

УДК 66.095.26:678.744

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ОКСИМАЛЬИМИДА *

В. С. Иванов, В. К. Смирнова, Цао Юн

Полимеризуемость под действием ионизирующих излучений N-замещенных имидов малеиновой кислоты (мальимидов) уже была отмечена ранее для различныхmono- [1—5] и димальимидов [5—7]. Полученные радиационные полимальимиды, кроме поли-N-карбамилмальимида [4, 5], обладали плохой адгезией.

Недавно нами был синтезирован новый, ранее не описанный в литературе, мальимид, имеющий в качестве заместителя у азота гидроксильную группу — N-оксимальимид (N-ОМИ) [8]. Представляло интерес испытать его в качестве мономера при радиационном инициировании полимеризации, полагая, что образующийся полимальимид будет обладать повышенной адгезионной способностью.

Экспериментальная часть

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах в растворе в диметилформамиде (ДМФА) и в воде под действием γ-излучения Co^{60} на установке для радиационно-химических исследований К-20 000 [9]. Была сделана попытка и твердофазной полимеризации при мощности дозы 0,35 Мрад/час и поглощенной дозе 25 Мрад при 20° и 4 Мрад при 50°. В этих условиях образование полимера не было отмечено. Условия заполнения ампул и характеристики полимера были те же, что и описанные ранее [2]. Особое внимание должно быть уделено тщательности работы при очистке растворителей и заполнении ампул, так как даже следы кислорода воздуха могут инициировать процесс (без облучения и при комнатной температуре), который приводит к образованию нерастворимой формы полимера.

После облучения полимер осаждали метанолом. Для лучшего отделения полимерного осадка применяли центрифугирование. Выделенный полимер сушили в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре до постоянного веса. При вскрытии облученных ампул газообразные продукты радиолиза собирали в газометр над ртутью и затем анализировали на хроматографе ХЛ-3 (газ-носитель — водород, скорость 1 л/час; колонки: 1)мелкопористый кирпич с нанесенным сложным эфиром триэтиленгликоля и n-масляной кислоты (ТЭГНМ) — 6 м; 2)мелкопористый силикагель — 4 м).

Поли-N-оксимальимид — стеклообразный полимер желто-оранжевого цвета, причем окраска полимера углубляется с увеличением дозы облучения.

Термомеханические кривые были сняты на пенетрационном автомагнитическом приборе конструкции Захарова — Кувшинского [10]. ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-10.

Результаты и их обсуждение

Было изучено влияние мощности дозы, концентрации мономера и различных добавок на процесс полимеризации N-ОМИ.

Влияние поглощенной дозы на выход полимера испытывали в атмосфере аргона (рис. 1). Выход полимера линейно зависит от дозы,

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

что свидетельствует о квазистационарном характере протекания процесса полимеризации.

Влияние мощности дозы на скорость полимеризации N-ОМИ представлено на рис. 2, а. Экспонента n в уравнении $v = k \cdot I^n$, рассчитанная по этим результатам, равна 1,14, т. е. близка к единице, что указывает на мономолекулярный обрыв цепи в исследуемом процессе.

Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации N-ОМИ представлено на рис. 2, б. Концентрация варьировалась от 0,25 до 1,5 моль/л. Скорость полимеризации с увеличением концентрации мономера возрастает.

Влияние добавок сантовара А и β -нафтиламина, которые являются типичными ингибиторами радикальной полимеризации, представлено в таблице. Как следует из таблицы, добавки ингибиторов

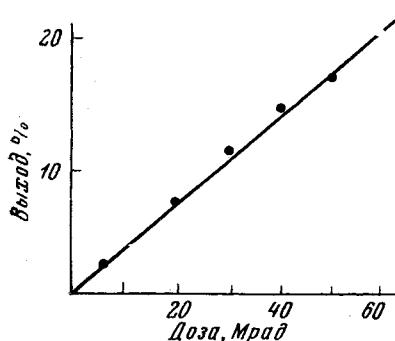


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы на выход поли-N-ОМИ в растворе в ДМФА: концентрация мономера 0,5 моль/л, 20°, мощность дозы 0,42 Мрад/час.

CCl_4 , типичного сенсибилизатора радиационной радикальной полимеризации. Тот факт, что в этом случае не удалось выделить полимера, кажется несколько странным. Это может быть объяснено тем, что в указанной системе, из-за чрезвычайно большого выхода радикалов, возможно имело место образование низкомолекулярных форм, которые не осаждались из ДМФА.

Радиационная полимеризация N-ОМИ ([N-ОМИ] = 0,5 моль/л, 20°)

Растворитель	Добавка	Мощность дозы, Мрад/час	Поглощенная доза, Мрад	Выход полимера, вес. %
ДМФА	—	0,42	5	2,1
ДМФА	Сантовар А (0,001 моль/л)	0,44	5	0,5
ДМФА	β -Нафтиламин (0,001 моль/л)	0,44	5	0,5
ДМФА	—	0,42	30	10,7
ДМФА (90 об. %)	CCl_4 (10 об. %)	0,42	30	0
Вода	—	0,44	30	51,8

Отмечена сенсибилизация процесса полимеризации N-ОМИ в растворе в воде.

При радиационной полимеризации N-ОМИ в растворе в ДМФА и в воде было отмечено газообразование. Хроматограммы образующегося газа представлены на рис. 3. Хроматограмма, снятая на колонке с ТЭГНМ (рис. 3, а), имела два пика: первый из них (1) мог соответствовать воздуху и метану, а второй — окиси углерода. Хроматограмма, снятая на колонке с мелкопористым силикагелем (рис. 3, б), позволяющим разде-

лить воздух и метан, показала, что исследуемый газ не содержит метана. Кроме окиси углерода в состав газа может входить водород, однако его определение не было проведено, так как водород использовался в качестве газа-носителя. Вопрос о происхождении окиси углерода нуждается в дальнейшем исследовании.

Характеристическая вязкость радиационных полимеров N-ОМИ в ДМФА при 20° очень невелика. Для полимера, полученного при дозе

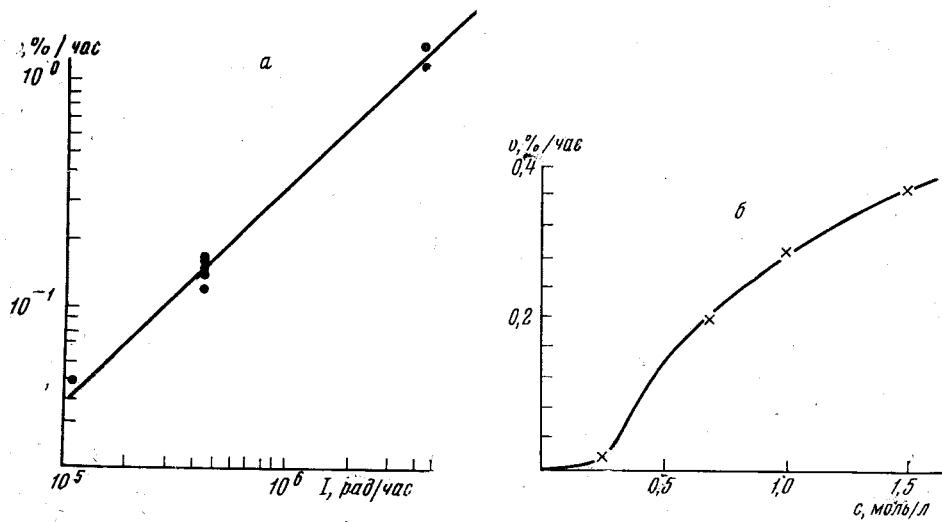


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации N-оксимальимида:

a — от мощности дозы (*I*) в растворе в ДМФА, концентрация мономера 0,5 моль/л; 20°; *b* — от концентрации мономера (*C*) в растворе в ДМФА, 20°, поглощенная доза 30 Mrad, мощность дозы 0,42 Mrad/час

40 Mrad, мощности дозы 0,42 Mrad/час, температуре 40° и концентрации мономера в ДМФА 1,0 моль/л $[\eta] = 0,038 \text{ дл/г}$. Как и в случае полимеров N-фенилмальимида [2], кривая зависимости приведенной вязкости от концентрации имеет аномальный ход. Это является проявлением сил ассоциации (межмолекулярного взаимодействия, по-видимому, за счет водородных связей) или характерно для полимеров, молекулы которых имеют форму стержней.

Рентгенограмма показывает, что изучаемый полимер является аморфным, однако, на ней имеются два максимума, отвечающих межплоскостным расстояниям 5,5 и 14,7 Å. Сравнение этих данных с данными, полученными Каббоном для поли-N-замещенных мальимидов [13], дает возможность заключить, что расстояние около 5 Å отвечает межплоскостному расстоянию между повторяющимися звеньями в цепи полимера, а около 15 Å — расстоянию между полимерными цепями. Эти расстояния характерны для полимальимидов, имеющих *трео*-диизотактическую конфигурацию, с учетом того, что в цикле происходит исключительно *транс*-раскрытие. В связи с этим можно предположить, что указанная структура является преимущественной для радиационного полимера N-ОМИ.

Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают высказанные ранее соображения о том, что радиационная полимеризация N-замещенных мальимидов протекает за счет раскрытия двойной углерод-углеродной связи [3]. Наличие некоторых преимущественных расположений звеньев в полимере возможно только в случае сохранения имидного цикла при полимеризации.

ИК-спектр радиационного поли-N-ОМИ отличается от спектра мономера отсутствием полосы поглощения 770 см^{-1} , что также указывает на вовлечение в полимеризацию двойной углерод-углеродной связи. Наблю-

дается значительное уменьшение интенсивности полос поглощения 1790 и 1710 см^{-1} , соответствующих корбонильной группе, что не было отмечено нами для других поли-N-замещенных малымидов. Наряду с этим появилась новая полоса поглощения в области 1600 – 1700 см^{-1} . Полоса поглощения около 1660 см^{-1} наблюдалась и в случае полималымида [14]. Авторы полагают, что ее появление связано с частичной енолизацией

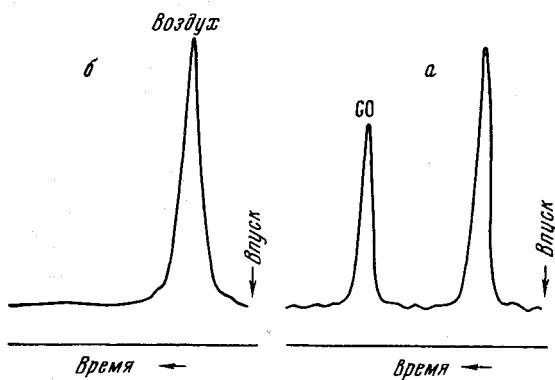
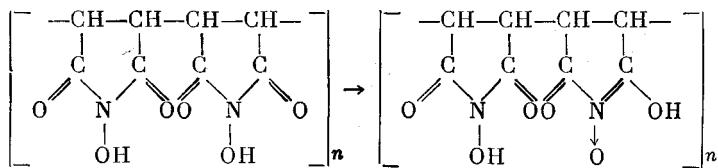


Рис. 3. Хроматограммы газообразных продуктов радиолиза при радиационной полимеризации N-ОМИ в растворе в ДМФА при 20° ; поглощенная доза 40 Мрад ; мощность дозы $0,42\text{ Мрад/час}$:
а — на колонке с тэгимом; б — на колонке с мелкопористым силикагелем

карбонильных групп и поглощением связи $\text{C}=\text{N}$, возникшей при этом.

При полимеризации N-ОМИ подобная перегруппировка, вероятно, осуществляющаяся частично, приведет к образованию цикла типа окиси пиридина:



Такое предположение подтверждается появлением в спектре полимера полосы поглощения 1240 см^{-1} , характерной для валентных колебаний связи $\text{N}=\text{O}$ в окиси пиридина [15].

Температура размягчения радиационного N-ОМИ, полученного при мощности дозы $0,42\text{ Мрад/час}$, равна 170° . Это значение существенно ниже температуры размягчения полимеров N-ароматических малымидов (300 – 330°) и немного ниже, чем у N-карбамилмалымида (225°) [5].

Температура разложения поли-N-ОМИ находится в пределах 240 – 270° .

Поли-N-ОМИ нерастворим в пиридине, анилине, диметилсульфоксида, уксусном ангидриде, ацетоне, спиртах, горячей воде, жирных и ароматических углеводородах и различных галогенсодержащих растворителях. Из органических растворителей он растворяется только в ДМФА. Кроме того, он растворяется в водном растворе щелочи, причем раствор имеет интенсивное желтое окрашивание. Очевидно, при этом происходит расщепление имидного цикла.

Были приготовлены пленочные покрытия из раствора полимера (40 Мрад ; $0,47\text{ Мрад/час}$; 20° ; $1,0\text{ моль/л}$) в ДМФА ($4,1\text{ г}$ полимера в 100 мл растворителя).

В отличие от других исследованных нами полимономалымидов, полимер N-ОМИ обладает способностью образовывать пленки с удовлетворительной адгезией к металлу.

Авторы глубоко благодарны А. Х. Брегеру и В. А. Гольдину за помощь в радиационной обработке мономера и С. К. Захарову за определение температур размягчения полимера.

Выходы

1. Изучена радиационная полимеризация N-оксималимида при 20° в растворе в диметилформамиде в зависимости от поглощенной дозы, мощности дозы и концентрации мономера.
2. Показано, что в исследованных условиях образование поли-N-оксималимида проходит по радикальному механизму за счет двойной углерод-углеродной связи имидного цикла.
3. Поли-N-оксималимид охарактеризован по температурам размягчения и разложения, растворимости в различных растворителях, характеристической вязкости, ИК-спектру и рентгеноструктурным анализом. Полимер способен образовывать пленки, имеющие удовлетворительную адгезию к металлу.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
3 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, Т. А. Сухих, А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Высокомолек. соед., 5, 628, 1963; Авт. свид. 166 832, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 23, 59.
2. В. С. Иванов, М. Мамзак, Ю. В. Медведев, Л. К. Левандо, Высокомолек. соед., 7, 193, 1965.
3. В. С. Иванов, М. Мамзак, Ю. В. Медведев, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, Сб. Радиационная химия полимеров, М., изд. «Наука», 1966, стр. 37.
4. В. С. Иванов, И. П. Коптева, Авт. свид. 170 677, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 9, 69.
5. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, В. Н. Боряз, XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии, Москва, июль 1965 г., доклад В 28.
6. В. С. Иванов, И. П. Коптева, Л. К. Левандо, Авт. свид. 164 678, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 16, 31.
7. В. С. Иванов, И. П. Бежан, Л. К. Левандо, Вестник ЛГУ, 1965, № 10, 157.
8. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, А. Е. Семенова, Цао Юн, Ж. органич. химии, 1, 1705, 1965.
9. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, Тр. Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Москва, апрель 1957 г. Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия. Изд. АН СССР, 1958, стр. 182.
10. С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский. Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.
11. Y. Goto, Y. Tabata, H. Sobue, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 67, 1276, 1964.
12. Т. Мацууда, Х. Ямакита, С. Фудзи, Нагоя когё гридзюцу сикэнсё хококу, 14, 13, 1965; РЖХим., 24C112, 1965.
13. R. C. P. Cubbon. Polymer, 6, 419, 1965.
14. G. V. Raesschen, D. Timmerman, Makromolek. Chem., 78, 112, 1964.
15. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностран. лит., 1963, стр. 436.

RADIATION POLYMERIZATION OF N-HYDROXYMALEIMIDE

V. S. Ivanov, V. K. Smirnova, Tsao Yun

Summary

N-hydroxymaleimide has been polymerized in DMFA solution at 20°C by γ -irradiation of Co⁶⁰. The effect of dose, dose rate, monomer concentration, santovar A, β -naphthylamine and CCl₄ additives on polymerization has been studied. In gaseous products formed at polymerization CO is found. The polymer is characterized on its solubility, intrinsic viscosity, softening and decomposition temperature, by X-ray and IR-methods.