

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В БИНАРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*М. К. Яковлева, В. Г. Нехорошев, А. П. Шейнкер,  
А. Д. Абкин*

При исследовании твердофазной полимеризации в бинарных эвтектических системах в ряде случаев наблюдается значительное увеличение скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией мономера без добавки [1—4]. Увеличение скорости объяснялось главным образом физической структурой бинарных эвтектических систем, а именно, возрастанием поверхности раздела кристаллических фаз, на которой вследствие большей подвижности молекул мономера легче осуществляется полимеризация. Вместе с тем существенное влияние на скорость полимеризации в бинарных эвтектических системах оказывает и химическая природа второго компонента. С целью исследования влияния химической природы второго компонента на процесс полимеризации нами были изучены закономерности радиационной полимеризации акриламида (АА) в бинарных кристаллических системах с бензанилидом (БАН), бензамидом (БА), ацетамидом (АЦА), бензойной кислотой (БК) и диметилсульфоксидом (ДМСО).

Использовали БАН и БК марки х.ч. АА, БА, АЦА очищали возгонкой в вакууме. Очистка ДМСО описана в [5]. Степень чистоты используемых веществ контролировали хроматографическим анализом и по температурам плавления.

Методика приготовления смесей, полимеризации и исследования с помощью поляризационного микроскопа описаны ранее [6, 7].

Методом термического анализа показано, что АА (т. пл.  $84,5^\circ$ ) с БАН (т. пл.  $161^\circ$ ), БА (т. пл.  $127,5^\circ$ ), АЦА (т. пл.  $81,5^\circ$ ), БК (т. пл.  $126^\circ$ ) и ДМСО (т. пл.  $18^\circ$ ) образует простые эвтектические смеси, температуры плавления которых равны 79, 43, 29, 36 и  $-28^\circ$  соответственно. Кинетику  $\gamma$ -инициированной полимеризации АА в бинарных системах изучали при температуре ниже температуры замерзания эвтектической смеси. Как и при полимеризации поликристаллического АА, практически во всех случаях наблюдается увеличение скорости во времени. По начальным участкам кинетических кривых были рассчитаны скорости полимеризации АА при различных составах бинарных систем.

Зависимости скорости полимеризации и характеристической вязкости образующегося полимера в бинарных системах от состава исходной смеси приведены на рис. 1 и 2. На рис. 2 приведены также данные по зависимости скорости полимеризации от состава в системе АА —  $H_2O$  по данным работы [4]. Из рис. 1, а видно, что в присутствии БА (0,1—95 мол. долей) и БАН (0,14—0,45 мол. долей) скорость полимеризации пропорциональна мол. доле АА в смеси, а характеристическая вязкость полимера остается практически постоянной во всем интервале составов. Иные закономерности наблюдаются при полимеризации АА в присутствии АЦА (рис. 1, б), БК (рис. 1, в), воды (рис. 2, кривая 1) и ДМСО (рис. 2, кривая 2). Во всех этих случаях имеет место экстремальная зависимость скорости и характеристической вязкости от состава, причем оптимальное соотношение компонентов, при котором реакция протекает с максимальной скоростью и образуется полимер наиболее высокого молекулярного веса, соответствует эвтектическому составу.

Для выяснения причин, обуславливающих резкое возрастание скорости твердофазной полимеризации при переходе от полимеризации поликристаллического АА без добавки к полимеризации в присутствии кристаллов льда, БК, ДМСО или АЦА, нами с помощью ЭПР проведено ис-

*К статье М. К. Яковлевой и др., к стр. 212*

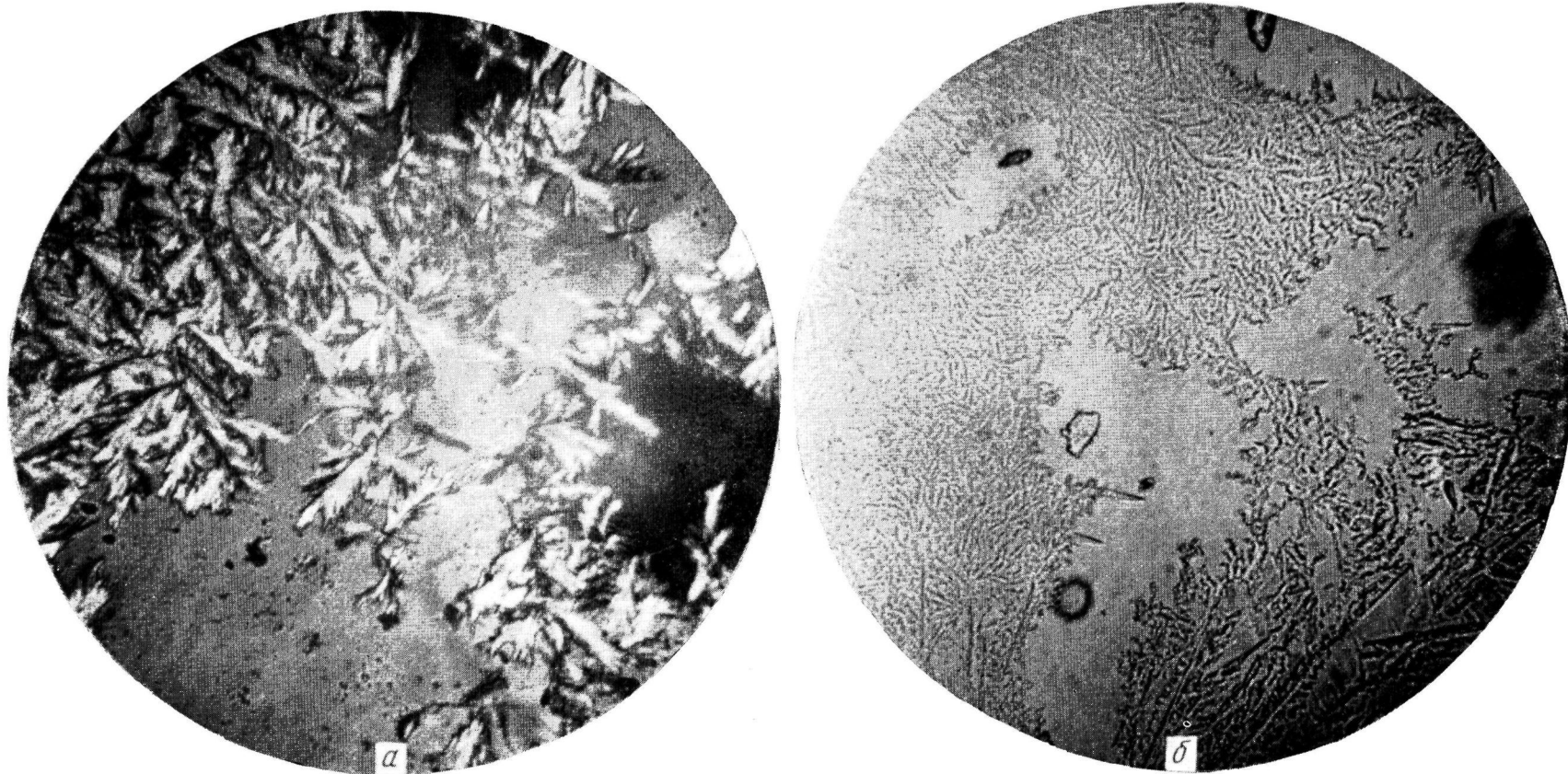


Рис. 3. Эвтектические кристаллы бинарной системы АА – БА (а) и АА – БК (б). Увеличение 135

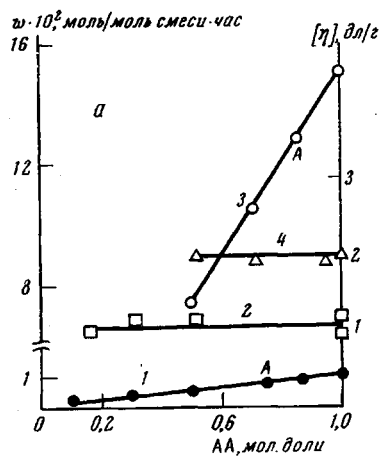


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации  $w$  АА (1, 3, 5, 7) и характеристической вязкости ПАА (2, 4, 6, 8) от мольной доли АА в смеси:

$a$  — БА (1, 2) и БАН (3, 4), б — АЦА (5, 6), в — БК (7, 8); температура, °С: 25 (1, 5, 7), 70 (3); мощность дозы, рад/сек: 25 (1, 5, 7), 45 (3). Точки А здесь и на рис. 2 соответствуют эквотекстическому составу смеси

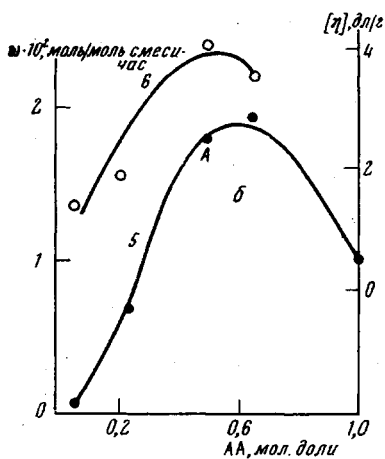


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации АА от исходного состава смеси при полимеризации в системе АА — вода (1) и АА — ДМСО (2) при  $-21$  и  $-78^\circ$  соответственно. Мощность дозы 860 рад/сек

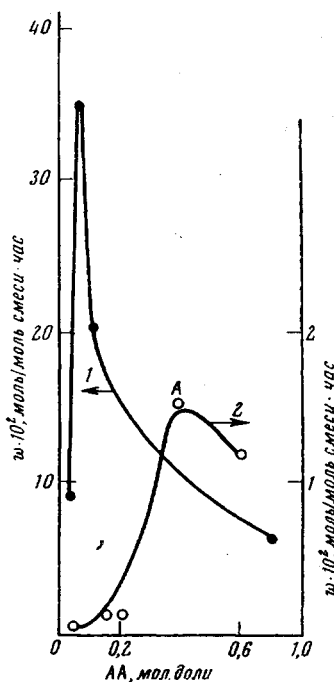
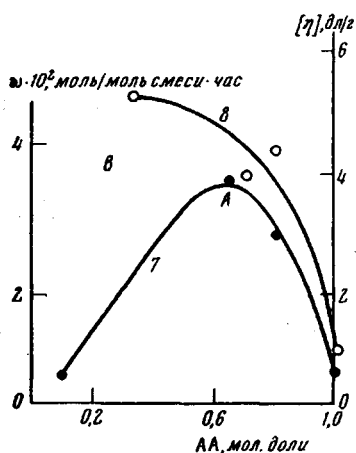


Рис. 1

Рис. 2

следование природы и поведения активных частиц, образующихся в бинарных системах при  $\gamma$ -облучении на примере системы АА — вода. Было установлено, что присутствие воды в системе не приводит к стабилизации новых типов парамагнитных центров и к увеличению общей концентрации радикалов [8].

Тот факт, что максимальная скорость полимеризации в присутствии кристаллов АЦА, БК, ДМСО и воды наблюдается в области эвтектики, указывает на существенную роль эвтектических кристаллов в осуществлении реакции полимеризации. По-видимому, реакция протекает главным образом на поверхности раздела эвтектических кристаллов АА и добавки, удельная поверхность которых, как нами было показано ранее [7], в несколько раз выше удельной поверхности неэвтектических кристаллов как АА, так и второго компонента.

Скорость реакции на поверхности эвтектических кристаллов выше вследствие большей дефектности этих кристаллов. Согласно работе [9] реакция полимеризации в кристалле протекает в протяженных дефектах типа дислокаций и на поверхности кристаллитов, где скорость самодиффузии неизмеримо больше, чем в объеме.

Размер кристаллов, образующихся при кристаллизации бинарных систем, определяется взаимодействием компонентов этих систем в расплаве. Чем сильнее взаимодействие, тем мельче и дефектнее эвтектические кристаллы [10].

Известно, что амиды кислот ассоциированы за счет образования водородных связей и могут легко образовывать водородные связи с другими соединениями. Так как из всех исследованных добавок наиболее сильного взаимодействия АА следует ожидать с БК, водой и ДМСО, то в присутствии этих соединений должны образовываться самые мелкие кристаллы АА и наблюдаться наибольшие скорости полимеризации, как это и имеет место на опыте. Из рис 3 (см. вклейку стр. 189) на котором представлены эвтектические кристаллы для системы АА—БА и АА—БК, видно, что в случае системы АА—БК эвтектические кристаллы значительно меньше, чем в случае системы АА—БА (см. вклейку к стр. 189).

Взаимодействие за счет образования водородных связей на поверхности кристаллов может привести к возникновению напряжений в поверхностном слое кристалла мономера и образованию дополнительных дефектов, обуславливающих повышение скорости полимеризации. Высокие скорости полимеризации в случае воды, по-видимому, также связаны с протонизацией радикала акриламида [11] и уменьшением степени делокализации неспаренного электрона в этом радикале [12], что приводит к повышению его реакционной способности.

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что при полимеризации в бинарных кристаллических системах существенную роль играет взаимодействие неполимеризующейся добавки с мономером, определяющее физическую структуру эвтектических кристаллов, на поверхности которых и происходит реакция полимеризации.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
26 IV 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gy. Hardy, J. Varga, *Eur. Polym. J.*, **1**, 127, 1965.
2. L. Kiss, S. Polgar, M. Grell, B. Barkaszi, Труды II Международного симпозиума по радиационной химии, Тихань, 1966.
3. J. Kaetsu, N. Sagane, K. Hayashi, S. Okamura, *Kobunshi Kagaku*, **23**, 125, 1966.
4. В. Г. Нехорошев, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *Высокомолек. соед.*, **B11**, 736, 1969.
5. В. Ф. Громов, Диссертация, 1969.
6. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 1946, 1968.
7. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 1103, 1970.
8. И. Г. Ахмедзяни, В. Г. Нехорошев, В. И. Муромцев, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, *Химия высоких энергий*, **7**, 370, 1973.
9. Е. И. Финкельштейн, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, **161**, 1098, 1965.
10. J. Kaetsu, N. Sagane, K. Hayashi, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, **4**, A-1, 2241, 1966.
11. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Г. Н. Герасимов, *Радиационная химия полимеров*, «Наука», 1973, стр. 47.
12. W. R. Cabaness, T. Gen-Chin Lin, C. Párkányi, *J. Polymer Sci.*, **9**, A-1, 2155, 1971.