

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1968

УДК 66.095.26:678.744

### РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ МАЛЬИМИДНЫЙ МОНОМЕР — ФЛУОРЕН

*В. С. Иванов, Л. А. Петрухно, С. П. Кожевников*

Одной из проблем твердофазной полимеризации является выяснение роли кристаллической решетки в способности мономера к полимеризации. Изучение процесса полимеризации бинарных систем мономер — неизоморфный компонент дает информацию о роли структурных дефектов в полимеризации кристаллических мономеров. При введении в мономер неизоморфной добавки увеличивается число структурных дефектов, образующих поверхности раздела между кристаллами. К настоящему времени исследован относительно небольшой круг подобных бинарных систем [1—5], где только один компонент способен полимеризоваться. Гораздо подробнее изучены бинарные системы, где полимеризуются оба компонента [6]. Для ряда бинарных систем [2—6] мономер — неизоморфный компонент был показана связь между фазовой диаграммой, характеризующей физическое состояние системы, и полимеризуемостью мономера. Определенный интерес представляет радиационная полимеризация гетерогенных систем, когда твердая фаза состоит исключительно из мономера, а жидкая — из смеси мономера и добавки.

Цель настоящей работы — исследование процесса полимеризации систем мономер — неполимеризующаяся добавка. Данная работа является продолжением исследований радиационной полимеризации имидов малеиновой кислоты [6, 7]. Флуорен был избран в качестве неполимеризующейся добавки. Таким образом, изучению подвергались системы: N-фенилмальимид — флуорен и мальимид — флуорен при разных значениях параметров (температура и концентрация).

#### Экспериментальная часть

N-Фенилмальимид (N-ФМИ) производства Харьковского завода химреактивов перекристаллизовывали из сухого бензола до т. пл. 89°.

Мальимид (МИ) был синтезирован из N-карбамилмальимида [8, 9], т. пл. 93,5° (после возгонки).

Флуорен (Ф) марки ч.д.а. был перекристаллизован из этилового спирта, т. пл. 114,5°.

Радиационную обработку исходных систем проводили γ-излучением Co<sup>60</sup> на установке для радиационно-химических исследований К-60 000 [10] в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона. Непрореагировавший мономер и неполимеризующийся компонент отмывали от полимера бензолом в случае поли-N-фенилмальимида и метанолом в случае полимальимида.

Для определения типа диаграмм плавкости был применен контактнополитермический метод [11, 12], который основан на исследовании под микроскопом тонкой кристаллической пленки переменного состава (контактного препарата) в температурном поле. Для изготовления контактных препаратов на предметное стекло помещали небольшое количество мономера и флуорена и нагревали до расплавления обоих веществ. Расплавы в результате конвекционной диффузии образовывали зону контакта, где концентрации исходных веществ изменяются в противоположных направлениях от 0 до 100%. Далее закристаллизовавшийся препарат помещали на столик поляризационного микроскопа и нагревали (никромовая проволока) так, чтобы перпендикулярно зоне контакта возникал градиент температур. Диаграммы плавкости определяли с помощью микротермического метода [13] с использованием поляризационного микроскопа МП-3 и нагревательного столика типа Коффлера.

Для рентгенофазового анализа двухкомпонентных систем по методу Дебая — Шеррера готовили механические смеси различного состава, которые далее помещали в молибденовые трубы (диаметром 15 мм), расплавляли и подвергали медленному охлаждению. Закристаллизовавшиеся смеси растирали в агатовой ступке. Рентгенограммы подготовленных таким образом образцов снимали на дифрактометре УРС-50-ИМ на медном фильтрованном излучении. Съемку проводили в угловом интервале  $2\theta = 6-40^\circ$  при комнатной температуре.

Целью рентгенофазового анализа было уточнение растворимости компонентов в твердой фазе, поскольку в рентгенограммах твердых растворов, являющихся однофазными системами переменного состава, нельзя обнаружить дифракционные максимумы, характерные для каждого компонента в чистом виде.

ИК-спектры мальтимида и его полимера снимали на спектрометре ИКС-14 в областях 700—2000 и 2700—4000  $\text{см}^{-1}$  в тонком слое (10 мг вещества на 2 капли вазелинового масла).

### Результаты и их обсуждение

Предварительное установление типа диаграммы плавкости в результате использования контактно-политермического метода позволило исключить возможность ошибок, возникающих при построении диаграммы состояния по данным температур плавления. При помещении контактного препарата в температурное поле границы твердых фаз сначала смещаются очень быстро, затем их смещение приостанавливается.

Данные визуального наблюдения и фотографии, полученные в момент приостановки движения границ, говорят о качественном соответствии границ фаз на контактном препарате с ходом кривых ликвидуса и солидуса на диаграммах плавкости. Изучение систем контактно-политермическим методом позволило сделать заключение, что диаграммы плавкости исследуемых систем относятся к типу эвтектических, т. е. оба компонента в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твердом практически нерасторимы друг в друге.

Диаграммы состояния систем N-ФМИ — Ф и МИ — Ф, полученные микротермическим методом, показаны на рис. 1, а и б. В системе N-ФМИ — Ф эвтектика содержит 63 мол. % N-ФМИ, т. пл.  $71^\circ$ . В системе МИ — Ф эвтектика содержит 82 мол. % МИ, т. пл.  $84,5^\circ$ .

Отсутствие взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии для систем: N-ФМИ — Ф и МИ — Ф однозначно подтверждается при рассмотрении рентгенограмм чистых веществ и образцов смесей различного состава. Данные рентгено-дифракционных измерений представлены на рис. 2, а и б. В рентгенограммах образцов, содержащих N-ФМИ и Ф, а также МИ и Ф дифракционные максимумы, характерные для Ф, появляются уже при наличии 5 вес. % Ф. По мере увеличения содержания Ф в образцах, относительная интенсивность дифракционных максимумов увеличивается. Поскольку рентгеновская картина гетерогенного по составу образца есть сумма рентгенограмм всех фаз, содержащихся в образце, то появление характеристических дифракционных полос Ф в рентгенограммах образцов мономер — Ф указывает на наличие двух фаз. Следовательно, исследуемые двухкомпонентные системы в твердом состоянии образуют двухфазную систему, т. е. не обладают взаимной растворимостью. В связи с тем, что в отдельных деталях рентгенограммы мономеров и Ф совпадают (рис. 2, а и б), были выбраны реперные линии, характерные только для Ф.

Для выяснения влияния Ф на инициированную  $\gamma$ -излучением полимеризацию N-ФМИ и МИ исследовали системы при различных значениях температуры и концентрации (см. таблицу): а) в жидкой фазе, т. е. выше линии ликвидуса при  $95$  и  $100^\circ$  до эвтектического состава для систем N-ФМИ — Ф и МИ — Ф, соответственно; б) в гетерогенных системах, т. е. между линиями ликвидуса и солидуса, при  $82$  и  $88^\circ$  до эвтектического состава для систем N-ФМИ — Ф и МИ — Ф, соответственно; в) в твердой фазе, т. е. ниже линии солидуса, при  $65$  и  $80^\circ$  до эвтектического состава для систем N-ФМИ — Ф и МИ — Ф, соответственно.

При проведении полимеризации при различных значениях параметров температуры и концентрации были выбраны поглощенные дозы, обеспечивающие подходящую скорость полимеризации.

В жидкой фазе наблюдали замедление скорости полимеризации как N-ФМИ, так и МИ с увеличением содержания  $\Phi$  в исходной системе (рис. 3, а и б). Поскольку в жидкой фазе процесс полимеризации имеет радикальный характер, как для N-ФМИ [14], так и для МИ [15], то

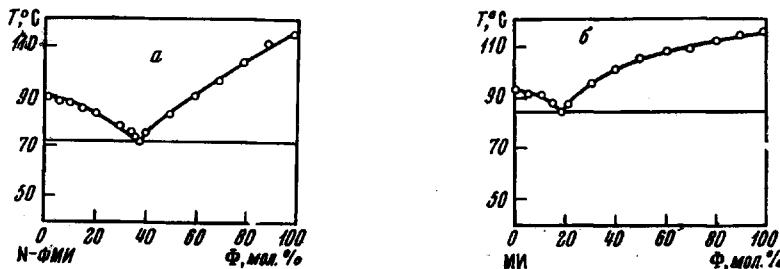


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной системы: а — N-ФМИ —  $\Phi$ ; б — МИ —  $\Phi$

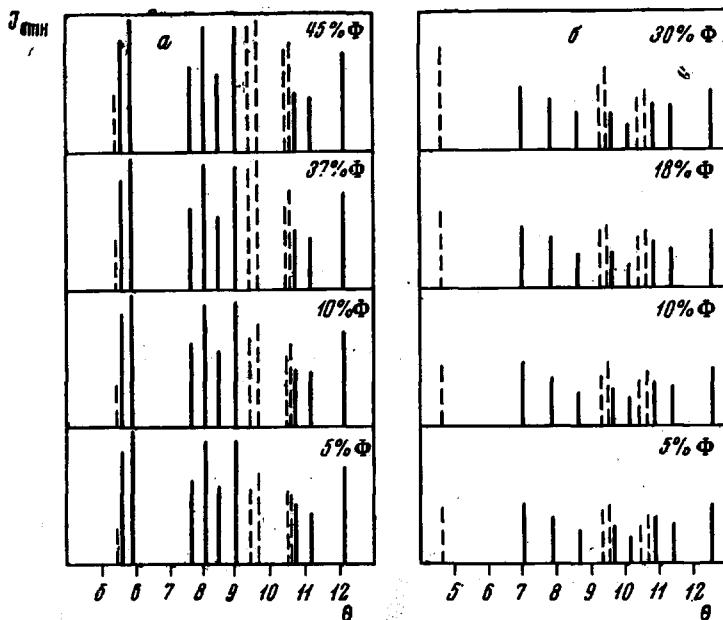


Рис. 2. Дифракция рентгеновских лучей для системы:  
а — N-ФМИ —  $\Phi$ ; б — МИ —  $\Phi$ ; сплошные линии — дифракционные максимумы N-ФМИ (а) и МИ (б); пунктирные — дифракционные максимумы  $\Phi$

это замедление процесса можно объяснить ингибирующим действием  $\Phi$ . Наряду с уменьшением скорости полимеризации при возрастании содержания  $\Phi$ , обнаружено также уменьшение характеристической вязкости. Это явление можно рассматривать как следствие актов передачи через  $\Phi$  или обрыва цепи на  $\Phi$ , проявляющихся в укорочении длины макромолекул. Уменьшение значений  $G$  (радиационно-химический выход) с увеличением содержания в системе  $\Phi$  связано с процессом ингибиования (см. таблицу).

В гетерогенной системе, когда осуществляется равновесие между жидкой и твердой фазами (область между линиями ликвидуса и солидуса), общая скорость полимеризации определяется суммарным вкладом процессов в жидкой и твердой фазах. В твердой фазе находится только мономер,

**Влияние флуорена на радиационную полимеризацию N-фенилмальимида и мальимида в различных физических состояниях**  
 (Мощность дозы 1,5 Мрад/час)

T, °C	Поглощенная доза, Мрад	Содержание Ф в исходной смеси, вес. %	G полимера, молекул/100 эз	[η] *, д.д./2	T, °C	Поглощенная доза, Мрад	Содержание Ф в исходной смеси, вес. %	G полимера, молекул/100 эз	[η] *, д.д./2
<b>Система N-ФМИ — Ф</b>					<b>Система МИ — Ф</b>				
95	3	0	1250	1,68	100	3	0	2230	0,88
95	3	5	990	—	100	3	5	460	0,41
95	3	10	950	0,29	100	3	10	420	0,29
95	3	25	870	0,14	100	3	18	400	—
82	3	0	130	0,71	100	3	30	300	0,17
82	3	5	990	0,24	88	6	0	1090	0,90
82	3	10	1140	0,18	88	6	5	530	—
65	3	0	240	1,18	88	6	10	500	0,34
65	6	5	350	—	88	6	18	420	0,15
65	6	10	350	0,76	80	5	0	1060	0,85
65	6	37	400	0,58	80	5	5	420	—
					80	5	10	400	0,24
					80	5	18	370	0,17
					80	5	30	260	—

\* При 20° в диметилформамиде.

в жидкой — Ф и часть мономера. Для N-ФМИ при 82° и 10 мол. % Ф была определена скорость полимеризации в твердой и жидкой фазах в отдельности. Как следует из диаграммы плавкости (рис. 1, а) при общем содержании Ф, равном 10 мол. %, 82° существует расплав, в котором содержится 78 мол. % N-ФМИ и 22 мол. % Ф и твердая фаза, содержащая только мономер. Скорость твердофазной полимеризации чистого N-ФМИ при 82° составляет 3,3%/час. Скорость жидкофазной полимеризации

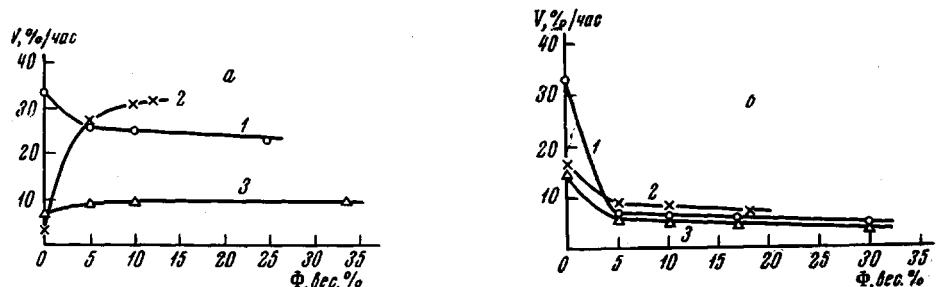


Рис. 3. Влияние содержания Ф на скорость полимеризации: (мощность дозы 1,5 Мрад/час):  
 а — N-ФМИ: 1 — 95°, поглощенная доза 3 Мрад; 2 — 82°, поглощенная доза 3 Мрад; 3 — 65°, поглощенная доза 6 Мрад; б — МИ: 1 — 100°, поглощенная доза 3 Мрад; 2 — 88°, поглощенная доза 6 Мрад; 3 — 80°, поглощенная доза 5 Мрад

N-ФМИ в присутствии 22 мол. % Ф при этой же температуре равна 26,8%/час. Таким образом, общая скорость полимеризации в гетерогенной системе определяется скоростью полимеризации в жидкой фазе. А так как осталось количество жидкой фазы возрастает с увеличением содержания Ф в системе, вплоть до эвтектического состава, то увеличение скорости полимеризации N-ФМИ и соответственно G (см. таблицу) с увеличением содержания Ф в образцах Ф связано с увеличением относительного количества жидкой фазы (рис. 3, а). Замедление полимеризации и соответственно уменьшение значений G (см. таблицу) в случае МИ с увеличением содержания Ф, по-видимому, обусловлено тем, что жидкофазная полимериза-

ция МИ ингибируется  $\Phi$  в более значительной степени и это сказывается на общей скорости процесса (рис. 3, б). Действительно, как следует из таблицы, при жидкофазной полимеризации добавка 5 вес.%  $\Phi$  и МИ снижает  $G$  с 2230 до 460, в то время как для N-ФМИ только с 1250 до 990.

В твердой фазе скорость полимеризации и  $G$  в присутствии  $\Phi$  увеличиваются для N-ФМИ и уменьшаются для МИ по сравнению со скоростью полимеризации для чистого мономера (см. таблицу, рис. 3, а и б). При кристаллизации двухкомпонентных систем (все образцы готовили кристаллизацией расплава смеси) образуется эвтектическая смесь мономера с  $\Phi$  и отдельные большие кристаллы мономера. По мере увеличения концентрации  $\Phi$  вплоть до эвтектического состава увеличивается содержание эвтектической смеси по сравнению с отдельными кристаллами мономера и тем самым увеличивается гетерогенная поверхность раздела между кристаллами. Изменение скорости твердофазной полимеризации N-ФМИ и МИ при введении несокристаллизующейся и неполимеризующейся добавки ( $\Phi$ ) можно объяснить с точки зрения теоретических представлений о влиянии структурных дефектов на полимеризационный процесс. Каргин и Кабанов [16] считают, что образование и концентрирование частиц, инициирующих полимеризацию в твердой фазе (радикалов или ионов), происходит на поверхностях раздела между соседними кристаллами и по линиям дислокаций, которые являются ловушками для электронов, а не в идеальных областях кристаллической решетки. Эвтектическая смесь имеет наибольшую гетерогенную поверхность соприкосновения кристаллов, а увеличение числа структурных дефектов благодаря введению несокристаллизующейся добавки приводит к изменению скорости полимеризации.

Роль структурных дефектов двойственна — увеличение числа дефектов влечет за собой не только увеличение скорости реакции инициирования в процессе твердофазной полимеризации кристаллических N-ФМИ и МИ, но и возрастание числа встреч растущих цепей с дефектами, в результате которых временно или навсегда прекращается рост цепей. Это приводит к замедлению полимеризации. Суммарный эффект определяется относительной ролью факторов ускорения и торможения. N-ФМИ и МИ полимеризуются по разным кинетическим законам: если для N-ФМИ кинетическая кривая имеет *S*-образный вид, что указывает на автокатализический ход полимеризации [14], то для МИ кинетическая кривая имеет линейный характер [15]. Суммарный эффект, связанный с влиянием дефектов на скорость полимеризации этих мономеров, тоже разный: в случае N-ФМИ доминирует фактор ускорения, в случае МИ — фактор торможения.

Относительная роль дефектов в реакции полимеризации зависит от их типа, а главное от кристаллической решетки мономера и образующихся в ней макромолекул. N-ФМИ относится к группе мономеров, для которых увеличение числа дефектов влечет ускорение полимеризации. Это явление связано со спецификой возникновения и роста зародышей полимерной фазы, которые оказываются некогерентны с кристаллами исходных мономеров [16]. Наоборот, при полимеризации МИ эффект торможения оказывается тем сильнее, чем больше структурных дефектов в мономерных кристаллах.

Уменьшение значений характеристической вязкости с увеличением содержания  $\Phi$  при твердофазной полимеризации нельзя связывать только с передачей и обрывом цепи на  $\Phi$ . По-видимому, структурные дефекты также оказывают влияние на длину макромолекул.

Для ряда полиимидов, в том числе и для N-ФМИ было ранее отмечено, что процесс полимеризации протекает по двойной углерод-углеродной связи при сохранении имидного цикла [7, 14, 17]. Сравнение ИК-спектров МИ и радиационного полимальимида показывает исчезновение в спектре полимера полос поглощения 3096 и 1590  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на раскрытие C=C-связи в имидном цикле в процессе полимеризации. Сохранение в ИК-спектре полимальимида полос поглощения, характерных для C=O (1763, 1712, 1696  $\text{cm}^{-1}$ ) и C—N—C (1375  $\text{cm}^{-1}$ ) [18, 19] связей имидного

цикла, указывает на то, что процесс полимеризации протекает без раскрытия цикла.

Авторы глубоко благодарны И. И. Кожиной, под руководством которой был выполнен рентгенофазовый анализ, Л. В. Синкевич — за ознакомление с методикой контактно-политермического метода и большую помощь в работе, а также В. А. Гольдину за помощь в радиационной обработке мономерных систем.

### Выводы

1. На основании данных, полученных микротермическим методом, построены диаграммы плавкости для систем N-фенилмальимид — флуорен и мальимид — флуорен. Показано, что обе системы относятся к системам эвтектического типа. Практическое отсутствие твердых растворов подтверждается рентгенофазовым анализом.

2. Изучена радиационная полимеризация данных бинарных систем при разных значениях параметров (температура и концентрация): в расплаве, в жидкко-твердом и твердом состояниях.

3. Выявлено ингибирующее действие флуорена на жидкофазную полимеризацию обоих мономеров.

4. Обнаружено сенсибилизирующее действие флуорена на полимеризацию N-фенилмальимида и ингибирующее на полимеризацию мальимида в твердой фазе, что объясняется различным влиянием структурных дефектов на полимеризацию кристаллических мономеров.

5. В системе твердый мономер — расплав скорость полимеризации определяется скоростью полимеризации в жидкой фазе.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
7 XII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Fadner, H. Morawetz, J. Polymer Sci., 45, 475, 1960.
2. Gy. Hardy, J. Varga, F. Cser, Magyar Kem. folyóirat, 71, 535, 1965.
3. Gy. Hardy, J. Varga, K. Nyitrai, E. Varga, Proceed. Second Tihany Symposium Radiation Chemistry, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1966, p. 539.
4. L. Kiss, S. Polgar, M. Grill, B. Barkasz, Proceed. Second Tihany Symposium Radiation Chemistry, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1966, p. 621.
5. I. Kaetsu, K. Hayashi, S. Okamura, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1101, 1967.
6. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, изд-во «Химия», 1967, стр. 43, 186.
7. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, В. Н. Боряз, XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии, Москва, 12—18 июля 1965 г., Доклад В 28.
8. R. O. Tawney, R. H. Snyder, C. E. Bryan, R. P. Conger, F. S. Dovell, R. J. Kelly, C. H. Stiteler, J. Organ. Chem., 25, 56, 1960.
9. G. Van Paesschen, D. Timmerman, Makromolek. Chem., 78, 112, 1964.
10. А. Х. Брегер, Б. И. Вайнштейн, Н. П. Сыркус, В. А. Гольдин, Л. А. Чепель, Основы радиационно-химического аппаростроения, Атомиздат, 1967, стр. 83.
11. С. П. Кожевников, Вестн. ЛГУ, 1959, № 10, 111.
12. С. П. Кожевников, Диссертация, 1963.
13. L. Kofler, A. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Universitätsverlag Innsbruck, 1948.
14. В. С. Иванов, М. Мамзак, Ю. В. Медведев, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 37.
15. T. Kagiga, M. Izu, S. Kawai, K. Fukui, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1415, 1967.
16. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
17. В. К. Смирнова, И. И. Мигунова, В. С. Иванов, М. М. Погорелова, Высокомолек. соед., Б9, 815, 1967.
18. R. H. Wiley, S. C. Slavemaker, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1385, 1958.
19. T. Uno, K. Machida, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 276, 1962.

RADIATION POLYMERIZATION  
IN BINARY SYSTEM MALEIMID MONOMER — FLUORENE  
V. S. Ivanov, L. A. Petrukhno, S. P. Kozhevnikov  
Summary

Binary systems N-phenylmaleimide — fluorene and maleimide — fluorene are characterized with simple eutectics and absence of solid solutions. Increase of fluorene content up to eutectic composition brings increase of interphase area and number of defects. Rate of radiation solid state polymerization of N-phenylmaleimide is increased with fluorene content. For maleimide inhibition with fluorene is observed. The different effects are accounted for different role of structure of defects at polymerization of both monomers. Rates of imides polymerization when the monomers are present both in melt and in solid phase are determined mainly by rate of liquid phase polymerization.