

УДК 66.095.26 + 678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ФЕНИЛМАЛЬМИДА *

*В. С. Иванов, М. Мамузак, Ю. В. Медведев,
Л. К. Левандо*

Как уже было показано, N-фенилмальмид (ФМИ) под действием γ -излучения Co^{60} легко полимеризуется в твердой фазе вблизи температуры плавления мономера [1]. За последнее время начинает возрастать интерес к полиимидам благодаря их высокой термостабильности при сохранении хороших электрических и физико-механических свойств [2—11]. Синтезы этих полиимидов осуществлены нерадиационными методами. Нашей целью являлось более подробное изучение радиационной полимеризации ФМИ в твердой фазе, проведение нерадиационной полимеризации «вещественным» иницированием и характеристика полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Синтез N-фенилмальмида (ФМИ) проводили в две стадии [12]. Сначала конденсацией малеинового ангидрида и анилина получали мальбаниловую кислоту с т. пл. 202° (выход 88—94%). Затем проводили ее дегидратацию уксусным ангидридом, что приводило к циклизации и образованию ФМИ с т. пл. 89,5° (выход 64—73%, считая на мальбаниловую кислоту).

Условия облучения ФМИ и выделения полимеров. Мономер помещали в ампулы, которые на гребенке после трехкратного вакуумирования были запаяны в атмосфере азота, углекислого газа или в вакууме. Облучение проводили на установке для радиационно-химических исследований с γ -источником Co^{60} «К-20 000» [13] в термостате с электрообогревом. После получения необходимой дозы, для ряда образцов проводили нагревание продуктов облучения в термостате выше температуры плавления мономера, т. е. до 100°, что приводило к повышенным выходам поли-N-фенилмальмида (ПФМИ) вследствие дополнительной полимеризации на границе фазового перехода [1]. Для выделения полимеров продукты облучения обрабатывали растворителем мономера (горячими бензолом или метиловым спиртом).

Полимеризацию «вещественным» иницированием проводили в растворе в бензоле при 60—70° и в массе при 94—96° в ампулах емкостью 100 мл. В качестве инициатора был использован динитрилазоизомаляная кислота (ДАК) (концентрация 0,001—0,01 моль/л раствора). При полимеризации в растворе происходило выделение образующегося ПФМИ. Полимер трехкратно промывали горячим бензолом, отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили. При полимеризации в массе мономер предварительно был растерт в ступке с инициатором для равномерного распределения последнего по всему объему. Полимеризация в этом случае проходила очень быстро и обычно сразу же после перехода твердого мономера в расплав можно было наблюдать выделение полимера. После полимеризации слав полимера и мономера был раздроблен, растерт в агатовой ступке и мономер отмыт горячим бензолом.

Характеристика полимера. Для полимеров были определены характеристическая вязкость в вискозиметре Уббелюде, усовершенствованном Рафиковым [14], в растворе в диметилформамиде при 20°, температура размягчения термомеханическим методом на приборе ИВС с автоматической регистрацией конструкции Захарова и Кувшинского и температура разложения полимеров в блоке. Был проведен

* 4-е сообщение из серии «Исследование в области радиационной полимеризации».

рентгеноструктурный анализ на установке УРС-50И. Для характеристики микро-структуры были сняты ИК-спектры на ИКС-14 с призмой из NaCl в области 650—1900 см^{-1} (таблетки из смеси 0,003 г полимера и 2 г KBr приготавливали на прессе с усилием 35 т). Для окрашенных растворов полимера в диметилформамиде был снят спектр на приборе СФД-1 в области 320—700 м μ в кювете диаметром 0,4 см при концентрациях 0,75 г/100 мл. Для полимеров были испытаны различные растворители.

Результаты и их обсуждение

Было изучено влияние дозы облучения, мощности дозы, температуры и сенсibiliзирующих добавок на процесс полимеризации ФМИ.

Влияние дозы облучения на выход было испытано в вакууме (рис. 1).

Зависимость выхода от дозы в вакууме по характеру близка к рассмотренной Кабановым и Каргиным [15], что может служить подтверждением

представлений об автокатализе полимеризации в твердой фазе. Действительно, как следует из рис. 1, полученная экспериментальная кривая удовлетворительно согласуется с рассчитанной по уравнению Кабанова — Каргина [15] (пунктирная линия) и показывает, что процесс происходит с явно выраженным самоускорением.

Влияние мощности дозы (0,03—2,0 Мрад/час) на скорость полимеризации при 20° и дозе 2 Мрад (рис. 2, а) позволило рассчитать экспоненту $n = 0,97$ в уравнении $V = k \cdot I^n$. Значение n , близкое к единице, указывает на мономолекулярный обрыв цепи в данных условиях, ибо в твердой фазе диффузия «активных центров» весьма затруднена, почему бимолекулярный обрыв происходит за счет дефектов решетки, ко-

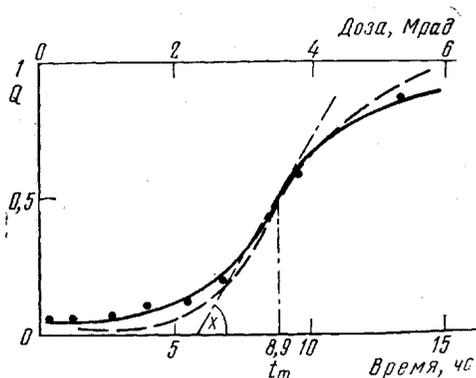


Рис. 1. Кинетика радиационной полимеризации N-фенилмалымида ($\gamma = 0,67 \text{ час}^{-1}$, $\delta = 4,50 \cdot 10^2$, $\text{tg } \alpha = 0,17$). Мощность дозы 0,4 Мрад/час, температура 82°, в вакууме, с последующим плавлением облученного мономера

которые нарушают благоприятное расположение молекул для роста цепи. Следует отметить, что значение n , близкое к единице, не опровергает и не доказывает ионный механизм, как это отмечено Мага [16].

Радиационная полимеризация N-фенилмалымида

| Опыт № | Температура облучения, °С | Доза облучения, Мрад | Среда и добавки | Выход полимера, вес. % | Температура разложения полимера, °С | $[\eta]$, дл./г |
|--------|---------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1 | 85 | 0,1 | Воздух | 0,7 | 385 | — |
| 2 | 85 | 0,1 | Вакуум | 1,4 | 400 | — |
| 3 | 85 | 0,1 | Азот | 1,9 | 395 | — |
| 4 | 85 | 0,1 | СО ₂ | 2,5 | 390 | — |
| 5 | 85 | 4,0 | Воздух | 22,5 | 365 | 0,26 |
| 6 | 85 | 4,0 | Вакуум | 85,6 | 370 | 0,28 |
| 7 | 85 | 4,0 | СО ₂ | 92,6 | 370 | 0,20 |
| 8 | 20 | 2,0 | Азот | 4,4 | 380 | — |
| 9 | 20 | 2,0 | Азот и ССl ₃ СООН* | 12,3 | 370 | 0,20 |

* 3 моль. % от мономера.

Примечания. 1. Мощность дозы облучения во всех опытах 0,3 Мрад/час.
2. Во всех опытах продукты облучения были нагреты до 100°.

Влияние температуры на скорость полимеризации (рис. 2, б) показывает возрастание суммарной скорости полимеризации во всей области исследованных температур. Полученные нами результаты указывают на то, что по своему характеру в отношении фазового перехода твердое тело — жидкость ФМИ ведет себя аналогично N-винилкарбазолу [17].

Влияние газообразной среды (CO_2 и воздуха) и добавок трихлоруксусной кислоты на радиационную полимеризацию ФМИ в твердой фазе показано в таблице.

Как следует из таблицы, при проведении радиационной полимеризации в среде воздуха отмечено ингибирование полимеризации под действием кислорода, проявляющееся в большей степени с ростом дозы облучения. Следует отметить, что подобное влияние кислорода наблюдали,

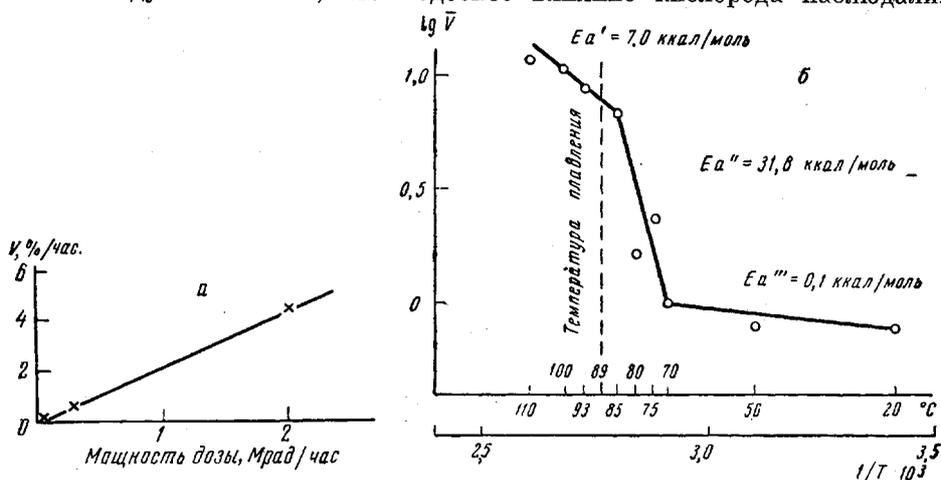


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации N-фенилмаллимида: а — от мощности дозы при 20° , дозе 2 Мрад , в атмосфере азота, с последующим плавлением облученного мономера; б — от температуры при дозе 2 Мрад , мощности дозы $0,3 \text{ Мрад / час}$, в атмосфере азота, без плавления продуктов облучения

например, Чэн и Грабар при твердофазной радиационной полимеризации трибутилвинилфосфонийбромиды при 30 и -80° [18] и соответствующего йодида [19]. Проведение полимеризации в среде углекислого газа вызывает сенсбилизацию процесса по сравнению с полимеризацией в азоте и тем более в вакууме. Сенсбилизация процессов радиационной полимеризации уже была отмечена в газовой [20, 21] и жидкой [22] фазах. По всей вероятности, в настоящем случае мы наблюдаем сенсбилизацию при осуществлении полимеризации в твердой фазе.

Сенсбилизующее влияние трихлоруксусной кислоты, вероятно, можно представить как результат действия продуктов ее радиолитического распада — углекислого газа и радикальных осколков хлороформа



Возможны и другие варианты радиолитического распада, которые мы предполагаем рассмотреть позже. Следует отметить, что холостой опыт по добавке трихлоруксусной кислоты к мономеру без облучения при прочих равных условиях не привел к полимеризации.

Поли-N-фенилмаллиимид — порошкообразное вещество белого цвета. При радиационной полимеризации цвет полимера изменяется от белого до кремового при дозах до 2 Мрад , желтый при $4-6 \text{ Мрад}$ и коричневый при 10 Мрад .

Характеристическая вязкость радиационных полимеров растет с температурой (до $0,37$ при 100° ; 2 Мрад ; $0,35 \text{ Мрад / час}$) и уменьшением мощности дозы облучения (до $0,44$ при 85° ; 2 Мрад ; $0,03 \text{ Мрад / час}$). Характеристическая вязкость нерадиационных полиме-

ров — до 0,54 (концентрация мономера 1,5 моль/л раствора в бензоле, концентрация ДАК — 0,001 моль/л раствора, 60°, 7 час. 30 мин). При определении характеристической вязкости наблюдается аномальный ход кривых приведенных вязкостей (рис. 3), что характерно для полимеров, макромолекулы которых имеют форму стержней или струн.

Аналогичный ход кривых вязкостей описан в литературе для жестких макромолекул, склонных к ассоциации [23—25]. В нашем случае значения характеристической вязкости получены экстраполированием значения $\eta_{уд}/c$ к $c = 0$ без учета аномального участка. В литературе описано и другое объяснение подобного аномального хода

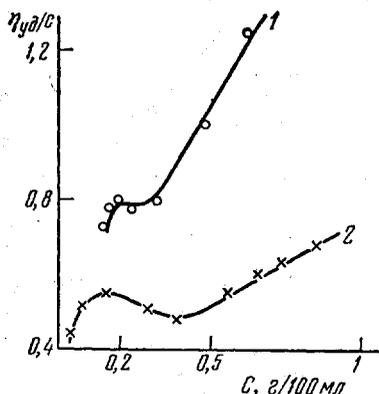


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости растворов поли-N-фенилмаллимидов в диметилформамиде от концентрации: 1 — ДАК — 0,0045 вес.%, в массе, 95°, 30 мин; 2 — таблица, опыт 7

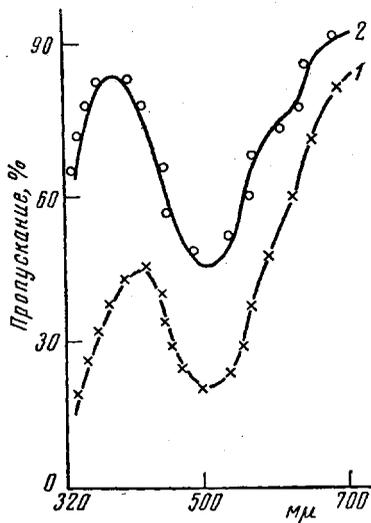


Рис. 4

Рис. 4. Спектрофотометрические кривые растворов поли-N-фенилмаллимидов в диметилформамиде:

1 — радиационный, доза 10 Мрад, мощность дозы 0,3 Мрад/час, температура 85°;
2 — нерадиационный, в растворе в бензоле, ДАК — 0,1 моль/л раствора, температура 70°

кривых вязкостей, вызываемое разветвленностью макромолекул [26].

Рентгеноструктурный анализ показал наличие кристаллической фазы у полимеров, полученных радиационным путем при малых дозах. Как уже было отмечено [1], с ростом дозы облучения доля кристаллической фазы падает и она полностью отсутствует у полимеров, полученных при дозе 10 Мрад. Аналогичное явление аморфизации отмечено для акриламида [27, 28]. Кристаллическая фаза у полимеров, полученных «вещественным» иницированием, не наблюдалась.

ИК-спектры радиационного и нерадиационного ПФМИ были идентичны, что свидетельствует об их одинаковой микроструктуре. В спектрах полимеров присутствовали полосы 1772, 1704, 1386 $см^{-1}$, характерные для маллимидов [29]. Имеющаяся в мономере сильная полоса 832 $см^{-1}$ и слабая 949 $см^{-1}$ в полимерах исчезает.

Температуры размягчения радиационного ПФМИ, полученного при дозе 10 Мрад равна 300°; для всех остальных радиационных и нерадиационных полимеров она выше 325°.

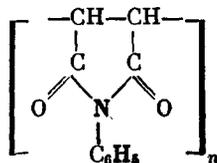
Температуры разложения находятся в пределах 370—400° для радиационного и 370—385° для нерадиационного ПФМИ. Отмечена склонность к возрастанию температур разложения с повышением характеристической вязкости. Радиационные полимеры, полученные при малых дозах (0,1 Мрад), имеют более высокую температуру разложения по сравнению с полимерами, полученными при больших дозах облучения. По-видимому, это связано с повышенным содержанием кристаллической фазы.

Растворимость полимеров. Радиационный и нерадиационный ПФМИ вели себя одинаково. Полимеры полностью растворимы в диметилформамиде; в сероуглероде и бромформе отмечена ограниченная растворимость. С увеличением характеристической вязкости растворимость падает. Полимеры нерастворимы, но набухают в хлороформе и хлорбензоле. Они нерастворимы в ацетоне, этилацетате, четыреххлористом углероде, метиловом и изоамиловом спиртах, гептане, бензоле, диоксане, ледяной уксусной кислоте, концентрированной водной калиевой щелочи (на холоду) и в горячей воде.

Растворы полимеров в диметилформамиде имеют рубиновую окраску, интенсивность которой падает с увеличением характеристической вязкости полимеров. Спектр раствора (рис. 4) показывает, что максимум поглощения лежит при 510 м μ , что соответствует поглощению в зеленой области видимого спектра. Следует отметить, что подкисление растворов вызывает их обесцвечивание. Возникновение окраски при растворении полимеров в диметилформамиде и ее исчезновение при подкислении обусловлено, по-видимому, образованием хромофорных систем, что требует особого изучения.

Принципиальный факт растворимости ПФМИ указывает на то, что полимер имеет цепное строение. Ни в одном из случаев, даже при максимальных дозах облучения (10 *Мрад*), по растворимости не отмечено образования спитых структур.

Проведенная попытка радиационной полимеризации *N*-фенилфтальмида (температура 200°, дозы — до 15 *Мрад*, мощность дозы 0,3 *Мрад/час*) показала, что в этих условиях совершенно не происходит образования полимера. Эти данные, а также данные о неполимеризуемости в аналогичных условиях сукцинимида, фталальмида и *N*-этилфталальмида указывают на течение полимеризации за счет двойной углерод — углеродной связи имидного цикла, что приводит к полимерам со звеньями:



Авторы глубоко благодарны А. Х. Брегеру, В. А. Гольдину за помощь в проведении γ -облучения, А. Е. Семенову за помощь в проведении ИКС-определений и С. К. Захарову за определение температур размягчения полимеров.

Выводы

1. Изучено образование поли-*N*-фенилмальмида при действии γ -излучения Co^{60} на *N*-фенилимид малеиновой кислоты в твердой и жидкой фазах в зависимости от дозы облучения, мощности дозы, температуры, влияния газообразной среды и сенсibilизирующих добавок.

2. Установлено сенсibilизирующее действие трихлоруксусной кислоты на радиационную полимеризацию *N*-фенилмальмида в твердой фазе. В атмосфере двуокиси углерода также отмечается сенсibilизация процесса, а в атмосфере воздуха его ингибирование.

3. Осуществлена полимеризация *N*-фенилмальмида действием динитрила азоизомасляной кислоты. Установлено, что микроструктура поли-*N*-фенилмальмидов, полученных радиационным и нерадиационным методами, одинакова.

4. Показано, что полимеризация *N*-фенилмальмида проходит за счет двойной углерод — углеродной связи имидного цикла и, таким образом, структурные звенья поли-*N*-фенилмальмида представляют собой дизамещенные производные *N*-фенилсукцинимида.

5. Полученные полимеры охарактеризованы по характеристической вязкости, температурам размягчения и разложения, растворимости в различных растворителях, ИК-спектру и рентгеноструктурным анализом.

Ленинградский
государственный университет

Поступила в редакцию
9 XII 1963 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, Т. А. Сухих, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, *Высокомолек. соед.*, **5**, 628, 1963.
2. J. I. Jones, F. W. Ochunski, F. A. Rackley, *Chem. and Industr.*, 1962, № 38, 1686; *Химия и технол. полимеров*, 1963, № 8, 30.
3. J. Freeman, E. Traunor, J. Miglarese, R. Lunn, *SPE Transactions*, **216**, July, 1962; *Химия и технол. полимеров*, 1963, № 4, 80.
4. *Chem. Age*, **88**, 956, 1962.
5. *Mater. Design. Engng.*, **57**, 145, 147, 1963.
6. *Kunststoffe*, **53**, 157, 1963.
7. *Chem. Engng.*, **70**, 68, 1963.
8. Е. А. Краймен, пат. США 2 890 206, 1959; *Chem. Abstrs.*, **53**, 17 572, 1959.
9. Е. А. Краймен, пат. США 2 890 207, 1959; *Chem. Abstrs.*, **53**, 17 572, 1959.
10. S. W. Chow, J. M. Whelar, пат. США 2 971 944, 1961; *Chem. Abstrs.*, **55**, 12 941, 1961.
11. S. W. Chow, J. M. Whelar, пат. США 3 037 966, 1962; *Chem. Abstrs.*, **57**, 12 350, 1962.
12. М. П. Кава, А. А. Дина, К. Мут, М. Дж. Митчелл, *Синтезы органических препаратов*, Изд. Мир, сб. 12, 1964, стр. 161.
13. А. Х. Брегер, В. А. Бельнский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, *Тр. Всес. научн.-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучения в народном хозяйстве и науке* (Москва, апрель 1957 г.). *Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия*, Изд. АН СССР, 1958, стр. 182.
14. С. Р. Рафиков, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1558, 1959.
15. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, *Докл. АН СССР*, **150**, 1073, 1963.
16. M. Magat, *Polymer*, **3**, 449, 1962; *Химия и технол. полимеров*, 1963, № 3, 8.
17. A. Charpiro, G. Hardy, *J. Chem. Phys.*, **59**, 993, 1962.
18. C. S. H. Chen, D. G. Grabar, *International Symposium of Macromolecular Chemistry, Paris*, 1—6, July 1963. Report 29; *Химия и технол. полимеров*, 1964, № 3, 67.
19. C. S. H. Chen, D. G. Grabar, *International Symposium of Macromolecular Chemistry, Paris*, 1—6, July 1963. Report 29; *Химия и технол. полимеров*, 1964, № 2, 29.
20. D. C. Bardwall, D. K. Naylor, *Radiation Res.*, **11**, 432, 1959.
21. S. C. Lind, *Radiation Chemistry of Gases*, ACS Monogr. Ser., № 151, Reinhold Publ. Corp., N. Y. 1961, p. 163.
22. В. С. Иванов, Ю. В. Медведев, В. Ф. Василенко, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, *Высокомолек. соед.*, **5**, 1255, 1963.
23. А. А. Берлиц, Б. И. Лигонький, В. П. Парини, *Высокомолек. соед.*, **3**, 1491, 1961.
24. Б. И. Лигонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлиц, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, *Высокомолек. соед.*, **2**, 1404, 1960.
25. А. А. Берлиц, Б. И. Лигонький, В. П. Парини, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, М., июнь 1960, секция III, стр. 115.
26. H. Bätzer, *Makromolek. Chem.*, **12**, 145, 1954.
27. G. Adler, *J. Chem. Phys.*, **31**, 848, 1959.
28. G. Adler, W. Reams, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1698, 1960.
29. R. H. Wiley, S. C. Slaymaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1385, 1958.

POLYMERIZATION OF N-PHENYLMALIMIDE

V. S. Ivanov, M. Mamtszak, Yu. V. Medvedev, L. K. Levando

Summary

In the Co^{60} γ -irradiation of N-phenylmaleimide the formation of polymer in the solid and liquid phases depending on the dose, dose rate, temperature, gaseous medium and sensitizing additives has been investigated. It has been found that trichloroacetic acid has a sensitizing effect on the solid phase polymerization of N-phenylmaleimide. A certain sensitizing action by an atmosphere of CO_2 has also been noted, whereas air has an inhibiting effect. The non-radiation polymerization of N-phenylmaleimide by azobisisobutyronitrile in benzene solution and in block has been carried out. The microstructure of radiation and non-radiation poly-N-phenylmaleimides is the same. It has been found that polymerization of N-phenylmaleimide takes place via the carbon-carbon double bond of the imide ring. The polymers have been characterized by their intrinsic viscosity, softening temperature and decomposition temperature, solubility in various solvents, IR spectra and X-ray diagrams.