

УДК 66.095.26:678.746

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-АЛЛИЛМОНОАМИДА  
МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

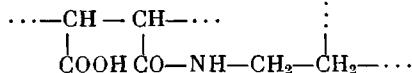
**Ф. Ф. Щербина, И. П. Фёдорова**

Как известно из литературных данных [1], малеиновый ангидрид, а также хлоргидрат и пикрат аллиламина не удалось заполимеризовать в твердой фазе под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$ . Сополимеризация малеинового ангидрида с аллиламином в растворе [2] под действием инициаторов радикального типа также не привела к получению полимерных продуктов.

Целью нашей работы было изучение радиационной твердофазной полимеризации N-аллилмоноамида малеиновой кислоты (AMK).

Твердофазную полимеризацию AMK проводили в ампулах на воздухе при комнатной температуре под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  с мощностью дозы излучения 1060 *рад/сек*, причем доза изменялась от 25 до 150 *Мрад*. Под действием  $\gamma$ -лучей светло-желтые кристаллы AMK окрашивались в голубой цвет; интенсивность окраски увеличивалась с ростом дозы излучения, а внешняя форма кристаллов сохраняла первоначальный вид даже при больших поглощенных дозах. При хранении облученного вещества голубая окраска постепенно исчезает; при нагревании исчезновение окраски значительно ускоряется.

После обработки облученных кристаллов AMK метанолом, в котором мономер хорошо растворим, оказалось, что часть вещества остается нерастворившейся. Поэтому выделение полимера проводили экстрагированием мономера метанолом. Выделенный полимер не растворяется в обычных органических растворителях, воде, растворах кислот и щелочей, а также не плавится. В ИК-спектре его отсутствуют полосы поглощения при  $910$  и  $900 \text{ см}^{-1}$ , характерные для внеплоскостных валентных колебаний винильной группы, т. е. полимер не имеет остаточной непредельности. Таким образом, нерастворимый продукт представляет собой спицкий полимер, образовавшийся в результате полимеризации мономера по двум двойным связям:



Была изучена кинетика полимеризации AMK — зависимость выхода полимера от дозы излучения (рис. 1, кривая 1). Полимеризация AMK сопровождается значительным индукционным эффектом (при дозе 25 *Мрад* выход полимера составляет лишь 0,3%), обусловленным, очевидно, медленной стадией образования зародышей новой полимерной фазы, способных к последующему относительно быстрому росту [3]. При дозе 50 *Мрад* на кривой конверсии имеется перегиб, свидетельствующий об этом ускоренном росте полимерной фазы. Однако, ускорение полимеризации является небольшим, так как при дозе 150 *Мрад* выход полимера

составляет всего 29,2% (радиационно-химический выход  $G$  равен 12,1 молекул/100 эв). Кривая конверсии представляет собой типичную кривую с ярко выраженным автокатализическим характером.

При исследовании полимеризации АМК было установлено, что она сопровождается значительным пост-эффектом. Кривая 2 (рис. 1) показывает зависимость выхода полимера от дозы излучения для образцов, которые после облучения выдерживали при 80° в течение 9,5 час. Пост-полимеризацию изучали для различных доз при одинаковой температуре и времени выдержки (рис. 1, кривая 2), а также для одной и той же поглощенной дозы при различных температурах и времени выдержки. Эти данные представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при 80° пост-полимеризация прекращается при выдерживании в течение 24 час., а при комнатной температуре пост-эффект длится до 1000 час. после чего он практически прекращается.

Продукт полимеризации, выделенный сразу после облучения образцов АМК и после пост-полимеризации их, имеет состав, одинаковый с АМК (табл. 2).

Облученные образцы АМК дают в спектре ЭПР сигнал, свидетельствующий о наличии свободных радикалов. При хранении образцов интенсивность сигнала уменьшается. Казалось бы, что это однозначно может определить радикальный характер полимеризации. Однако интенсивности сигналов в спектре ЭПР образца, выдержанного при комнатной температуре 1,5 часа и 1000 час. после облучения, отличаются лишь в два раза (рис. 2), в то время как в первом случае имеет место значительная пост-полимеризация, во втором — она уже прекращена. Это говорит о том, что сохранившиеся во втором образце радикалы не инициируют полимеризацию.

Интересно отметить, что при прерывном облучении значительно повышается выход полимера. Так, при дозе 150 Мрад, поглощенной образцом АМК с большими перерывами (время облучения с перерывами 400 час., т. е. в 10 раз превышает время, необходимое для поглощения той же дозы при непрерывном облучении), выход полимера составляет 74%, и при последующем выдерживании этого образца при 80° в течение 9,5 час. выход достигает 86%. При непрерывном же облучении с последующим выдерживанием образца при комнатной температуре (общее время 400 час.) выход полимера всего 32,6%. Увеличение выхода полимера

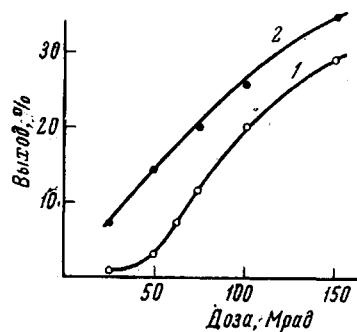


Рис. 1. Зависимость выхода полимера N-аллилмоноамида малеиновой кислоты от дозы излучения:

1 — непосредственно после облучения; 2 — после выдержки при 80° в течение 9,5 час.

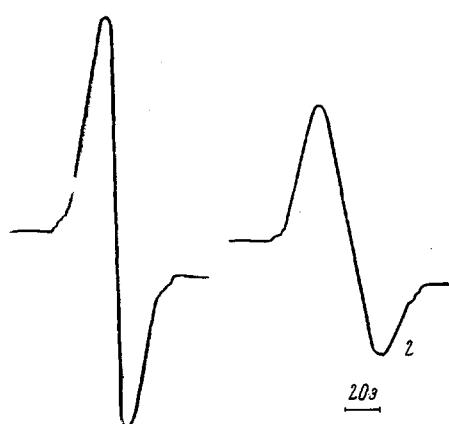


Рис. 2. Спектры ЭПР образцов N-аллилмоноамида малеиновой кислоты: после выдержки при комнатной температуре в течение 1,5 (1) и 1000 час. (2)

при прерывном облучении можно объяснить действием полимерной фазы, ускоряющей реакцию полимеризации.

Для выяснения закономерностей радиационной твердофазной полимеризации АМК была исследована полимеризация в твердой фазе ряда соединений, близких по строению к АМК: N-аллилмоноамида янтарной

кислоты,monoамида малеиновой кислоты и *bis*-аллиламмонийной соли малеиновой кислоты.

В молекуле N-аллилмоноамида янтарной кислоты (АЯК) содержится, в отличие от АМК, лишь одна двойная связь. Обнаружилось, что АЯК

полимеризуется в твердой фазе под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$ . На рис. 3 показана зависимость выхода полимера АЯК от дозы излучения. Как видно из рисунка, при полимеризации АЯК кривая конверсии сохраняет практически линейный характер на всем протяжении. В данном случае отсутствует индукционный период и не обнаружено пост-эффекта. В процессе твердофазной полимеризации сохраняется первоначальная форма кристаллов, вещество окрашивается в желтый цвет и до дозы 75  $Mrad$  не наблюдается его радиолиза (табл. 3). При полимеризации АЯК 97 %-ное превращение мономера в полимер достигается при дозе 70  $Mrad$  (радиационно-химический выход  $G$  равен 111 молекул / 100 эв).

Рис. 3. Зависимость выхода полимера N-аллилмоноамида янтарной кислоты от дозы излучения

облучении дозами 200 и 300  $Mrad$  были выделены незначительные количества (до 3 %) полимера, т. е. моноамид малеиновой кислоты в данных условиях не полимеризуется в твердой фазе. Окрашивания его кристаллов не наблюдалось.

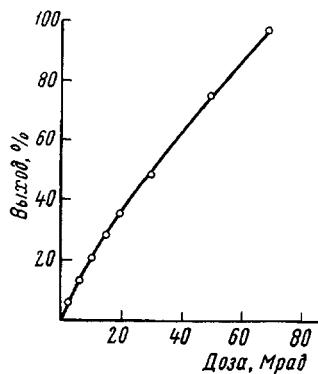


Таблица 1

Пост-полимеризация АМК в зависимости от условий опыта

(Доза излучения 150  $Mrad$ , выход полимера без пост-эффекта 29,2 %)

Температура опыта, °C	Время пост-полимеризации, часы	Выход полимера, %	Прирост выхода, %
110	9,5	46,4	17,2
110	12	46,6	17,4
80	9,5	34,8	5,6
80	24	48	18,8
80	45	48,1	18,9
18—20	700	34,26	5,6
18—20	1000	39,5	10,3
18—20	1300	39,7	10,5
18—20	1600	39,66	10,46

Таблица 2

Химический состав полимера АМК \*

Объект анализа	Найдено, %		
	C	H	N
Мономер	—	—	9,08; 8,97
Полимер	54,2; 53,8	6,40; 6,61	9,12; 8,86
Полимер после пост-полимеризации	54,3; 54,14	6,64; 6,77	8,8; 9,06

\* Вычислено для  $\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}_3$ , %: C — 54,19; H — 5,8; N — 9,03.

При твердофазной полимеризации бис-аллиламмонийной соли малеиновой кислоты при дозе 200  $M_{rad}$  происходит сплавление кристаллов в монолитный блок, окрашенный в желто-серый цвет. При обработке его спиртом или водой остается часть нерастворившегося продукта (~15%), который растворяется в щелочах со значительным выделением аллиламина. Из щелочного раствора не удалось выделить полимерных продуктов.

Таблица 3

**Содержание азота в полимере АЯК  
в зависимости от дозы излучения**

Доза, $M_{rad}$	Содержание азота %	Цвет вещества
0 (монаомер)	9,09; 9,0 (8,91) *	Светло-желтый
10	8,96; 8,71	То же
20	8,47; 8,45	Желтый
75	8,83; 9,02	То же
100	9,54; 9,8	Светло-коричневый
150	10,25; 10,57	Коричневый

\* Вычислено для  $C_7H_{11}NO_3$ .

Таким образом, все исследованные вещества, содержащие в молекулах родственные структурные элементы (двойную связь типа аллиловой или малеиновой, или обе эти связи вместе), различно вступают в реакцию твердофазной полимеризации.

**Экспериментальная часть**

АЯК получен взаимодействием аллиламина и малеинового ангидрида в бензоле [4] и перекристаллизован из бензола; светло-желтые кристаллы с т. пл. 96—97°.

Найдено, %: N 8,98; 9,19.  $C_7H_{11}NO_3$ . Вычислено, %: N 9,09.

АЯК получен взаимодействием аллиламина и янтарного ангидрида в эфире при охлаждении и перекристаллизован из ацетона; светло-желтые кристаллы с т. пл. 77—78° [5].

Найдено, %: N 9,00; 9,09.  $C_7H_{11}NO_3$ . Вычислено, %: N 8,91.

Моноамид малеиновой кислоты получен при действии аммиака на малеиновый ангидрид [6] и перекристаллизован из спирта; белые пластинки с т. пл. 172—173°.

*Бис-Аллиламмонийная соль* малеиновой кислоты получена взаимодействием малеиновой кислоты с аллиламином в эфире; белые кристаллы.

Найдено, %: N 11,90, 12,12,  $C_{10}H_{18}N_2O_4$ . Вычислено, %: N 12,17.

**Выводы**

Проведена радиационная твердофазная полимеризация N-аллилмоноамидов малеиновой и янтарной кислот.

Показано, что полимеризация N-аллилмоноамида малеиновой кислоты сопровождается значительным пост-эффектом.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
2 XI 1966

**ЛИТЕРАТУРА**

1. A. J. Restaino, R. B. Mesrobian, H. Mogawetz, D. S. Ballantine, G. F. Dienes, D. J. Metz, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2939, 1956.
2. W. D. Taylor, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., A1, 1443, 1963.
3. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
4. И. В. Смоланка, С. М. Хрипак, Л. П. Лещенко, Ж. общ. химии, 34, 3426, 1964.
5. W. R. Jones, D. B. Meyers, M. J. Martin, J. Pharmac. Sci., 50, 487, 1961.
6. A. Anschütz, Liebig's Ann. Chem., 259, 138, 1890.

**RADIATION POLYMERIZATION OF N-ALLYLMONOAMIDE  
OF MALEIC ACID IN SOLID STATE**  
*F. F. Shecherbina, I. P. Fedorova*

**Summary**

N-allylmonoamides of maleic and succinic acids are polymerized in solid state with  $Co^{60}$   $\gamma$ -rays the latter being polymerized with higher rate. At polymerization of N-allylmonoamide of maleic acid post-effect and long-living radicals are observed.