

УДК 541.64:547.398.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТВЕРДОГО Н-ФЕНИЛМАЛЬМИДА
С ПОМОЩЬЮ ДИАТЕРМИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА**

***И. И. Мигунова, А. М. Каплан, А. И. Михайлов,
В. С. Иванов, И. М. Баркалов***

Ранее были исследованы кинетические характеристики радиационной твердофазной полимеризации ряда имидов малеиновой кислоты [1, 2].

Цель данной работы — исследование кинетических характеристик процесса пост-полимеризации твердого N-фенилмальимида (ФМИ) с помощью диатермического калориметра [3—5].

Экспериментальная часть

ФМИ, перекристаллизованный из сухого бензола, имел т. пл. 89—90°.

Для калориметрических исследований использовали диатермический калориметр, описанный в [3]. Незначительные конструктивные изменения (увеличение мощности нагревателя, улучшение теплоизоляции и др.) позволили расширить температурный диапазон измерений до 370° К.

Облучение образцов ФМИ проводили в калориметрических кюветах γ -лучами Co^{60} , мощностью дозы 4,5 $\text{Mrad}/\text{час}$ при 77° К. Облученную кювету с мономером переносили в калориметр при 77° К и снимали калориметрическую кривую размораживания при равномерном разогреве. После размораживания кювету вскрывали, и выход полимера определяли гравиметрически.

Результаты и их обсуждение

Калориметрический анализ твердого ФМИ показал, что в температурном интервале 100—360° К не наблюдается каких-либо фазовых превращений, связанных с поглощением (выделением) тепла (рис. 1, кривая 1); теплота плавления ФМИ $4,3 \pm 0,2 \text{ ккал}/\text{моль}$.

При размораживании образцов ФМИ, облученных при 77° К, калориметр регистрирует тепловыделение, связанное с пост-полимеризацией. Несмотря на то, что общий характер зависимости скорости пост-полимеризации ФМИ от температуры весьма необычен (наблюдаются два максимума B и B' и один минимум A' на кривой тепловыделения 2 рис. 1), температурная зависимость скорости полимеризации ФМИ в двух интервалах температур (290—300 и 320—330° К) достаточно хорошо спрямляется в координатах $\lg W \sim 1/T$. Построенные в этих координатах кривые тепловыделения образцов ФМИ, облученных при 77° К разными дозами, дают два семейства практически параллельных друг другу прямых, наклон которых отвечает энергии активации $E = 38 \pm 6 \text{ ккал}/\text{моль}$ (рис. 2). Столь высокое значение энергии активации полимеризации свидетельствует, по-видимому, в пользу того, что в твердом ФМИ лимитирующей стадией акта присоединения к растущей полимерной цепи ФМИ очередного мономерного звена является сближение активного центра с мономером, реализуемое путем трансляционного перемещения их друг относительно друга.

Необычный характер наблюдаемой температурной зависимости скорости пост-полимеризации твердого ФМИ в принципе может быть объяснен одной из следующих причин.

1. Имеют место какие-либо локальные перегревы частей исследуемых образцов при нарушении теплового баланса между количеством тепла, выделяемым при полимеризации и отводимым от образца. Сразу же отметим,

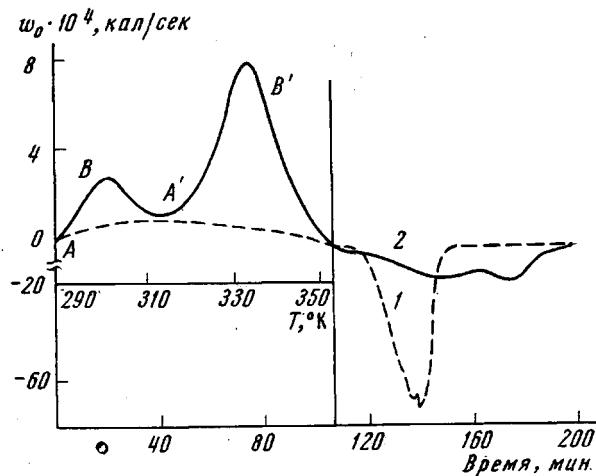


Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания ФМИ необлученного (1) и облученного γ -лучами при 77°K дозой $62,5 \text{ Мрад}$ (2); мощность дозы $4,5 \text{ Мрад/час}$, навеска $3,1 \text{ г}$, скорость размораживания $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ град/сек}$; т. пл. 363°K

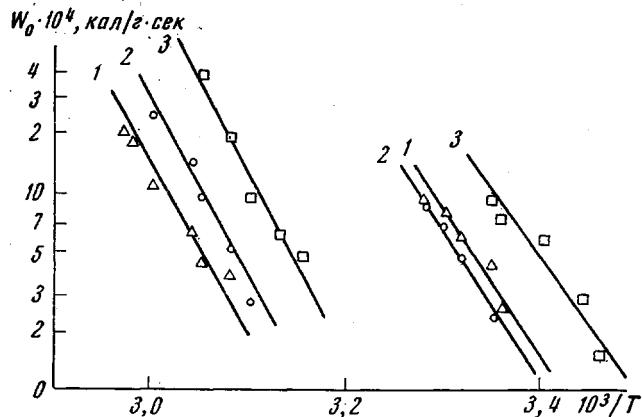


Рис. 2. Температурная зависимость скорости тепловыделения W_0 при пост-полимеризации ФМИ, полученная из калориметрических кривых размораживания ФМИ, облученного при 77°K дозами $31,5$ (1), $62,5$ (2) и 100 Мрад (3)

что эту причину следует отвергнуть, поскольку характер температурной зависимости пост-полимеризации ФМИ оставался одним и тем же при использовании образцов ФМИ, отличающихся друг от друга по массе и толщине более чем на порядок.

2. Пост-полимеризацию твердого γ -облученного ФМИ ведут два типа активных центров (ионы и радикалы), эффективность которых различна в разных температурных интервалах.

3. Пост-полимеризацию ФМИ ведет один тип активных центров, но концентрация центров при повышении температуры исследуемых образцов падает, причем в интервале температур 300–320° К быстрее, чем при более низких и более высоких температурах.

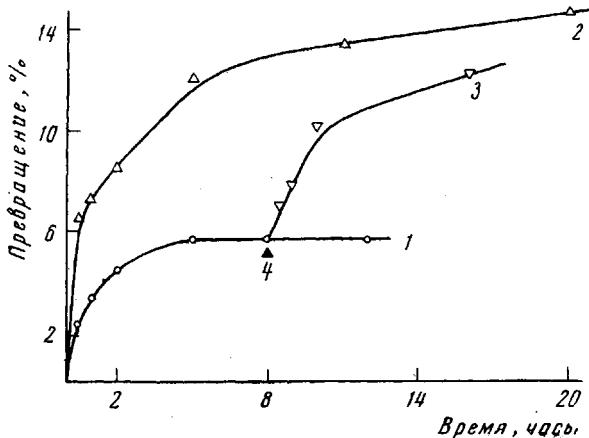


Рис. 3. Кинетика пост-полимеризации ФМИ (предварительное облучение при 77° К дозой 50 Мрад) при 301 (1), 331° К (2); образцы после 8 час. выдерживания при 301° К перенесены в термостат с температурой 331° К (3); образец перед помещением в термостат ($T = 301^{\circ}$ К) отбелен при 77° К видимым и УФ-светом (4)

Для выяснения природы активных центров пост-полимеризации ФМИ были проведены эксперименты по оптическому отбелению мономера, приводящему, как известно, к гибели ионов и подавлению ионной твердофазной пост-полимеризации [4]. Отбеливание при 77° К γ -облученных образцов ФМИ видимым и УФ-светом лампы ДКСШ в течение 3 час. не приводило к изменению характера последующей пост-полимеризации твердого ФМИ по сравнению с неотбеленными образцами. Сохранялись как вид калориметрической кривой тепловыделения при размораживании ФМИ, так и величина предельного выхода пост-полимеризации ФМИ в изотермических условиях, например при температуре 301° К (рис. 3). Следовательно, активными центрами пост-полимеризации твердого ФМИ следует считать радикалы.

В пользу радикальной природы активных центров пост-полимеризации ФМИ свидетельствует также характер зависимости концентрации активных центров полимеризации или пропорциональной ей величины начальной скорости пост-полимеризации $W = k_p(T_0) \cdot [A(D_0 T_0)] \cdot [M_0]$ от дозы облучения D при какой-либо фиксированной температуре T_0 (рис. 4). Кривые 1 и 2 на рис. 4 несколько отличаются друг от друга, показывая, что концентрация активных центров пост-полимеризации твердого ФМИ зависит при указанных температурах не только от D , но и от температуры T_0 . Однако, что самое существенное, обе эти кривые указывают на отсутствие насыщения концентрации актив-

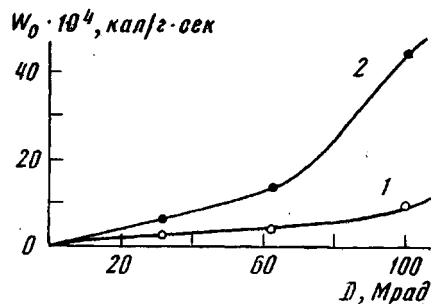


Рис. 4. Зависимость начальной скорости тепловыделения ФМИ при 295 (1) и 328° К (2) от дозы предварительного облучения

ных центров при γ -облучении вплоть до доз $\sim 100 \text{ Mrad}$, в то время как для насыщения концентрации ионов требуется дозы $\leq 5 \div 10 \text{ Mrad}$.

Наконец, с помощью метода ЭПР было показано, что в области температур, где наблюдается пост-полимеризация твердого ФМИ, не происходит изменения природы парамагнитных центров.

Таким образом, за пост-полимеризацию твердого ФМИ ответствен один тип активных центров (один тип радикалов), и для объяснения аномальной температурной зависимости скорости пост-полимеризации ФМИ остается лишь третья из указанных выше возможностей. Для окончательного решения этого вопроса необходимы более детальные исследования, которые проводятся в настоящее время.

Кинетической особенностью пост-полимеризации мономеров в твердом состоянии является «застывание» полимерных цепей в изотермических условиях и «оживание» их при повышении температуры [5-7]. Как видно из рис. 3, скорость пост-полимеризации твердого ФМИ в изотермических условиях быстро падает в ходе процесса, но остановка полимеризации ФМИ связана не с гибелю активных центров, так же как и в других изученных ранее твердых мономерах. Это наглядно демонстрирует следующий эксперимент: серию γ -облученных образцов ФМИ выдерживали при постоянной температуре (301° K) 8 час. (пост-полимеризация за это время прекращалась), а затем переносили в термостат с температурой 331° K . Пост-полимеризация при этом возобновлялась, и выход полимера достигал предельного значения, характерного для температуры 331° K (кривая 3 рис. 3). Механизм «застывания» и «оживания» полимерных цепей мономеров в твердом состоянии рассмотрен в [7].

Наконец, в данной работе было проведено сопоставление количества тепла, выделяемого при размораживании γ -облученных образцов ФМИ с гравиметрическими измерениями выхода полимера после размораживания, что позволило определить среднее значение теплоты полимеризации твердого ФМИ для интервала температур $270\text{--}360^\circ \text{ K}$ ($8,5 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$).

Выводы

1. Показано, что в твердом N-фенилмальмиде (ФМИ) отсутствуют фазовые переходы в интервале $77\text{--}360^\circ \text{ K}$, и измерены теплоты плавления ($4,3 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$) и полимеризации твердого ФМИ ($8,5 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$).

2. Пост-полимеризация γ -облученного при 77° K ФМИ протекает по радикальному механизму в области $280\text{--}350^\circ \text{ K}$, причем скорость процесса в этом интервале дважды достигает максимального значения: при 301 и 331° K . Возрастание скорости в интервале температур $290\text{--}300$ и $320\text{--}330^\circ \text{ K}$ хорошо описывается аррениусским законом и отвечает энергии активации пост-полимеризации ФМИ $38 \pm 6 \text{ ккал/моль}$.

3. Обнаружено «застывание» полимерных цепей твердого ФМИ в изотермических условиях и последующее «оживание» их при повышении температуры.

Институт химической физики
АН СССР
Ленинградский государственный университет
имени А. А. Жданова

Поступила в редакцию
17 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, Л. А. Петрухин, Л. Ф. Мусиенко, Europ. Polymer J., 6, 1539, 1970.
2. И. И. Мигунова, В. С. Иванов, Высокомолек. соед., A10, 633, 1968.
3. В. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
4. И. М. Баркалов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.

5. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский,
Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
 6. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольдан-
ский, Высокомолек. соед., А15, 470, 1973.
 7. А. М. Каплан, А. И. Михайлов, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И.
Гольданский, Симпозиум по радиационной химии, Венгрия, 1971.
-

**STUDY OF THE RADIATION-INDUCED POST-POLYMERIZATION
OF SOLID N-PHENYLMALEIMIDE BY MEANS
OF A DIATHERMIC CALORIMETER**

*I. I. Migunova, A. M. Kaplan, A. I. Mikhailov,
V. S. Ivanov, I. M. Barkalov*

Summary

The kinetic characteristics of the solid-phase post-polymerization of N-phenylmaleimide have been studied by means of a diathermic calorimeter. The temperature dependence of the post-polymerization rate shows two maxima, which can be explained by the «freezing» and «reviving» phenomena of growing polymeric chains. The heat of polymerization of N-phenylmaleimide as well as the activation energy values of this process have been determined. Both the ESR spectra and the optical bleaching results point to the radical mechanism of the solid-phase polymerization.