

В настоящей работе в качестве добавок к ПП был использован хромофталь красный A₃B фирмы «Циба – Гейги» (Швейцария), стеарат цинка и ПП торговой марки Татрен НРF 411, производимые в ЧССР. Смесь ПП с ингредиентами перемешивали в смесителе в течение 5 мин. Образец расплавляли в лабораторном экструдере с диаметром шнека 16 мм и затем формовали при следующих условиях: температура плавильных зон и формовочной головки 240 или 300°, давление перед насосом 8 МПа, за насосом 2 МПа, расход 20 г/мин, скорость формования 130 м/мин, количество отверстий в фильтре 20, диаметр отверстия фильтры 0,3 мм, длина капилляра фильтры 6 мм. Индексы расплава *I* и деструкции *D* и показатель псевдоэластичности *n* определяли стандартными способами.

После формования при 300° наблюдается уменьшение степени кристалличности и ориентации [3] и повышенные значения индекса расплава при 300° по сравнению с величинами, измеренными при 240° (рисунок). При этом охлаждение волокон от температуры формования (300°) до комнатной протекает быстрее, что также обуславливает определенное сохранение разориентации и связанной с ней пониженной кристалличности по сравнению с 240°. Термостойкость ПП при действии 0,1–0,2% стеарата цинка после формования при 300° немного выше по сравнению с температурой 240°. Таким образом, более высокие индексы расплава после формования при 300° не являются результатом повышенного содержания деструктированных макромолекул. Относительное повышение текучести под влиянием добавления 0,2–0,5% стеарата цинка (по сравнению с добавлением 0,1%) после формования при 240° при нагрузке 1,363 и 21,6 Н оказывается более высоким по сравнению с температурой 300°. Это можно, по всей вероятности, объяснить возникновением большего числа надмолекулярных агрегатов, с чем связано повышение пластификации на надмолекулярном уровне после формования при 240°. Далее видно, что на чистый нестабилизированный ПП (рисунок, точка *A* на ординате) добавление 0,3% хромофтала красного A₃B оказывает деградирующее влияние (рисунок, точка *B* на ординате), а прибавление 0,2–0,5% стеарата цинка – стабилизирующее действие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Натов М. А., Джагарова Е. Хр. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 1841.
2. Андрианова Г. П., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1564.
3. Калофоров Н. Я., Гусикова А. Хим. волокна, 1982, № 5, с. 52.

Химические заводы им. Георгия Димитрова
Чехословакия, Братислава

Поступила в редакцию
15.XI.1982

УДК 541.64:539.199

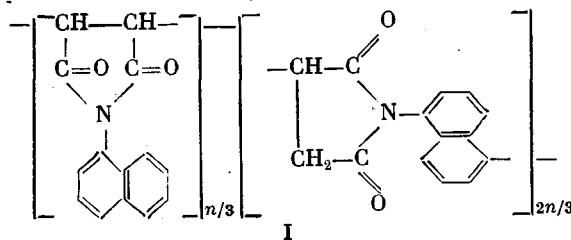
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИ-Н-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИМИДОВ

*Яновлев С. А., Хёргинг З., Вагнер Т., Яр В.,
Ульбрихт И.*

Поли-Н-замещенные малеимиды, характеризующиеся высокими значениями температур стеклования *T_c*, применяют для модификации различных термопластов с целью повышения их термостойкости. Значения *T_c* полималеимидов (ПМИ) зависят от вида заместителя у азота и строения полимерной цепи.

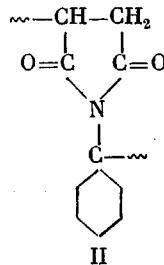
Считают [1], что полимеризация малеимидов протекает за счет раскрытия двойной связи имидного цикла с образованием полимера с так называемой нормальной структурой. Однако у полималеимида и некоторых его N-замещенных в зависимости от условий получения возможно обра-

зование аномальной структуры, как, например, у поли-*N*-(α -нафтил) малеимида [2–4]



При инициированной полимеризации *N*-(циклогексил) малеимида (ЦГМИ) также может быть получен полимер с частично аномальной структурой [5]. Такие полимеры в отличие от полимеров с нормальной структурой имеют худшие термические свойства [4].

Нами исследована структура полимеров, полученных при радикальной полимеризации *N*-(циклогексил) малеимида и его сополимеризации со стиролом. Представляло интерес определить, происходит ли при полимеризации гидридный перенос и соответственно образование фрагментов типа



или образуется полимер с нормальной структурой.

С этой целью методом радикальной полимеризации при 0° (инициатор ДАК, УФ-облучение), при 50° в присутствии ДАК и при 160° (полимеризация в массе без инициатора) синтезировали гомополимеры ЦГМИ и оценивали их свойства. Также двумя независимыми способами (радикальной сополимеризацией мономеров при 50° (инициатор ДАК) и путем полимераналогичных превращений сополимера малеинового ангидрида со стиролом) получали сополимеры ЦГМИ со стиролом, условно названные сополимером А и сополимером Б соответственно. Как с малеиновым ангидридом, так и с малеимидами стирол, как известно, образует чередующиеся сополимеры.

Сополимер Б получали из сополимера малеинового ангидрида со стиролом путем взаимодействия с циклогексиламином с последующей дегидратацией полученного продукта в растворе в ДМФ, содержащем уксусный ангидрид и безводный ацетат натрия, при 110–120°. Сополимер малеинового ангидрида со стиролом получали осадительной сополимеризацией мономеров в бензole при 50° в присутствии ДАК и регулятора (диизопропилкантогендисульфид).

Состав сополимеров рассчитывали из данных элементного анализа по содержанию азота; T_c сополимеров определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-1B фирмы «Perkin – Elmer».

Термогравиметрические исследования, проведенные на весах фирмы «Linseis», показали, что все три образца гомополимеров ЦГМИ имеют одинаковую температуру разложения. Это свидетельствует об идентичности их строения. Высокая температура их распада (350°) свидетельствует об отсутствии структур, обусловленных гидридным переносом. Сказанное подтверждилось при исследовании ЯМР ^{13}C - и ИК-спектров — для всех трех гомополимеров указанные спектры оказались идентичными.

На спектрометре 1576 фирмы «Perkin – Elmer» и спектрометре НХ-90-Р фирмы «Bruker» были сняты ИК-спектры и спектры ЯМР ^{13}C сополимеров

ЦГМИ со стиролом, полученные совместной полимеризацией мономеров и путем полимераналогичных превращений. ИК-спектры в основном идентичны.

Путем сравнения спектров ЯМР ^{13}C модельных соединений и соединений, полученных путем расчета химических сдвигов резонансных линий, сделано отнесение сигналов циклогексильного кольца малеимида. Образование в сополимере А структуры, подобной II, должно было бы повлечь за собой появление нового сигнала в области 40–50 м.д., заведомо отсутствующего в сополимере Б. Однако в спектре не обнаружено сигналов, которые могли бы быть отнесены к четвертичному атому углерода циклогексильного кольца в структуре II.

Об идентичности структур сополимеров А и Б свидетельствуют следующие данные (для А и Б соответственно): содержание азота 4,93 и 4,95 вес.%; содержание малеимидных звеньев 49,8 и 50,1 мол.%, $T_c=202$ и 200°. Видно, что оба сополимера имеют примерно одинаковый состав, содержание малеимидных звеньев, а также практически равные значения T_c .

Таким образом, предположение о возможности гидридного переноса в ЦГМИ при сополимеризации его со стиролом не подтвердилось. Аналогичные результаты были получены при изучении строения сополимеров стирола с малеимидами, содержащими ароматические заместители – N-(фенил)-, N-(*n*-толил)- и N-(α -нафтил) малеимидами.

Из изложенного можно заключить, что радикальная полимеризация и сополимеризация N-замещенных малеимидов со стиролом (и, вероятно, с другими винильными мономерами) протекает по двойной связи имидного цикла с образованием полимеров с нормальной структурой, типичной для виниловых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова В. К., Мигунова И. И., Иванов В. С., Погорелова М. М. Высокомолек. соед., 1967, т. 9, № 11, с. 815.
2. Kojima K., Yoda N., Marvel C. S. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 5, p. 1121.
3. Nakayama Y., Smets G. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 7, p. 1619.
4. Barrales-Rienda J. M., Ramos J. G. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 42, p. 1249.
5. Block H., Groves R., Walker S. M. Polymer, 1972, v. 13, № 11, p. 527.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
16.XI.1982

Высшая техническая школа им. К. Шорлеммера,
Лойна-Мерзебург, ГДР

УДК 541(64+14+515)

О ХАРАКТЕРЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА РАДИКАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ, ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА

Зеленцова Н. В., Треушников В. М., Олейник А. В.

Ранее сообщалось, что при облучении на воздухе слоев полимеров с азидами образуются долгоживущие радикалы, спектр ЭПР которых можно представить как наложение симметричной синглетной и асимметричной линий [1, 2]. Асимметричная линия была отнесена к перекисным радикалам. Как в теоретическом, так и в практическом плане использования светочувствительных материалов для записи информации большой инте-