

УДК 66.095.26+678.745

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ
ДИФЕНИЛВИНИЛФОСФИНА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ ***

Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков

В предыдущем сообщении были рассмотрены закономерности радиационной полимеризации окиси дифенилванилфосфина в расплаве [1]. Настоящая работа посвящена исследованию радиационной полимеризации этого мономера в твердом состоянии. Были исследованы основные кинетические закономерности процесса — зависимость скорости полимеризации от дозы, мощности дозы, температуры и качества монокристаллов мономера. Для исследования процесса использовали рентгенографический, термографический и термомеханический методы.

Облучение твердой окиси дифенилванилфосфина (ОДФВФ) осуществляли быстрыми электронами энергии 0,8—1,0 Мэв, источником которых служил электронный ускоритель с трубкой прямого ускорения Института физической химии АН СССР **. Мощность дозы изменяли в пределах $5,6 \cdot 10^3$ — $100 \cdot 10^3$ рад/сек, температуру — в пределах от —50 до 118° (температура плавления мономера). Для облучения кристаллы ОДФВФ помещали в тонкостенные стеклянные ампулы, которые откачивали до остаточного давления порядка 10^{-5} мм и отпайивали.

Глубину превращения мономера в полимер определяли по методике, описанной ранее [1].

Средний молекулярный вес полимерных продуктов, получаемых в результате твердофазной полимеризации ОДФВФ, существенно ниже, чем полимеров, получаемых радиационной полимеризацией ОДФВФ в расплаве: приведенная вязкость полимеров, выделяемых переосаждением, не превышает 0,04—0,06; после отгонки непрореагировавшего мономера переосаждается всего лишь 12—15% полученного продукта, в то время как в случае синтеза в расплаве в тех же условиях выделяется 40—60%. В то же время ИК-спектр «твердофазного» полимера идентичен спектру полимера, полученного полимеризацией в расплаве [1], и свидетельствует о том, что в этом случае полимеризация в основном идет по винильным группам.

На рис. 1 приведена типичная кривая накопления полимера при радиационной полимеризации твердой ОДФВФ (температура облучения 35°). Рассмотрение этой кривой показывает, что полимеризация ОДФВФ в твердом состоянии протекает с самого начала процесса со стационарной скоростью и доходит до полного превращения мономера в полимерный продукт. Вместе с тем обращает на себя внимание тот факт, что скорость твердофазной полимеризации ОДФВФ очень мала по сравнению со

* 2-е сообщение из серии «Радиационная полимеризация окисей третичных фосфинов».

** Авторы выражают свою признательность П. Я. Глазунову за предоставление возможности проведения настоящей работы и помочь при ее выполнении.

скоростью полимеризации жидкого мономера; радиационный выход процесса составляет всего 0,4 молекулы на 100 эв, в то время как радиационный выход полимеризации ОДФВФ в расплаве составляет 1100 молекул на 100 эв.

Были проведены опыты по определению эффекта последействия. С этой целью облученные образцы твердого мономера выдерживали в течение нескольких недель. Глубина полимеризации при этом не изменилась, т. е. эффект последействия при твердофазной радиационной полимеризации ОДФВФ отсутствует.

На рис. 2, а приведены данные, относящиеся к влиянию мощности дозы на процесс твердофазной полимеризации ОДФВФ. Из рисунка видно, что скорость твердофазной полимеризации ОДФВФ прямо пропорциональна мощности дозы, т. е. радиационный выход от мощности дозы не зависит.

Рис. 1. Зависимость выхода полимера окиси дифенилвинилфосфина от времени.

$$P_m = 6,4 \cdot 10^4 \text{ рад/сек}, T_{обл} = 35^\circ$$

На рис. 2, б представлены результаты исследования зависимости процесса твердофазной радиационной полимеризации ОДФВФ от температуры. На этом же графике приведена температурная зависимость жидкофазной радиационной полимеризации ОДФВФ. Как видно из рисунка, скорость твердофазной полимеризации ОДФВФ очень слабо зависит от тем-

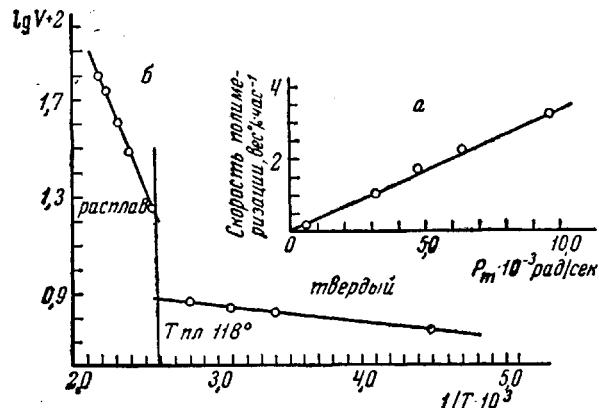


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации окиси дифенилвинилфосфина: а — от мощности дозы ($T_{обл} = 30^\circ$); б — от температуры облучения.

При полимеризации в расплаве мощность дозы составляет $2 \cdot 10^2$ рад/сек; в случае твердофазной полимеризации мощность дозы равна $6,4 \cdot 10^4$ рад/сек

пературы облучения; кажущаяся энергия активации составляет всего лишь 0,3 ккал/моль. Ускорение процесса вблизи температуры плавления отсутствует; скорость полимеризации ОДФВФ при температуре плавления отвечает скорости жидкофазной полимеризации.

С целью исследования влияния дефектности кристаллов ОДФВФ на процесс ее полимеризации были одновременно облучены крупные монокристаллы ОДФВФ, размером в несколько миллиметров, полученные в условиях медленной кристаллизации из бензольного раствора, и мелкокристал-

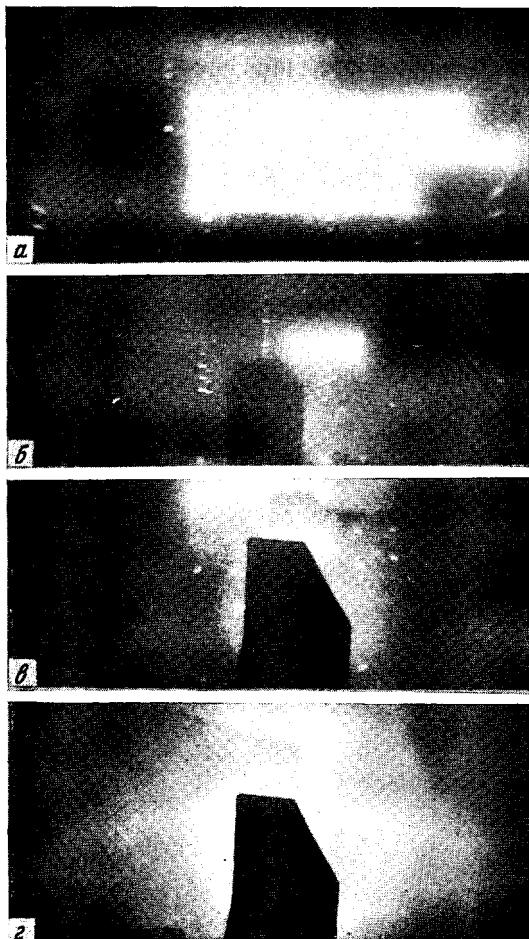


Рис. 3. Лауэграммы облученных монокристаллов окиси дифенилфосфина с различной глубиной полимеризации:

a — мономер, *b* — 21% полимера, *c* — 42% полимера, *d* — 60% полимера

лический порошок быстро осажденной ОДФВФ. Оказалось, что в обоих случаях скорость радиационной полимеризации одинакова.

Важно отметить, что даже при полном превращении мономера в полимер исходные монокристаллы ОДФВФ сохраняют свою внешнюю огранку и остаются прозрачными, хотя и окрашиваются в коричневый цвет.

Кинетические закономерности, наблюдающиеся в случае твердофазной полимеризации ОДФВФ, — линейная зависимость скорости полимеризации от мощности дозы и низкая энергия активации — отвечают обычным закономерностям радиационной полимеризации твердых мономеров [2]. Отсутствие «запределивания» процесса сближает случай твердофазной полимеризации ОДФВФ с полимеризацией мономеров типа акриламида. Вместе с тем приведенные экспериментальные данные показывают, что полимеризация твердой ОДФВФ имеет ряд особенностей, показывающих существенные различия этих двух случаев твердофазной полимеризации. К этим особенностям твердофазной полимеризации ОДФВФ относятся: отсутствие в случае полимеризации ОДФВФ эффекта последействия, независимость скорости полимеризации от дефектности кристаллов, сохранение прозрачности исходных монокристаллов вплоть до полного превращения мономера в полимер.

Таким образом, полимеризация ОДФВФ составляет особый, не наблюдавшийся ранее случай радиационной твердофазной полимеризации.

Естественно предположить, что, в отличие от гетерофазной полимеризации акриламида, радиационная полимеризация твердой ОДФВФ протекает в гомогенной системе с образованием непрерывного ряда твердых растворов мономер — полимер. Для проверки этого предположения были проведены дальнейшие исследования процесса рентгенографическим и термографическим методами.

На рис. 3 представлены рентгенограммы (лауэграммы) облученных монокристаллов ОДФВФ с различной глубиной полимеризации. Как видно из приведенных рентгенограмм, монокристалл мономера по мере увеличения содержания в нем полимерной фракции разрушается: пятна на рентгенограмме становятся размытыми, их число сокращается, а при содержании в монокристалле 60% полимера рефлексы вовсе исчезают и рентгенограмма характеризует полностью аморфное состояние вещества (следует напомнить, что внешняя огранка и прозрачность монокристалла при этом полностью сохраняются). Такое изменение структуры монокристалла мономера при его превращении в полимер подтверждает предположение об образовании в процессе полимеризации твердого раствора полимера в мономере. По мере роста полимерных цепей кристаллическая решетка мономера разрушается и при некотором «критическом» содержании полимера твердый

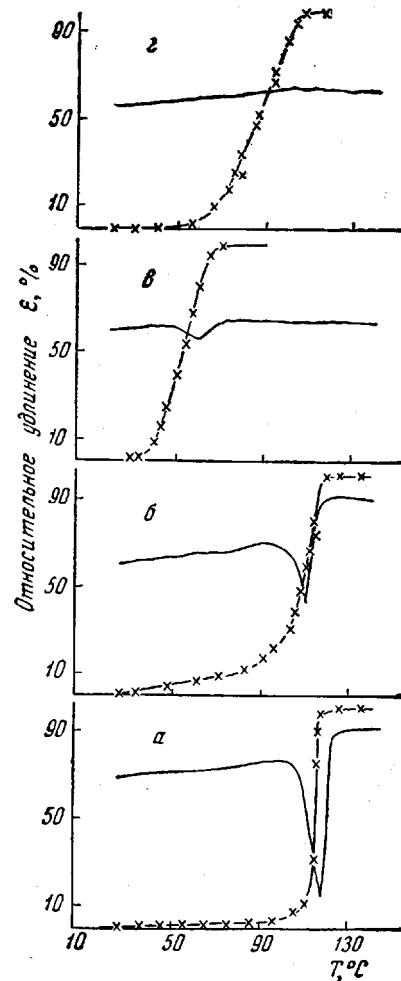


Рис. 4. Термографические и термомеханические кривые облученных монокристаллов оксида дифенилвинилфосфина с различным содержанием полимера:

α — мономер, *β* — 20% полимера, *γ* — 60% полимера, *δ* — 100% полимера

раствор мономер — полимер становится аморфным. В случае же твердофазной полимеризации акриламида, при которой полимер образуется в виде самостоятельной фазы, кристаллическая решетка твердого мономера сохраняется вплоть до весьма высоких степеней превращения (до 90% и выше).

На рис. 4 приведены результаты термографического исследования. Снятие дифференциальных термограмм проводилось одновременно со снятием термомеханических кривых на приборе ТМП-2 [4]. Приведенные данные показывают, что при плавлении облученного мономера имеет место эндотермический тепловой эффект, который быстро уменьшается по мере увеличения дозы; при содержании 60% полимера он очень мал, а при содержании 100% полимера вообще отсутствует. Следует отметить, что повторное снятие термограмм предварительно расплавленных образцов дает те же результаты.

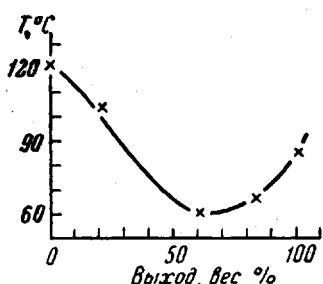


Рис. 5. Зависимость температуры плавления облученных кристаллов оксида дифенилвинилфосфина от глубины полимеризации
Повторное снятие термомеханических кривых, определяемых как по термографической, так и по термомеханической кривым, по мере увеличения степени превращения понижается, но при достижении полного превращения мономера в полимер вновь возрастает (см. рис. 5). Минимум на этой кривой связан, по-видимому, с образованием твердых растворов. Более точное определение теплот плавления облученных монокристаллов ОДФВФ было выполнено при помощи дифференциального микрокалориметра с диатермическими оболочками * [5]. Полученные результаты приведены ниже.

1. Степень полимеризации, вес. %	0	20	42
2. Теплота плавления монокристалла, кал/г	42,3	21,4	10,4
3. Теплота плавления в расчете на чистый мономер, кал/г	42,3	26,8	17,9

В п. 2 приведены величины теплот плавления, полученные непосредственно в результате эксперимента и отнесенные к одному грамму облученного монокристалла, а в п. 3 даны величины теплоты плавления, отнесенные к одному грамму мономера, оставшегося в монокристалле непреагировавшим. Как видно из этих данных, теплота плавления падает быстрее, чем полимеризуется мономер. Таким образом, данные термографического исследования также приводят к заключению, что процесс полимеризации твердой ОДФВФ носит гомогенный характер и сопровождается образованием твердых растворов. Повторное определение теплот плавления облученных образцов ОДФВФ дает те же величины. Из этих результатов и из приведенных выше данных термографического исследования можно сделать вывод о том, что радиационная полимеризация твердой ОДФВФ идет непосредственно в процессе облучения [6]. Для окончательного выяснения механизма твердофазной радиационной полимеризации необходимы дополнительные исследования, в частности кристаллической структуры мономера ОДФВФ и других близких ей мономеров и влияния этой структуры на процесс твердофазной полимеризации.

* Авторы приносят свою благодарность И. Ф. Манучаровой за выполненные измерения.

Выводы

Радиационная полимеризация окиси дифенилвинилфосфина в твердом состоянии по своему характеру представляет новый случай твердофазной полимеризации. Процесс идет до полного превращения мономера в полимер в гомогенной среде с образованием твердых растворов при сохранении внешней огранки и прозрачности исходных монокристаллов.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Ю. М. Поликаров, Т. Я. Медведь, М. И. Кабачник, Высокомолек. соед., 7, 33, 1965.
2. Д. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд. ин. лит., 1962, стр. 364; М. Магат, J. Polymer Sci., 3, 449, 1962; И. М. Баркалов, Диссертация, 1963.
3. G. Adler, J. Chem. Phys., 31, 848, 1959; G. Adler, W. Reams, J. Chem. Phys., 32, 1698, 1960.
4. Е. В. Машинцев, Б. И. Шаров, Б. Л. Цетлин, В. В. Кочкин, Г. Л. Слонимский, Приборы для исследования физико-механических свойств и структуры материалов, вып. 7, ГосИНТИ, М., 1962, стр. 11.
5. Тр. Всес. н.-и. ин-та строительной керамики, 1953, вып. 8, стр. 143.
6. М. Мага, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 107.

RADIATION POLYMERIZATION OF DIPHENYLVINYLPHOSPHINE IN THE SOLID STATE

Yu. G. Chikitshev, B. L. Tsetlin, S. R. Rafikov

Summary

The radiation polymerization of diphenylphosphine oxide in the solid state is a fundamentally new type of solid phase polymerization. The process proceeds in a homogeneous medium until complete conversion of the monomer into a polymer with the formation of solid solutions, the outer facets and transparency of the original monocrystals being retained.