

УДК 541.124.16

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. ДЗАМУКАШВИЛИ, А. А. ЖАРОВ, Э. Ф. ОЛЕЙНИК,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ МОНО- И БИСМАЛЬМИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В СОЧЕТАНИИ С ДЕФОРМАЦИЕЙ СДВИГА

Как известно, для синтеза термостойких полимеров могут быть использованы различные замещенные моно- и бисмальмиды. За последнее время в литературе появились сведения о твердофазной радиационной полимеризации *N*-фенилмида малеиновой кислоты (^{1, 2}), *N*-ароматических бисмальмидов (³), малеинового ангидрида (⁴), *N*-алилмоноамида малеиновой кислоты (⁵). Однако заслуживают внимания и другие методы, которые могут быть использованы для синтеза этих полимеров, например методы с использованием высоких и сверхвысоких давлений. Под действием интенсивной ударной волны Хамману удалось заполимеризовать малеиновый ангидрид (⁶) в твердой фазе. При высоких давлениях в твердой фазе были заполимеризованы малеиновый ангидрид (⁷) и *NN'*-*n*-фенилен бисмальмид (⁸). В работах (^{9, 10}) сообщается, что при действии высоких давлений в сочетании с деформациями сдвига (в.д. + д.с.) происходит полимеризация и сополимеризация мономеров различного химического строения. В этих работах показано, что метод в.д. + д.с. весьма эффективный и позволяет получать полимеры из мономеров, полимеризация которых обычными методами протекает с трудом или вовсе не идет.

Моно- и бисмальмиды, выбранные для настоящей работы, являются труднополимеризующимися при обычных условиях, поэтому целью нашей работы было выяснение возможности полимеризации некоторых моно- и

Т а б л и ц а 1

Техническая характеристика мономеров и данные об их полимеризации
при в.д. + д.с.

№№ п. п.	Наименование мономера	Мол. вес.	Т. пл., °С	Выход полимера, %	Усилие сдвига, кг/см ²
1	<i>N</i> - <i>o</i> -Толлилмальмид	187,2	73—74	5,9	1367,5
2	<i>N</i> - <i>n</i> -Толлилмальмид	187,2	149—150	16,6	1193,6
3	<i>N</i> - <i>o</i> -Нитрофенилмальмид	218,17	129—130	3,5	1323,3
4	<i>N</i> - <i>n</i> -Нитрофенилмальмид	218,17	166—170	3,7	996,0
5	<i>N</i> - <i>o</i> -Хлорфенилмальмид	207,62	72—76	3,0	1424,5
6	<i>N</i> - <i>n</i> -Хлорфенилмальмид	207,62	110—118	6,9	1335,9
7	<i>N</i> - <i>o</i> -Метоксифенилмальмид	203,2	121—122	8,4	1487,7
8	<i>N</i> - <i>n</i> -Метоксифенилмальмид	203,2	147—149	5,9	1230,0
9	<i>N</i> -3-Карбоксифенилмальмид	217,18	231—232	2,6	1691,7
10	<i>N</i> - <i>n</i> -Карбоксифенилмальмид	217,18	—	3,0	1728,0
11	<i>N</i> -Фенилмальмид	187,18	87,5—88,5	13,9	1841,9
12	<i>N</i> -2,4-Диметилфенилмальмид	233,23	75,5	12,4	1443,4
13	<i>N</i> -Бензилмальмид	199,21	70—71	19,9	1612,6
14	<i>NN'</i> - <i>o</i> -Фениленбисмальмид	268,23	242—244	21,6	1147,8
15	<i>NN'</i> - <i>m</i> -Фениленбисмальмид	268,23	198,5	10,3	874,3
16	<i>NN'</i> - <i>n</i> -Фениленбисмальмид	268,23	300 (с разл.)	53,0	1146,2
17	<i>NN'</i> -Гексаметиленбисмальмид	233,23	138—142	18,5	1503,5

П р и м е ч а н и е. Опыты проводились при $P = 30$ кбар и $\alpha = 30^\circ$; мономеры №№ 14—16 полимеризовались при $P = 15$ кбар и $\alpha = 100^\circ$.

бисмальмидов в условиях в.д.+д. с. и исследование кинетических особенностей процесса полимеризации в этих условиях.

Для исследования были взяты моно- и бисмальмиды, химические формулы и технические характеристики которых приведены в табл. 1. Исследование проводилось на аппаратуре типа наковален Бриджмена. Подробное описание методики опытов приведено в работах (^{9, 10}). Использовались наковальни из твердого сплава ВК-6 $d = 11$ мм. Температура опытов $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Исходные образцы готовились в виде таблеток весом

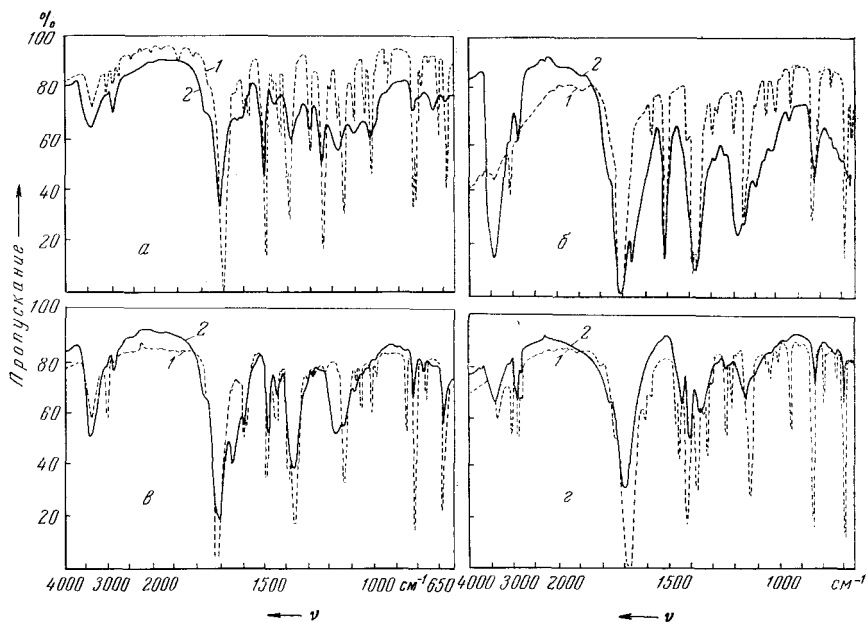


Рис. 1. И.-к. спектры N-замещенных имидов малеиновой кислоты (1) и соответствующих им полимеров (2), полученных при в.д.+д.с. а — N-*n*-метоксифенилмальмид; б — NN'-*n*-фениленбисмальмид; в — NN'-*m*-фениленбисмальмид; г — NN'-гексаметиленбисмальмид

10 мг. Определение выхода полимера проводилось путем вымывания мономера из образца подходящим растворителем. Остаток сушился, взвешивался, а затем эта процедура повторялась до достижения постоянного веса обрабатываемого образца. И.-к. спектры мономеров и полимеров снимались на приборе «Хитачи» EPI-S₂ с призмой NaCl и использованием и.-к. микроскопа. Для снятия и.-к. спектров образцы прессовались с бромистым калием в микротаблетки. И.-к. спектры полимеров N-фенилмальмида, N-*n*-толилмальмида, N-2,4-диметилфенилмальмида, N-бензилмальмида, N-*n*-хлорфенилмальмида, N-*n*-нитрофенилмальмида аналогичны спектрам полимеров, полученных из этих мономеров радиационной полимеризацией (¹²).

На рис. 1 приведены и.-к. спектры поглощения некоторых из этих соединений.

Анализ и.-к. спектров поглощения показывает, что полимеризация идет главным образом с разрывом двойных связей пятичленных колец; об этом свидетельствует исчезновение в спектрах полимеров полосы валентных колебаний =C—N у двойных связей ($\nu_{\text{=C—N}}$) $3060\text{—}3090\text{ см}^{-1}$, и полосы деформационных колебаний ($\nu_{\text{=C—N}}$) у двойной связи $940\text{—}960\text{ см}^{-1}$. Что касается полосы поглощения двойных связей $\nu_{\text{C=C}}$ (1592 см^{-1} в мономере), то для всех соединений, кроме гексаметиленбисмальмида, где отсутствует бензольное кольцо, ее присутствие или отсутствие в полимере трудно идентифицировать, так как она перекрывается сильной полосой поглощения фенильного ядра. В и.-к. спектре полимера гексаметиленбисмальми-

да эта полоса исчезает, что подтверждает предположение, что полимеризация идет с разрывом двойной связи $C=C$. Это хорошо согласуется с данными работы (11). Группы $C=O$ в полимеризации практически не затрагиваются, пятичленное кольцо также в основном сохраняется.

Полосы в спектрах полимеров широкие, часто с довольно сильным перекрыванием. Спектры пара-, мета- и ортосоединений близки друг к другу. Самые сильные полосы поглощения мономера $\nu_{C=O}$ ($1650-1750\text{ см}^{-1}$) сохраняются и, кроме того, сохраняются сильные полосы $1160-1200$ и 1370 см^{-1} , относящиеся к скелетным колебаниям.

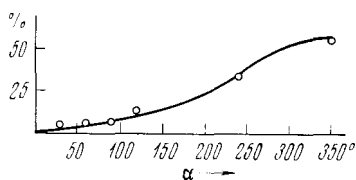


Рис. 3. Зависимость выхода поли-*n*-толилмалымида от угла поворота (α) при 20 кбар

Менее диффузные спектры полимеров, полученных из парасоединений, свидетельствуют о более совершенной молекулярной структуре.

На рис. 2 (см. вклейку к стр. 588) показаны рентгенограммы четырех полимеров. Как видно, поли-*N*-фенилмалымид и поли-*n*-фенилбисмалымид характеризуются аморфной структурой, а поли-*n*-метоксифенилмалымид и полигексаметиленбисмалымид — кристаллической структурой.

В каждой паре мономеры (№№ 1—2, 3—4, 5—6, 7—8, табл. 1) различаются только лишь положением заместителя в боковом ядре. Как видно из данных по выходам, полного соответствия между выходом полимера и

Таблица 2

Растворимость полималымидов, полученных при в.д. + д.с., при 20°C

Растворитель	N-радикал								
	о-толил	<i>n</i> -толил	о-нитро-фенил	<i>n</i> -нитро-фенил	о-хлорфе-нил	<i>n</i> -хлор-фенил	о-мето-ксифенил	<i>n</i> -мето-ксифенил	3-карбо-ксифенил
Диметилформамид	нб	нб	нб	нб	нб	нб	нр	нб	нб
Диоксан	нр	р	нр	нр	нр	нр	нб	нб	нр
Толуол	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нб	нр	нр
Метанол	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Ацетон	нр	нр	нб	нб	нр	нр	нр	нр	нр
3-Фторуксусная к-та	нр	р	нб	нб	нр	нр	р	р	нб
Сульфолан	нр	р	р	р	нб	нб	р	р	нб
Диметилсульфоксид	нр	р	р	р	нб	нб	р	р	нб
Нитробензол	р	р	р	р	нб	нб	нб	р	р
Хлороформ	нб	нб	нр	нр	нр	нр	нр	р	нр

(продолжение)

Растворитель	N-радикал							
	<i>n</i> -карбо-ксифенил	фенил	2,4-димо-тилфенил	бензил	о-фенил-ленбис	<i>m</i> -фенил-ленбис	<i>n</i> -фенил-ленбис	гексаме-тиленбис
Диметилформамид	нб	нб	нб	нб	нр	нр	нр	нр
Диоксан	нр	нр	нб	нб	нр	нр	нр	нр
Толуол	нр	нр	нб	нб	нр	нр	нр	нр
Метанол	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр
Ацетон	нб	нр	нб	нб	нр	нр	нр	нр
3-Фторуксусная к-та	нб	нб	нб	нб	нр	нр	нр	нр
Сульфолан	нб	нб	нб	нб	нр	нр	нр	нр
Диметилсульфоксид	нб	нб	нб	нб	нр	нр	нр	нр
Нитробензол	р	р	р	р	нр	нр	нр	нр
Хлороформ	нр	нб	нр	нр	нр	нр	нр	нр

Примечание. р — растворим; нр — нерастворим; нб — набухает.

положением заместителя в бензольном ядре не существует, хотя в трех парах из четырех *n*-замещенный мономер полимеризуется легче, чем *o*-замещенный мономер. Нет также однозначной корреляции и между напряжением сдвига и выходом полимера, но и в этом случае для каждой из этих же трех пар мономеров можно отметить, что чем меньше напряжение сдвига, тем выше выход полимера. Кроме того, было найдено, что для всех исследованных мономеров, выход полимера увеличивается с давлением (так, например, при 20 кбар и угле поворота 180° выход *N*-*o*-толилмальмида 5,5%, а при 30 кбар и том же угле поворота 18,8%) и углом поворота наковален.

Зависимость выхода полимера от угла поворота наковален для *N*-*n*-толилмальмида приведена на рис. 3. Все полученные полимеры из моно-мальмидов (кроме *o*- и *n*-хлормальмида) растворимы. Полимеры, полученные из бисмальмидов, не растворимы в органических растворителях, что, служит, по-видимому, указанием на образование сетчатой структуры в условиях в.д. + д.с.

В табл. 2 представлены данные по растворимости этих полимеров (эти данные достаточно хорошо согласуются с данными⁽¹²⁾).

Все полученные полиимиды были испытаны на термостойкость путем нагревания в капилляре. Температуры разложения этих полимеров находятся в интервале от 350—500°.

Таким образом, выяснено, что в условиях в.д. + д.с. происходит полимеризация всех взятых для исследований *N*-замещенных мальмидов. Показано, что выход полимера увеличивается с давлением и углом поворота наковален. Бисмальмиды полимеризуются намного легче, чем моно-мальмиды. Кроме того, было найдено, что выход полимера зависит от положения и характера заместителя в бензольном ядре.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Иванов, Т. А. Сухих и др., Высокомолек. соед., **5**, 4, 628 (1963).
- ² В. С. Иванов, М. Мамцзак и др., Высокомол. соед., **7**, № 2, 193 (1965).
- ³ В. С. Иванов, И. П. Бежан, Л. К. Левендо, Вестн. Ленингр. ун-в., сер. физ. и хим. № 10, 157 (1965).
- ⁴ Л. В. Бабаре, А. Н. Дремин и др., Высокомолек. соед., кратк. сообщ., **9**, № 8, 642 (1967).
- ⁵ Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, Высокомолек. соед., **10**, № 1, 52 (1968).
- ⁶ S. D. Hammann, J. Polym. Sci., Part A-1, **5**, № 11, 2939 (1967).
- ⁷ S. D. Hammann, Austral. J. Chem., **20**, № 4, 605 (1967).
- ⁸ H. G. Bradbury, S. D. Hammann, M. Linton, Austral. J. Chem., **23**, № 3, 511 (1970).
- ⁹ В. М. Капустян, А. А. Жаров, Н. С. Ениколопан, ДАН, **179**, № 3 (1968).
- ¹⁰ А. Г. Казакевич, А. А. Жаров и др., ДАН, **186**, № 6 (1969).
- ¹¹ В. К. Смирнова, И. И. Мигунова и др., Высокомолек. соед., **Б.9**, № 11, 815 (1967).
- ¹² В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, 1967, стр. 191.