

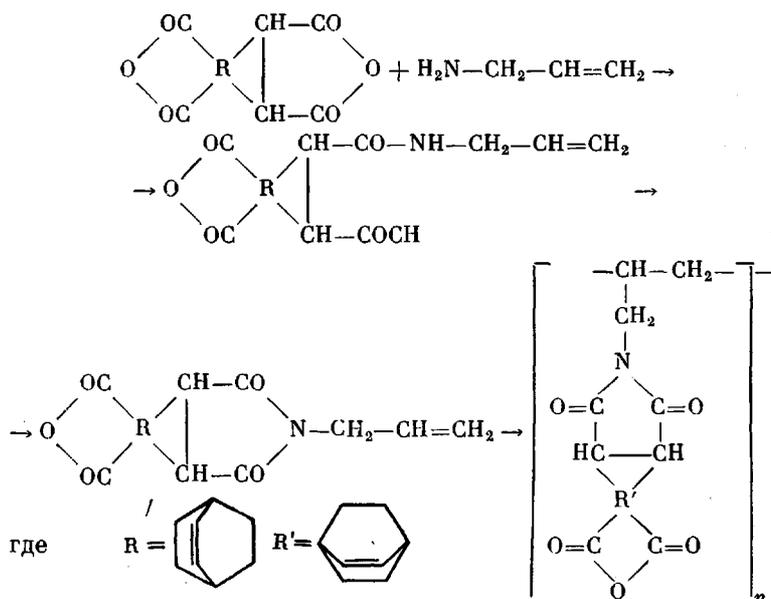
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-АЛЛИЛИМИДОАНГИДРИДА ТРИЦИКЛО-  
(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-7-ЕН-3,4,9,10-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ

Жубанов Б. А., Гринина О. В., Любченко Н. П.

Несимметричность строения диангидрида трициклодецентетракарбонной кислоты (АБ) и различная реакционная способность его ангидридных групп [1] позволяет вовлекать в реакцию конденсации одну или обе функциональные группы и получать более сложные по структуре мономеры, способные к дальнейшим химическим превращениям. При взаимодействии АБ с аллиламином были получены новые полимеризующие мономеры — моно- и диаллилимиды трициклодецентетракарбонной кислоты [2].

Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации N-аллилимидоангидрида трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)-7-ен-3,4,9,10-тетракарбонной кислоты (АИА) в присутствии инициаторов радикальной полимеризации и под действием различного рода излучений с высокой энергией (ускоренные электроны,  $\gamma$ -излучение <sup>60</sup>Со). Полимеры АИА в литературе не описаны.

АИА получали взаимодействием эквимольных количеств АБ и аллиламина в N,N-диметилформамиде (ДМФА) в две стадии. На первой стадии при низких температурах (−15°) синтезировали N-аллиламинокислоту, последующая термообработка которой в вакууме приводила к образованию АИА. Реакция образования АИА и его полимера (ПАИА) протекает по схеме



Полимеризация АИА в растворе ДМФА приводит к ПАИА с вязкостью 0,055–0,085 дл/г и выходами от 5% при использовании 2 вес.% ДАК до 28% в присутствии 2 вес.% перекиси дикумила (ПДК). В растворе диметилсульфоксида АИА не полимеризуется. ПАИА представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в ДМФА, ДМАА, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с температурами размягчения 246–267° в зависимости от степени полимеризации. ИК-спектр этих полимеров показывает сохранение имидных и ангидридных циклов в области 1720–1780 и 1780–1845 см<sup>−1</sup> и исчезновение полос 1440 и 1640 см<sup>−1</sup>, характерных для групп  $\text{-C=C-}$ . Исследование термических свойств полимера показало, что ПАИА теряет

5% веса при 330°. Полагая, что на свойства полимера могут влиять условия реакции и строение мономера, проведена полимеризация водного раствора аммонийной соли АИА в присутствии перекиси водорода.

Соль получали насыщением газообразным  $\text{NH}_3$  реакционной смеси АИА в диоксане (1:10). Полимеризацию проводили при 50–70°; концентрацию перекиси водорода варьировали от 0,5 до 3,5 вес.%. Однако увеличить вязкостные свойства и выход полимера не удалось. ИК-спектры соли и продукта полимеризации представлены на рис. 1, из которого

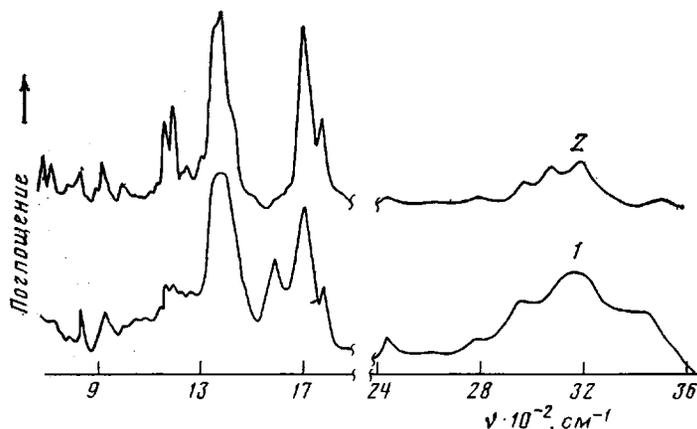


Рис. 1. ИК-спектры соли N-аллилимидоангидрида с аммиаком (1) и продукта ее полимеризации (2)

видно, что при полимеризации соли образуется продукт, содержащий звенья незамещенного имида; по-видимому, полимеризация соли сопровождается циклизацией с выделением аммиака.

В условиях ионной и ионно-координационной полимеризации АИА были получены ПАИА с вязкостью 0,02–0,06 дл/г и выходом от 6 до 16%. Лишь в одном случае при анионной полимеризации в растворе ТГФ в присутствии Na-нафталина образуется полимер с более высокой вязкостью (0,18 дл/г), однако выход его составлял всего 5%.

При радикальной полимеризации АИА в массе при 210–250° в присутствии ПДК в количестве 0,5–5 вес.% было найдено, что концентрация инициатора и продолжительность реакции существенно не влияет на скорость полимеризации. Реакция заканчивается в течение первых

Таблица 1

Радиационная полимеризация АИА в твердой фазе на воздухе при 20°  
(Мощность дозы 0,57 Мрад/ч)

Поглощенная доза	Выход по бромному числу, %	Радиационно-химический выход G	$T_{пл}$	$[\eta]$ (30°, $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), дл/г	N, %
36,4	30,2	25,7	212–213	0,037	4,21
47,8	41,4	26,84	213–214	0,055	4,61
84,8	47,4	17,32	213–214	0,038	4,50
150,0	73,44	15,17	216–218	0,054	4,19
177,6	76,04	13,26	216–218	0,088	3,60
250,0	77,08	13,45	216–218	0,088	4,36
300,0	77,86	7,86	218–220	0,062	4,41
150,0*	55,71	11,51	219–221	0,090	3,93
300,0*	62,43	6,45	233–235	0,110	4,36

\* Полимеризация в вакууме.

10–30 мин, при этом образуются полимеры с низкими выходами (до 12%) и вязкостью 0,06–0,12 дл/г. Молекулярная масса олигомера, определенная по методу Раста [3] в камфоре, составляет  $(2-3) \cdot 10^3$ , что соответствует степени полимеризации  $n=8-10$ .

Известно [4], что в условиях радиационно-химического инициирования удастся получить высокомолекулярные продукты с количественным выходом из аллиловых соединений, не полимеризующихся другими способами или образующих лишь олигомеры. Поэтому была проведена серия опытов по радиационной полимеризации АИА под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  в твердой фазе при комнатной температуре на установке МРХ-25м. Условия радиационной полимеризации и свойства полимеров представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что радиационное инициирование мономера приводит к увеличению выхода полимера до 77% и незначительному возрастанию его вязкостных характеристик. Полимеризация АИА протекает без индукционного периода с образованием большого числа растущих зародышей и последующим «запределиванием», указывающим на вырождение автокаталитического характера полимеризации в твердой фазе (рис. 2) [5]. Уровень запределивания можно регулировать температурой и мощностью дозы.

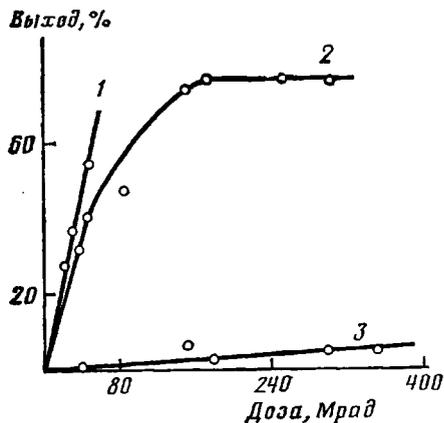


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от дозы облучения: 1 – N-аллилсукцинимид, 2 – N-аллилимидаангидрид, 3 – N-аллилфталимид

При полимеризации не наблюдается ингибирующего влияния воздушной среды. По сравнению с полимеризацией в вакууме, на воздухе наблюдается небольшая сенсбилизация процесса (радиационный выход увеличивается от 11,5 до 15,2, поглощенная доза 150 Mrad). Характеристическая вязкость радиационного ПАИА повышается с ростом поглощенной дозы. Полимер радиационно устойчив; о высокой радиационной стойкости полимера свидетельствуют данные элементного анализа (с увеличением дозы облучения содержание азота в продуктах полимеризации не изменяется). Однако растворимость радиационного ПАИА в амидных растворителях падает. Полимер наряду с линейными цепями содержит разветвленные фрагменты. Количество нерастворимой гель-фракции увеличивается по мере роста дозы облучения. ИК-спектр радиационного полимера в сопоставлении со спектром мономера и полимера, полученного при вещественном инициировании, приведен на рис. 3. Видна их идентичность и сохранение при полимеризации полос, характерных для имидных и ангидридных циклов. Отсутствие в спектрах полимеров дополнительных полос в области  $1000-1300 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектром мономера свидетельствует против возможности структурирования по группе  $\text{C}=\text{O}$  [6]. Наиболее вероятными причинами разветвленности полимера является высокая ненасыщенность концевых групп, представляющих остаток радикала, способного инициировать полимеризацию, а также возможность структурирования по эндоэтиленовой связи мономера.

Сравнение полимеризуемости N-аллилимидов янтарной, фталевой и трициклодецететракарбоновой кислот показало, что N-аллилсукцинимид (АСИ) полимеризуется быстрее, а N-аллилфталимид (АФИ) — медленнее, чем АИА (рис. 2, табл. 2), что находится в соответствии с рядом активности кислот. Характеристическая вязкость поли-N-аллилсукцинимид (ПАСИ) колеблется в пределах 0,07–0,08 дл/г ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $30^\circ$ ) и указывает на низкую степень полимеризации этого мономера. АФИ практи-

чески не вступает в ступенчатую полимеризацию (выход полимера 2%). По-видимому, лишь подавление деградиционной передачи цепи, имеющей место при полимеризации аллильных соединений, и превращение ее в эффективную сможет оказать существенное влияние на скорость и молекулярную массу полимера. В работах [7, 8] с этой целью полимеризацию осуществляли в присутствии минеральных кислот (соляной, фосфорной).

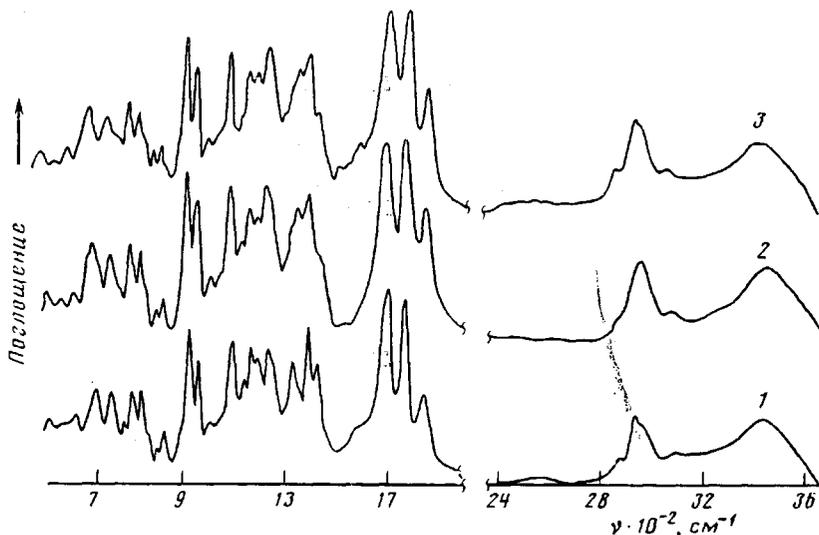


Рис. 3. ИК-спектры N-аллилимидоангидрида трициклодесценттетракарбоновой кислоты (1) и поли-N-аллилимидоангидрида, полученного при вещественном (2) и радиационном иницировании (3)

В табл. 3 приведены результаты исследования по радиационной полимеризации АИА ускоренными электронами на ускорителе УЭО4У (энергия пучка 340 кэВ) в присутствии фосфорной кислоты и в сравнении с аллиламином. Как видно, степень превращения АИА в случае проведения полимеризации при низких температурах довольно низка; повышение температуры реакции приводит к увеличению выхода полимера при уменьшении поглощенной дозы. Однако по сравнению с аллиламином степень превращения мала, введение фосфорной кислоты при полимеризации АИА неэффективно.

Таблица 2

Радиационная полимеризация N-аллилимидов карбоновых кислот (γ-излучение  $^{60}\text{Co}$ )

Поглощенная доза, Мрад	Радиационно-химический выход		
	ПАИА	ПАСИ	ПАФИ
21,7	—	87,86	—
30,0	—	86,81	—
36,4	25,7	—	1,38
150,0	15,17	76,20	2,18
177,65	13,26	—	0,76

В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой помещают 24,66 г АБ, приливают 284 мл ДМФА, раствор охлаждают смесью льда с солью до  $- (12-15^\circ)$ . К охлажденному раствору небольшими порциями добавляют 5,18 г аллиламина. Реакцию ведут при той же температуре в течение 4 ч. ДМФА отгоняют при  $60^\circ/4$  кПа и получают 30,29 г N-аллиламинокислоты. Термообработка амидокислоты при  $180-200^\circ$  в вакууме 6,7 Па приводит к образованию АИА, который сублимируется. Выход 27,5 г. Характеристика мономера приведена в табл. 4.

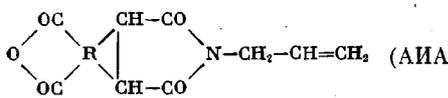
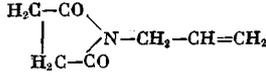
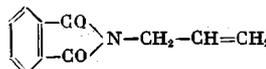
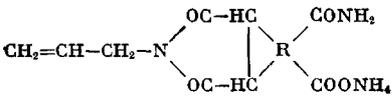
Таблица 3

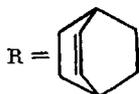
## Полимеризация АИА ускоренными электронами

Облучаемая смесь (состав, моли)	Температура реакции, °С	Доза, Мрад	Степень превращения, %	T <sub>пл</sub>
АИА+Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> (1:2)	25	12	16,6	222-224
АИА+Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> +ДМФА	25	12	16,0	206-208
АИА+Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> (1:2)	-196	15	1,98	216-218
АИА+Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> (1:2)	-196	50	1,54	216-218
Аллиламин+Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> (1:2)	-196	60	90,29	-

Таблица 4

## Характеристики N-аллилимидов карбоновых кислот

Аллилимид *	Выход %	T <sub>пл</sub>	Бромное число **	Элементный анализ **		
				С	Н	Н
 (АИА)	97,6	201-202	$\frac{51,06}{51,20}$	$\frac{65,18}{65,46}$	$\frac{4,79}{4,89}$	$\frac{4,89}{4,89}$
 (АСИ)	84,8	134-136 ***	$\frac{114,97}{109,32}$	$\frac{60,43}{59,43}$	$\frac{6,48}{6,47}$	$\frac{10,07}{10,04}$
 (АФИ)	80,4	69-70	$\frac{85,46}{82,40}$	$\frac{70,59}{70,86}$	$\frac{4,81}{4,80}$	$\frac{7,49}{8,13}$
	96,2	238-240	$\frac{46,19}{44,00}$	$\frac{55,65}{58,96}$	$\frac{6,68}{5,78}$	$\frac{10,97}{12,40}$



\*\* В числителе — вычислено, в знаменателе — найдено.

\*\*\* Температура кипения.

N-Аллилсукцинимид получали взаимодействием эквимольных количеств янтарного ангидрида (10 г) и аллиамина (5,7 г) в растворе диоксана (17,2 мл) при комнатной температуре в течение 1 и 2 ч при 50°. После отгонки диоксана перегоняли АСИ при 90° в вакууме 13,3 Па. Анализ и свойства АСИ представлены в табл. 4.

N-Аллилфталимид синтезировали взаимодействием эквимольных количеств фталевого ангидрида и аллиамина. В колбу, снабженную мешалкой, холодильником, насадкой Дина — Старка и термометром помещали 10,05 г фталевого ангидрида и 32,5 мл ДМАА. К раствору добавляли 3,88 г аллиамина и перемешивали в течение 1 ч, затем добавляли 30 мл м-ксилола и нагревали на масляной бане до 160°, выдерживали при этой температуре в течение 3 ч (до полного выделения расчетного количества конденсационной воды). ДМАА отгоняли при 60°/2,7 кПа. АФИ дважды перекристаллизовывали из этилового спирта, выход 11,2 г. Характеристика АФИ представлена в табл. 4.

Полимеризацию АИА в растворе проводили при 90-120° в присутствии инициаторов радикальной полимеризации (ДАК, ПДК). Концентрация инициатора составляла 1,5-2 вес.%. Полимер выделяли из раствора осаждением в серный эфир. Осадок многократно промывали хлороформом от исходного мономера.

Полимеризацию АИА в массе проводили при 210–250° в присутствии ПДК (0,05–5 вес. %) в стеклянных ампулах, которые помещали в предварительно нагретую силиконовую баню. Для выделения полимера реакционную массу обрабатывали хлороформом, оставляли на 1 сут, осадок отфильтровывали и промывали хлороформом.

Радиационную полимеризацию АСИ, АИА, АФИ осуществляли на установке МРХ-25М с мощностью излучения  $1 \cdot 10^{16}$  эВ/г·с (160,26 рад/с) и на ускорителе УЭО4У (энергия пучка 340 кэВ) в блоке или в твердой фазе в вакуумированных запаянных ампулах или в бюксах. Полимер на основе АСИ выделяли разбавлением раствора ДМФА с последующим осаждением в серный эфир. За протеканием реакции следили с помощью бромид-броматного метода определением остаточной ненасыщенности.

АБ промывали ацетоном и сублимировали в вакууме 6,7 Па при 280°; т. пл. 365°, эквивалент нейтрализации 68,4 (вычислено 68,5).

Янтарный и фталевый ангидриды сублимировали в вакууме 6,7 Па при 90 и 120°; температуры плавления их соответствовали литературным данным.

Аллиламин очищали перегонкой. Используемые в работе растворители очищали известными способами: ДМФА и ДМАА перегоняли над СаО в вакууме; *m*-ксилол и диоксан сушили СаCl<sub>2</sub> и перегоняли над металлическим натрием. Все эти соединения имели константы, соответствующие справочным данным.

SnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> квалификации ч. использовали без дополнительной очистки. SnCl<sub>4</sub> квалификации ч. перегоняли над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, отбирали фракцию, кипящую при 112°, разгоняли в ампулы и запаивали.

Этилат натрия и натрийнафталин получали по методикам [9, 10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Мессерле П. Е., Аветисян Н. Г., Моисеева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2500.
2. Гринина О. В., Любченко Н. П. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 212.
3. Храпкина М. Н. Практикум по органическому синтезу. М.-Л., 1966. 95 с.
4. Долгатов С. А., Полак Л. С. // Нефтехимия. 1963. Т. 3. № 5. С. 683.
5. Иванов В. С. Радиационная полимеризация. Л., 1967. 232 с.
6. Иванов В. С., Мамзук М., Медведев Ю. Г., Брегер А. Х., Гольдин В. А. // Радиационная химия полимеров. Л., 1966. С. 37.
7. Мастерова М. Н., Андреева Л. И., Zubov В. П., Полак Л. С., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 1957.
8. Zubov В. П., Гарина Е. С., Корнильева В. Ф., Мастерова М. Н., Кабанов В. А., Полак Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 100.
9. Paul D. E., Lipkin D., Weissman S. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 1. P. 116.
10. Котон М. М., Андреева И. В., Гетманчук Ю. П. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 4. P. 836.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
16.VI.1986

УДК 541.64:542.954:546.221

### РАЗНОЗВЕННОСТЬ ПОЛИАРИЛЕНСУЛЬФИДОВ КАК СЛЕДСТВИЕ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИГАЛОГЕНАРЕНОВ С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Халиуллин А. К., Анненкова В. З., Камкина М. Л.,  
Вакульская Т. И., Воронков М. Г.

Все известные в настоящее время способы синтеза полимеров сопровождаются возникновением разноразветвленности у образующихся полимерных структур [1]. Цель настоящей работы — выявление аномальных звеньев, возникающих в результате развития побочных реакций в процессе поликонденсации полигалогенаренов (ПГА) с сульфидом натрия и влияния их на свойства образующихся полимеров.