

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX

1987

№ 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНО- И ДИАЛЛИЛИМИДОВ С ТРИЦИКЛОДЕЦЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ.

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

Диангидриды алициклической трициклодецентетракарбоновой кислоты широко используют для синтеза новых поликонденсационных полимеров благодаря их доступности, технологичности, стабильности при хранении и высоким эксплуатационным характеристикам материалов на их основе [1].

Исследованиями последних лет показано, что перспективным способом повышения термостойкости композиционных материалов является использование для их получения полифункциональных термоотверждаемых мономеров заданной структуры [2, 3]. Поэтому представляло интерес использовать в качестве мономеров новые аллиловые производные трициклодецентетракарбоновой кислоты — аллилимиды. Указанные соединения, их свойства, способ получения и полимеризация в литературе не описаны.

Диангидрид трициклодецен-(4,2,2,0^{2,5})-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (АБ) получали по реакции Дильса — Альдера [4] и очищали сублимацией в вакууме (6,7 Па) при 280°; т. пл. 365°; эквивалент нейтрализации 68,4 (вычислено 68,5).

Аллиламин очищали перегонкой при 58°/318 кПа, $n=1,4205$. N,N-Диметилформамид, N,N-диметилацетамида сушили KOH, перегоняли над CaO в вакууме (4 кПа) при 53 и 60° соответственно.

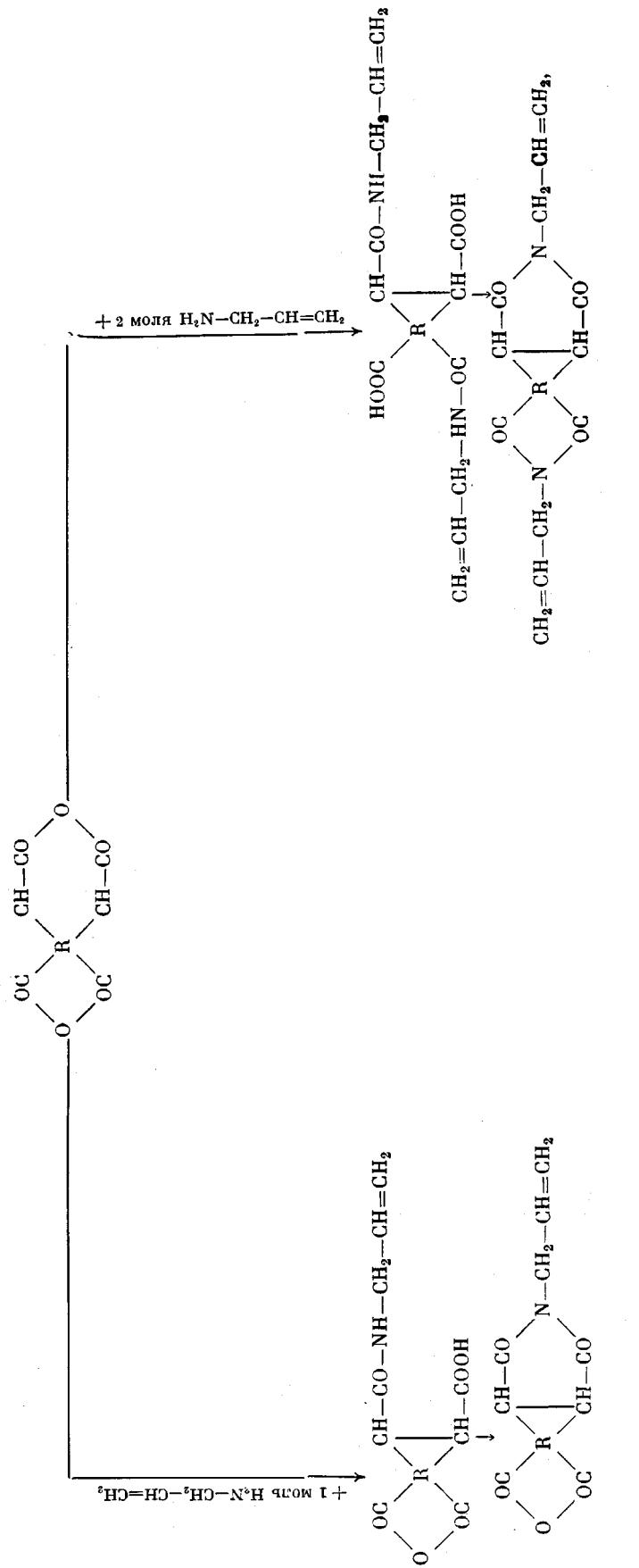
N-Аллилимидоангидрид трициклодецен-(4,2,2,0^{2,5})-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты. В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой, мешалкой загружали 24,66 г (0,09 моля) АБ, приливали 284 мл N,N-диметилформамида. К охлажденному смеси льда с солью до -(11—13°) раствору из делительной воронки при капывали 5,18 г (0,09 моля) аллиламина. Делительную воронку промывали от остатков аллиламина 20 мл, N,N-диметилформамида. Реакцию вели 4 ч. Растворитель отгоняли при 50—53°/(4 кПа). Выход аллилимидо-кислоты 30,29 г. Термообработка кислоты при 180—200° в вакууме 6,7 Па приводит к образованию N-аллилимидоангидрида, который сублимируется (выход 27,5 г). Эквивалент нейтрализации 156,4 (вычислено 156,5).

N,N'-Диаллилимид трициклодецен-(4,2,2,0^{2,5})-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты. В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную насадкой Дина — Старка и мешалкой, наливали 19,44 г (0,34 моля) аллиламина и 86,2 мл (45%-ный раствор) N,N-диметилацетамида и медленно присыпали 46,65 г (0,17 моля) АБ. Перемешивали массу до однородного состояния, убирали мешалку и приливали 30 мл *m*-ксилола. Реакционную массу нагревали 3 ч при 160—180° до выделения расчетного количества воды. После отгонки растворителя продукт очищали сублимацией в вакууме 1,33 Па при 240—250°.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ¹³C снимали при частоте 80 МГц в импульсном режиме с последующим фурье преобразованием. Растворителем служил диметилсульфоксид, внутренним стандартом — гексаметилдисилоксан.

Моно- и диаллилимиды с трициклодеценовыми фрагментами были получены при взаимодействии АБ с аллиламином по схеме

Различная реакционная способность ангидридных циклов в АБ [5] позволяет вовлекать в реакцию конденсации одну функциональную группу и получать при взаимодействии АБ с 1 молем аллиламина при низких температурах (-15°) на первой стадии ангидридоамидокислоту, последующая термообработка которой на второй стадии (180—200°) приводит к образованию моноаллилимидоангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты.



где $\text{R} =$

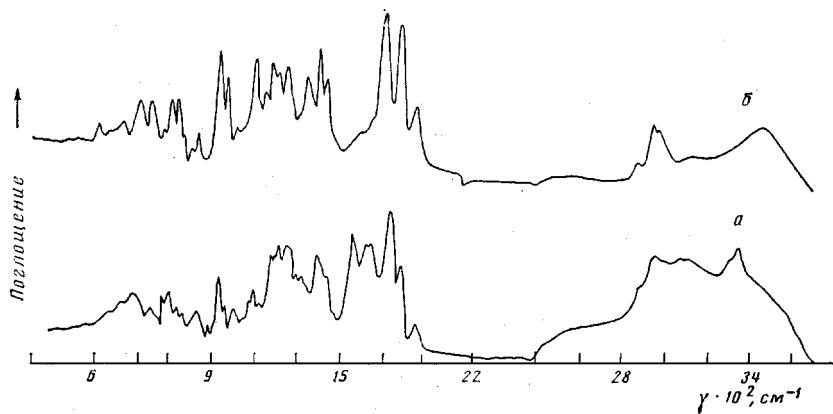


Рис. 1. ИК-спектры N-аллиламидо-трициклоцентетракарбоновой кислоты (а) и N-аллилимидоангирида той же кислоты (б)

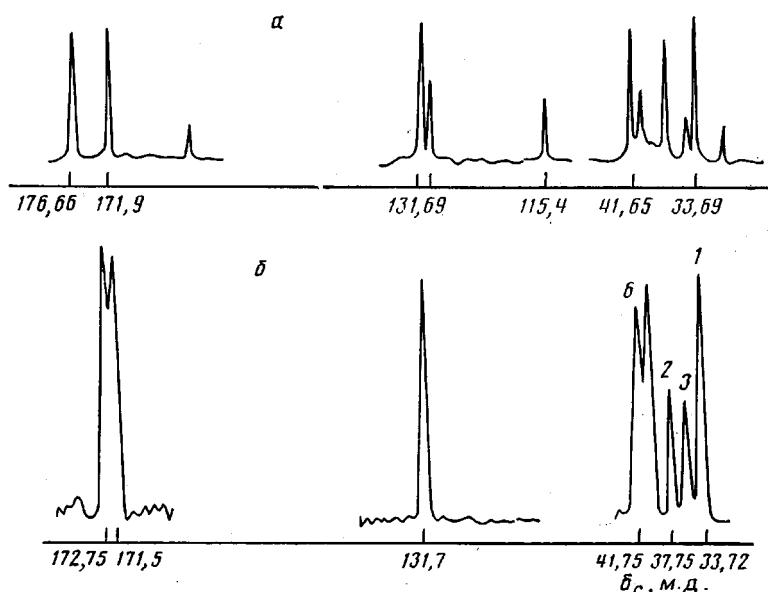


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C диангидрида (а) и N-аллилимидоангирида трициклоцентетракарбоновой кислоты (б)

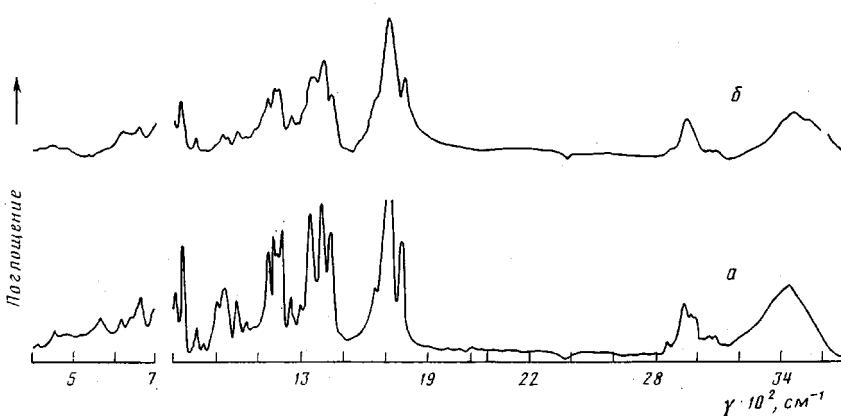
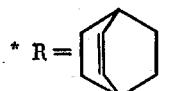


Рис. 3. ИК спектры N,N-диаллилимида трициклоцентетракарбоновой кислоты (а) и его полимера (б)

Характеристика N-аллилимидов трициклодецентетракарбоновой кислоты

Соединение *	Выход, %	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	Бромное число **	Элементный состав **		
				C	H	N
	97,6	201–202	51,06 51,20	65,18 65,46	4,79 4,89	4,47 4,89
	93,0	239–240	90,80	68,18 68,01	5,68 5,60	7,96 7,85



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

При взаимодействии АБ с 2 молями аллиламина при комнатной температуре в реакцию вступают обе функциональные группы АБ с образованием N,N'-дiallylimidoакислоты, при нагревании которой до 160° в присутствии азеотропирующего агента (*m*-ксилол) и выдержке в течение 3 ч образуется N,N'-дiallylimid трициклодецентетракарбоновой кислоты.

Синтезированные мономеры были идентифицированы по данным элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии, охарактеризованы по температуре плавления и бромному числу (таблица).

ИК- и ЯМР-спектры мономеров (рис. 1–3) подтверждают наличие карбонильной группы ангидрида (1780–1840 см⁻¹ и 171,5 м.д.) и имида (1720–1780 см⁻¹ и 176,6 м.д.), концевой аллильной группы.

Полученные N-аллилимиды, содержащие трициклодеценовые фрагменты, представляют собой порошки белого цвета, растворимые в амидных растворителях, N-метилпирролидоне, *m*-крезоле, ацетоне, тетрагидрофуране, ограниченно — в хлороформе, диоксане.

Для определения бромного числа бромид-броматным методом мономеры переводили в раствор гидролизом водным раствором едкого калия, поскольку синтезированные мономеры нерастворимы в обычно применяемых растворителях, таких как хлороформ, CCl₄.

Результаты анализов показали, что при длительном стоянии гидролизата с бромной водой в кислой среде бромируются не только двойные связи аллильных групп, но и эндоэтиленовая связь мономера, что существенно влияет на точность и полноту определения непредельности в продуктах гидролиза. Поэтому в работе была проведена серия опытов по разработке условий бромирования и методики определения аллиловых связей в мономерах при их совместном присутствии с эндоэтиленовой связью. Предварительными опытами было показано, что АБ в хлороформе или в CCl₄ не обесцвечивает бромную воду. Щелочной раствор натриевой соли трициклодецентетракарбоновой кислоты обесцвечивает бромную воду при стоянии в течение получаса [6]. Экспериментально найденное бромное число для АБ составляет 57,0 (вычислено 58,3).

Щелочной раствор N-аллилимидоангидрида (К-соль соответствующей дикарбоновой кислоты) в зависимости от времени бромирования образует продукты с бромными числами 51,2 (при бромировании в течение 5 мин) и 94,4 (при четырехчасовом бромировании), что соответствует теоретически рассчитанной аллильной и общей ненасыщенности. Поэтому при определении аллильной ненасыщенности бромирование щелочных растворов моно- и диаллилпроизводных трициклодецентетракарбоновой кислоты проводили в течение 5 мин и выделившийся иод сразу оттитровывали.

Ход анализа при определении бромного числа был следующим. Навеску мономера 0,1 г омыляли 20 мл 0,5 н. водного раствора KOH при нагревании в течение 2 ч К гидролизату добавляли 10 мл 0,1 н. раствора KBr-KBrO₃, содержащего 10 г KBr и

2,8 г KBrO₃, 5 мл конц. HCl (до pH 1) и 10 мл 10%-ного раствора KI. Его разбавляли 100 мл дистиллированной воды. Выделившийся иод оттитровывали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 1,0%-ного водного раствора крахмала.

Полученные соединения полимеризовали в массе в присутствии перекисных инициаторов. Мономер с одной аллильной связью малоактивен, с трудом вступает в реакцию полимеризации по свободнорадикальному механизму и приводит лишь к олигомерным продуктам с числом элементарных звеньев от 6 до 10 и молекулярной массой от 2000 до 3000. Мономер с двумя аллильными связями легко полимеризуется термически и в присутствии инициаторов радикальной полимеризации с образованием неплавкого и нерастворимого в органических растворителях и серной кислоте полимера. Полимеризацию проводили при температуре плавления мономера (240–250°) в течение 1 ч в токе азота в присутствии перекиси дикумила или трет-бутилпербензоата в количестве от 1 до 3 вес.%. N,N-Диаллилиминид прогревали в бане, предварительно нагретой до 250–260° с тем, чтобы избежать разложения инициатора раньше, чем система станет гомогенной.

Термическую стабильность оценивали термогравиметрическим методом на воздухе при скорости нагревания 8 град/мин. Полимер устойчив при нагревании до 370°. Сравнительный анализ термических свойств полученного полиаллилимида со свойствами полиефириомидов и имидоамидов на основе диаллильных соединений ароматических кислот — аллилового эфира N-аллил-4-фталилимида и карбоновой кислоты (полимер 1) и N,N'-диаллил-4-фталилимида (полимер 2) показал более высокую термическую стабильность.

В результате исследования электрических свойств этого полимера выясено, что он относится к разряду органических диэлектриков (удельное объемное сопротивление $3 \cdot 10^{16}$ Ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь $2 \cdot 10^{-2}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. С. 252.
2. Жубанов Б. А., Любченко Н. П., Садчиков И. Я., Бадавамова Г. Л., Шварцман В. Е. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 64.
3. Наумец Л. А., Тугова Л. И., Трохимец А. Г., Попов Е. И. // Пласт. массы. 1972. № 2. С. 20.
4. Рафиков С. Р., Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Деревянченко В. П. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1968. № 6. С. 51.
5. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Мессерле П. Е., Авегисян Н. Г., Мусеев В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2500.
6. Groenestein E., Rao D. V., Taylor J. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 83. № 7. P. 1705.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
16.VII.1986

УДК 541.64:539.3

ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРОВ ОТ АНГАРМОНИЗМА МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

Козлов Г. В., Микитаев А. К.

В работах, посвященных исследованию ангармонизма межмолекулярных связей (и количественной характеристики его — параметра Грюнайзена), неоднократно подчеркивалось, что важность подобных исследований определяется сущностью параметра Грюнайзена, связывающего тепловые и механические свойства твердых тел. Однако работы [1, 2] показали, что такое определение хотя и правильно, но неполно. Ангармонизм межатомных связей либо определяет, либо существенно влияет на важнейшие параметры, характеризующие поведение твердых тел (и полимеров в том числе) при деформировании и разрушении. Для полимеров ситуация осложняется наличием сильной анизотропии на молекулярном уровне: сильными ковалентными связями вдоль цепи и более слабыми