазной полимеризации, а температуры разложения на 30—40° ниже [1].

Экспериментальная часть

ФМИ, ТМИ и НМИ синтезировали путем взаимодействия ариламинов с малеиновым ангидридом и последующей циклизации с помощью уксусного ангидрида [4]. Мономеры дважды перекристаллизовывали из толуола. Константы веществ соответствуют литературным данным: ФМИ — т. пл. 89—90°, N, 8,09%; ТМИ — т. пл. 149—150° N, 7,0%; НМИ — т. пл. 112—113°, N, 6,13%. Диоксан, классификации ч.д.а., очищали по методике [5]. Метилметакрилат отмывали от ингибитора водным раствором щелочи, сушили безводным Na_2SO_4 и перегоняли. Т. кип. 100°, n_D^{20} 1,4130. Диметилформамид, классификации «чистый», перед употреблением перегоняли в вакууме в атмосфере аргона. Дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) синтезировали по методике [6]: $\lambda_{\text{макс}} = 532$, $\lg \epsilon = 4,16$ (в хлороформе).

Полимеризацию и сополимеризацию N-арилмальмидов проводили под действием γ -излучения Co^{60} на установках УКП-30000, УК-70000 и К-1600 с мощностью дозы излучения от 52 до 1250 рад/сек при комнатной температуре. Растворы мономеров заливали в ампулы, которые затем запаивали в атмосфере аргона. После облучения ампулы вскрывали и полимер осаждали в этиловом спирте. Двукратно пересажденный полимер отфильтровывали и высушивали до постоянного веса. ИК-спектры полимеров снимали в таблетке KBr на спектрофотометре UR-10. В спектрах полимеров и сополимеров сохраняются полосы поглощения имидного цикла, соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ при 1760 и 1715 cm^{-1} , валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ при 1375 cm^{-1} .

Характеристическую вязкость растворов полимеров и сополимеров в диметилформамиде определяли в вискозиметре Уббелоде при температуре $0,1^\circ \pm 25$.

Выводы

- Изучена полимеризация N-фенил, N-n-толил, и N- α -нафтилмальмидов и их сополимеризация с метилметакрилатом под действием γ -излучения Co^{60} .
- Получены уравнения полимеризации.
- Определены радиационно-химические выходы полимеров и радиикалов.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
АН УССР

Поступила в редакцию
13 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

- В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, изд-во «Химия», 1967, стр. 186.
- Я. Масамори, Т. Ивао, М. Тосио, Кобунси Караку, 24, 326, 1967; РЖХим, 1968, 16C105.

3. E. Collinson, J. Coulay, F. Dainton, Disc. Faraday Soc., 236, 153, 1963.
4. Сб. Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЕА, 1967, вып. 15, стр. 85.
5. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1961, вып. 1—2, стр. 64.
6. R. H. Poirier, F. J. Kahler, F. Benington, J. Organ. Chem., 17, 1437, 1952.

УДК 541.64:678.84

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИОКСИАРИЛЕНСИЛАНОВ

Э. Д. Арсеньева, Н. В. Аулова, М. Б. Фромберг

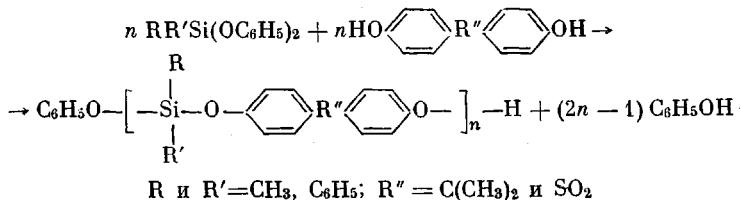
Кремнийорганические полимеры, содержащие оксифенильные группы в основной цепи макромолекулы — полиоксиариленсиланы — представляют значительный интерес для получения теплостойких материалов. Такие полимеры устойчивы до 350° и имеют хорошие механические свойства [1].

Известен ряд способов получения полиоксиариленсиланов: реакцией переэтерификации кремнийорганических олигомеров с бутокси-группами 4,4'-диоксидифенилпропаном [1], взаимодействием *bis*-(дизтиламино)силанов с ароматическими диолами [2] или с использованием в качестве исходных веществ *bis*-(анилино)дифенилсилана [3, 4].

В настоящей работе приведены результаты исследований по синтезу полимеров на основе диалкил(арил)дифеноксисиланов и ароматических диолов.

Результаты и их обсуждение

Реакция поликонденсации диалкил(арил)дифеноксисиланов с ароматическими диолами протекает с выделением фенола по схеме



Объектами исследования были диметилдифеноксисилан (ДМФС), метилфенилдифеноксисилан (МФФС), дифенилдифеноксисилан (ДФФС) и ароматические диолы — 4,4'-диоксидифенилпропан (ДФП) и 4,4'-диоксидифенилсульфон (ДФС). Для удаления фенола реакцию проводили в вакууме.

Как выяснилось, температура реакции зависит от характера ароматического диола и природы органических групп у атома кремния. Реакция ДФП с ДМФС начинается при 160°, с МФФС — при 200°. Для проведения реакции ДФП и ДФФС требуется введение катализаторов, без которых выделения фенола не наблюдается при нагревании выше 300°. При применении в качестве катализатора фенолята натрия реакция ДФП с ДФФС начинается уже при 130°. При использовании ДФС температура реакции понижается, но также зависит от характера обрамляющих групп у атома кремния. Так, если взаимодействие ДФС с ДМФС начинается при 150°, то с МФФС — при 175°, а с ДФФС — при 190°. Как и в случае реакции с ДФП, применение в качестве катализатора фенолята натрия понижает температуру начала реакции. Например, взаимодействие ДФФС и ДФС в присутствии 1% фенолята натрия начинается при 115°, однако при этом резко уменьшается степень завершенности реакции (рис. 1, кривые 1, 4);