

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1974

УДК 541(64+187):547.398

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО МЕТАКРИЛОНИТРИЛА. «ЗАСТЫВАНИЕ» ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов

Проведено калориметрическое исследование кинетики пост-полимеризации твердого метакрилонитрила (МАН) в интервале 180–220° К. Для МАН, так же как и для акрилонитрила (АН), характерна кинетическая остановка пост-полимеризации при постоянной температуре – «застывание» полимерной цепи. Оценена константа скорости роста цепи в твердом МАН. Установлено, что величина предэкспоненциального множителя $10^{-18}–10^{-17}$ см³/сек в случае МАН также ниже, чем соответствующее значение ($3,5 \cdot 10^{-16}$ см³/сек) для пост-полимеризации твердого АН, что, естественно, связано со стерическими затруднениями, вызываемыми метильной группой.

Радиационная полимеризация твердого акрилонитрила (АН) протекает сравнительно медленно, с заметной энергией активации ($5 \pm 1,5$ ккал/моль) [1–3]. Для этого мономера впервые наблюдали явление «застывания и оживания» полимерных цепей [2], которое затем было установлено для твердофазной полимеризации целого ряда мономеров [4, 5]. Однако исследование твердофазной полимеризации АН затруднялось сложной картиной полиморфных превращений в твердом мономере.

Целью настоящей работы явилось исследование кинетики радиационной пост-полимеризации твердого метакрилонитрила (МАН) – ближайшего химического аналога АН, но не имеющего, как будет видно из дальнейшего, сложной картины полиморфных превращений.

Экспериментальная часть

МАН синтезировали дегидратацией метакриламида в присутствии P₂O₅, перегоняя на ректификационной колонке, собирая фракцию с т. кип. 89,0–89,5°, n_D^{20} 1,3991. Для измерений тепловых эффектов, связанных с полимеризацией и плавлением, использовали дигатермический калориметр, описанный в [1].

Для гравиметрических измерений навеску мономера помещали в тонкостенные стеклянные ампулы диаметром 3 мм, дегазировали и запаивали в вакууме. После облучения и выдерживания при определенной температуре ампулы быстро размозгаживали, вскрывали и определяли выход полимера после удаления мономера в вакууме.

Результаты и их обсуждение

В области 160–170° К на кривой размораживания МАН наблюдаются незначительные тепловые эффекты, связанные, видимо, с наличием малых количеств примесей в образце (рис. 1, а). МАН плавится при 233° К, теплота плавления $3,80 \pm 0,5$ ккал/моль. Отсутствие в широкой температурной области каких-либо полиморфных превращений существенно упрощает картину пост-полимеризации МАН *.

Тепловыделение, связанное с пост-полимеризацией МАН, облученного дозой 10 Mrad при 77° К γ -лучами Co⁶⁰, наблюдается от 180° К и до плавления, где полимеризация прекращается из-за гибели активных центров (рис. 1, а). Скорость пост-полимеризации МАН возрастает с температурой, и процесс в отличие от пост-полимеризации АН не осложняется фазовыми превращениями. Этот участок кривой хорошо спрямляется в ко-

* В работе [6] для системы МАН+FeCl₃ обнаружено наличие перехода второго рода, что связано, видимо, с образованием комплекса группы CN с FeCl₃.

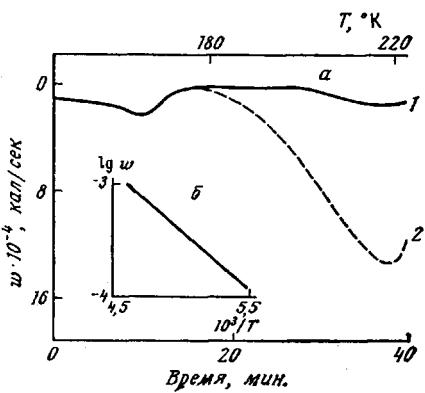


Рис. 1

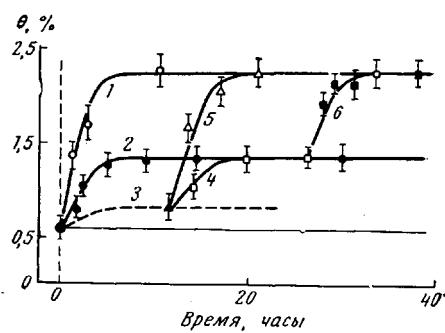


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания необлученного (1) и облученного образцов МАН (2) (а) и результат спрямления кривой 2 в аррениусовых координатах (б); вес образца 0,8 г

Рис. 2. Кинетика пост-полимеризации МАН, облученного дозой 10 Мрад при 77° К, при 210 (1), 188 (2) и 155° К (3). После выдерживания при 155 (4, 5) и 188° К (6) в течение 11 (4, 5) и 26 час. (6) образцы термостатировали при 188 (4) и 210° К (5, 6)

ординатах $\lg w = f(1/T)$, где w — скорость пост-полимеризации (рис. 1, б). Эффективная энергия активации E_{eff} составляет 5 ± 1 ккал/моль.

Гравиметрический метод определения выхода полимера θ позволил получить кинетические кривые при постоянной температуре и длительном времени (рис. 2). Оказалось, что для пост-полимеризации МАН также характерно явление «застывания» полимерных цепей [2] — кинетическая остановка реакции, которая возобновляется при повышении температуры. Аппроксимируя кинетические кривые пост-полимеризации функцией $\theta = \theta_0(1 - e^{-t/\tau})$, можно оценить характеристическое время кинетической остановки реакции (т. е. эффективную константу обрыва) $\tau \approx (4-9) \cdot 10^3$ сек. при 188–210° К. Используя соотношение $E_p = E_{\text{eff}} + RT^2 / v \tau$ [2], где v — скорость разогрева образца МАН в калориметре, получаем для энергии активации роста цепи $E_p = 5,5 \pm 1$ ккал/моль. Эта величина близка к $E_p = 6$ ккал/моль для жидкофазной полимеризации МАН [7].

Полагая, что выход активных центров A в МАН такой же, что и в АН ($[A] = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ [2]), из калориметрических измерений скорости пост-полимеризации МАН (теплота полимеризации МАН составляет 13,5 ккал/моль [8]) можно оценить величину константы скорости роста

$$k_p = \frac{w}{[A][M]} = (10^{-17} - 10^{-18}) \exp\{-5500/RT\} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$$

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
2. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 190, 1387, 1970.
3. И. М. Баркалов, Труды международного симпозиума по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 555.
4. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, III симпозиум по радиационной химии, Балатонфёред, 1971.
5. И. И. Мигунова, А. М. Каплан, А. И. Михайлов, Б. С. Иванов, И. М. Баркалов, Высокомолек. соед., А15, 977, 1972.
6. И. Г. Гусаковская, Т. И. Ларкина, Физика твердого тела, 15, 1329, 1973.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1970, стр. 206.
8. R. Joshi, Makromolek. Chem., 53, 33, 1962.