

УДК 541.64:547.298

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ РАСТВОРОВ  
N-ФЕНИЛМАЛЬМИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

*Мигунова И. И., Большаков А. И., Иванов В. С.,  
Баркалов П. М.*

Изучена низкотемпературная радиационная полимеризация растворов N-фенилмальимида в ДМФ, образующих стекло при 77 К в широком интервале концентраций. Показано, что с увеличением концентрации мономера в растворе все большее количество полимера образуется непосредственно в ходе  $\gamma$ -облучения стеклообразных растворов при 77 К, что обусловлено достаточно большой подвижностью молекул мономера в матрице ДМФ. При изучении постполимеризации этих растворов выяснена природа активных центров, получены значения радиационно-химического выхода радикалов, эффективной энергии активации и константы роста.

Постполимеризация мономеров, радиолизованных в стеклообразном состоянии, эффективно протекает при расстекловывании матрицы и характеризуется безобрывным течением процесса. Подробные кинетические исследования постполимеризации  $\gamma$ -облученных стеклообразных растворов акриловой кислоты и ее производных [1–3] выявили общую картину этого процесса. Гамма-радиолиз стеклообразных растворов мономера при температурах существенно ниже точки стеклования приводит лишь к образованию стабильных радикалов. При медленном нагревании такой системы в области расстекловывания наблюдается переход мономерных радикалов в растущие олигомерные радикалы [2]. Затем после расстекловывания, когда система переходит в состояние переохлажденной метастабильной жидкости, наблюдается интенсивная полимеризация. Оказывается, что трансляционная подвижность растущих макрорадикалов в этих условиях сильно подавлена и полимеризация протекает практически без обрыва. Между тем подвижность небольших по размеру молекул мономера вполне достаточна, чтобы обеспечить эффективный рост полимерной цепи [1, 2]. Увеличение молекулярной подвижности при переходе от кристаллической матрицы в переохлажденную жидкость приводит к тому, что удается провести полимеризацию при низких температурах, когда полимеризация чистых мономеров практически несущественна.

Приведенные ранее исследования твердофазной полимеризации N-фенилмальимида (**ФМИ**) показали, что она проходит по радикальному механизму с большими энергиями активации и эффективное ее протекание удается наблюдать лишь при температурах выше комнатной [4, 5]. Это характерно также и для радиационной твердофазной полимеризации других мономеров — имидов малеиновой кислоты [6].

Для проведения низкотемпературной полимеризации ФМИ в настоящей работе был использован метод постполимеризации при нагревании его стеклообразного раствора в ДМФ.

ФМИ синтезировали и перекристаллизовывали по методике, описанной в работе [5]; т. пл. 363 К. ДМФ специальной очистке не подвергали.

Для исследования использованы 5–50%-ные (по весу) растворы ФМИ в ДМФ. В стеклянную ампулу или кювету калориметра помещали навеску раствора мономера, тщательно дегазировали и запаивали при остаточном давлении 0,13 Па. Быстрое замораживание образцов осуществляли погружением в жидкий азот.

Фазовый анализ и кинетику полимеризации проводили при медленном нагревании (0,5–1,0 град/мин) с использованием дифференциального сканирующего калориметра по методике, описанной в работах [1, 2].

Образцы облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при 77 К поглощенными дозами 150–500 кДж/кг. Облученные образцы медленно размораживали до комнатной температуры. Затем ампулы вскрывали, полимер высаживали этиловым спиртом, многократно промывали и высушивали до постоянного веса.

Оптическое отбеливание осуществляли светом лампы ДРШ-500 в кварцевой кювете при 77 К в течение 9 ч.

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ.

Характеристическую вязкость растворов полимеров в ДМФ измеряли в вискосиметре Убеледе с подвесным уровнем при температуре  $293 \pm 0,01$  К. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по формуле  $[\eta] = 3,9 \cdot 10^{-4} M^{0.85}$  [7].

ФМИ представляет собой кристаллическое вещество, кинетика полимеризации которого в твердой фазе подробно изучена ранее [5].

ДМФ при замораживании полностью кристаллизуется и на калориметрической кривой наблюдается только плавление кристаллической фазы (т. пл.  $\sim 206$  К, теплота плавления  $\sim 16,8$  Дж/г).

**Зависимость  $T_c$ ,  $T_k$  и эффективной энергии активации  $E_{\text{эфф}}$  процесса радиационной постполимеризации от концентрации ФМИ в ДМФ**

[ФМИ], вес. %	$T_c$ , К	$T_k$ , К	$E_{\text{эфф}}$ (500 кДж/кг), кДж/моль	$\bar{M}_v$ при поглощенной дозе, кДж/кг			
				150	250	300	500
5	127	143	—	—	—	—	—
10	129	148	4,4	—	—	—	—
15	132	151	10,5	—	—	—	2030
20	140	165	16,8	—	3400	—	—
25	142	165	54,6	—	—	—	3260
30	144	172	—	—	—	—	3750
40	150	179	54,6	—	—	—	3260
50	160	180	54,6	3260	—	4470	3530

Фазовый анализ растворов ФМИ в ДМФ показал, что при концентрации ФМИ от 5 до 50 вес. % при быстром замораживании они полностью стеклются и ни один из компонентов смеси не выделяется в собственную фазу.

На рис. 1, а приведена типичная калориметрическая кривая разогрева для 20%-ного раствора ФМИ в ДМФ. При  $T_c \approx 140$  К наблюдается характерное изменение теплоемкости системы («ступенька»), связанное с расстекловыванием образца и переходом системы в переохлажденное жидкое состояние. Далее в ходе нагревания при температуре кристаллизации ( $T_k \approx 165$  К) наблюдается экзотермический пик, а затем эндотермический пик плавления (т. пл.  $\approx 203$  К). В температурной области 140–173 К система находится в переохлажденном жидкокристаллическом состоянии. С увеличением концентрации мономера от 5 до 50%  $T_c$  и  $T_k$  смещаются в область более высоких температур более чем на 25–30° (таблица). Это, по-видимому, связано с тем, что возрастание концентрации ФМИ в растворе приводит к увеличению вязкости переохлажденной жидкости и к повышению жесткости стеклообразной матрицы.

При нагревании образцов, облученных при 77 К  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  в калориметре регистрируется тепловыделение, связанное с полимеризацией ФМИ (рис. 1, б). Видно, что полимеризация начинается существенно ниже температуры расстекловывания системы, интенсивно протекает при переходе образца в переохлажденную жидкость и затем полностью прекра-

щается с приближением к области кристаллизации. Аналогичная картина наблюдается и для других исследуемых растворов, когда  $[M]$  изменяется от 5 до 50%. Предельный выход полимера достигает 60–70%.

В отличие от других стеклюющих систем (акриловые мономеры – этанол [1–3], бутилметакрилат –  $ZnCl_2$  [8] и другие), когда инициирование реакции полимеризации происходит при размягчении стекла и процесс

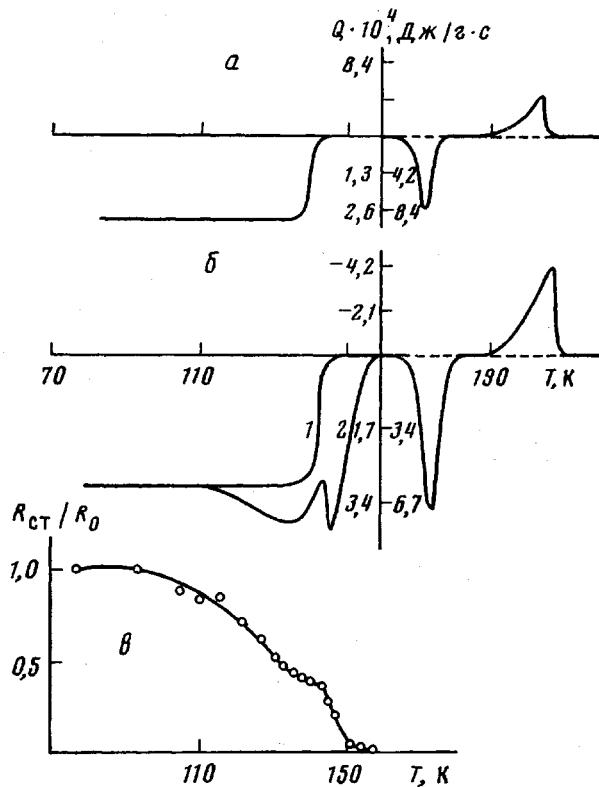


Рис. 1. Калориметрические кривые разогрева 20%-ного раствора необлученного (а) и облученного ФМИ в ДМФ (б), а также кривая изменения концентрации парамагнитных центров  $R_{ct} / R_0$ , где  $R_{ct}$  – стационарная концентрация в облученном (доза 500  $\text{kДж}/\text{кг}$ ) растворе при изменении температуры (с). Доза,  $\text{kДж}/\text{кг}$ : 1 – 100, 2 – 500; 77 К

интенсивно протекает в переохлажденной жидкости, полимеризация стеклообразного раствора ФМИ наблюдается более чем за 30° до  $T_c$ .

Таким образом, в стеклообразной системе ФМИ – ДМФ подвижности реагентов достаточно для протекания цепного процесса полимеризации.

На рис. 2 представлены калориметрические кривые постполимеризации для растворов ФМИ различной концентрации. Весьма интересным фактом является уменьшение интегрального количества тепла (выхода полимера) с ростом исходной концентрации ФМИ. Видно также, что увеличение исходной концентрации мономера приводит к уменьшению скорости полимеризации и к смещению максимума скорости полимеризации в область более высоких температур. Естественным предположением, объясняющим все эти факты, является уменьшение вклада постэффекта в общую картину процесса. Для проверки этого предположения были получены зависимости интегрального выхода полимера, определенного гравиметрически, от исходной концентрации мономера  $[M]$  для различных доз предварительного облучения. Результаты этих экспериментов представ-

лены на рис. 3. Оказалось, что выход полимера, определенный гравиметрически после размораживания образцов до комнатной температуры, увеличивается с ростом  $[M]$  до 20% (при  $[M] < 5\%$  не удается получить застеклованных образцов и полимер в системе практически не образуется), а при дальнейшем росте  $[M]$  начинает уменьшаться. С увеличением дозы предварительного облучения выход полимера возрастает для всех  $[M]$  (рис. 3, кривые 1–3). На этом же графике (рис. 3, кривая 4) представлена зависимость количества полимера, образовавшегося в постэффе

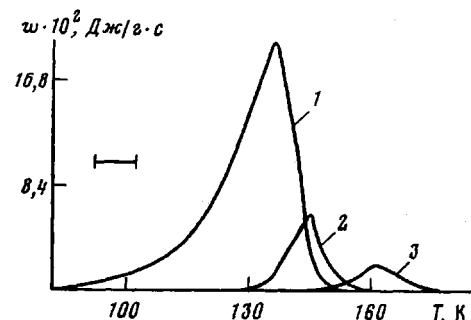


Рис. 2. Изменение скорости тепловыделения (скорости полимеризации) при размораживании радиолизованных растворов ФМИ в ДМФ от температуры: 1 – 10, 2 – 25, 3 – 50 вес. % ФМИ (предварительное облучение при 77 К, доза 500 кДж/кг)

Эта зависимость получена из калориметрических измерений (рис. 2). Для расчета выхода полимера по интегральному тепловыделению использовалось значение удельной теплоты полимеризации 35,7 кДж/моль, определенное ранее [5].

Таким образом, с ростом исходной концентрации мономера в растворе различие в выходах полимера, определенных гравиметрически (общий выход) и калориметрически (постэффе), увеличивается. Если принять, что все большее количество полимера образуется непосредственно в ходе облучения стеклообразных растворов при 77 К, вычитая из общего выхода полимера (рис. 3, кривая 3) выход полимера, образовавшегося в постэффе (рис. 3, кривая 4), мы получим зависимость выхода полимера, образовавшегося при облучении в зависимости от  $[M]$ . Такая зависимость представлена на рис. 4. В стеклообразном состоянии при столь низких температурах полимеризация лимитируется подачей мономера к активному центру, поэтому уменьшение среднего расстояния между мономерными молекулами в матрице при увеличении  $[M]$  облегчает полимеризацию при радиолизе.

Протекание полимеризации при 77 К в процессе облучения для кристаллического ФМИ было установлено ранее, однако длина полимерной цепи в этих условиях не превышает ~10 звеньев [9]. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 4, можно оценить максимальный радиационный выход полимера при 77 К. Он составляет  $G_{(-m)} \leq 50-60$ . Поскольку радиационный выход активных центров системы ФМИ – ДМФ, по данным ЭПР-измерений, составляет  $G_r \approx 0,5$ , то при 77 К в этой системе могут вырастать полимерные цепи длиной 200 звеньев. Из этих оценок следует, что в стеклообразной матрице при 77 К подвижность мономерных молекул выше, чем в кристалле ФМИ.

Для выяснения природы активных центров, инициирующих полимеризацию, был применен метод оптического отбеливания стабилизированных при низкотемпературном радиолизе ионов. Для этого было проведено оптическое отбеливание при 77 К  $\gamma$ -облученного 10%-ного раствора, для которого основное количество полимера образуется при постполимеризации. Оказалось, что действие УФ-света лампы ДРШ-500 в течение 9 ч не приводит к уменьшению выхода полимера, концентрации парамагнитных центров и к изменению структуры спектров ЭПР. Калориметрические кривые размораживания  $\gamma$ -облученных при 77 К растворов ФМИ в ДМФ, отбеленных и неотбеленных УФ-светом, оказались тоже идентичными.

Добавление гидрохинона в 10%-ный раствор ФМИ в ДМФ приводит к полному ингибирированию полимеризации.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о радиальном механизме полимеризации ФМИ в стеклющемся растворе ДМФ.

По температурной зависимости скорости тепловыделения (скорости полимеризации) в постэффекте (рис. 3) были определены значения эффективной энергии активации постполимеризации, которые приведены в таблице.

При  $[M] > 20\%$  происходит резкое увеличение  $E_{\text{eff}}$  с 8–13 (близко к величинам  $E$  роста для жидкофазной полимеризации) до 55 кДж/моль

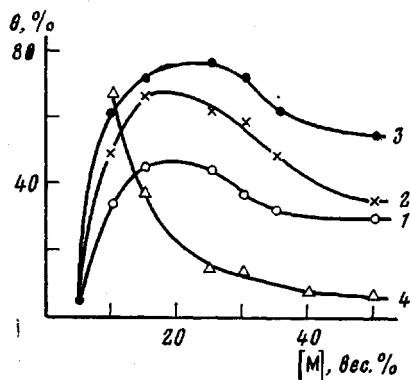


Рис. 3

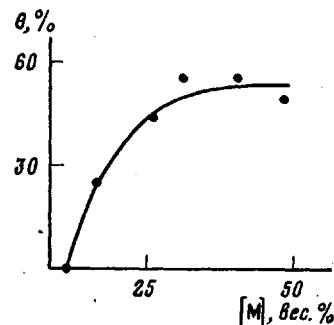


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость общего выхода полимера, определенного гравиметрически, от концентрации мономера для облученных образцов. Доза, кДж/кг: 1 – 150, 2 – 300, 3 – 500; 4 – изменение выхода полимера, образовавшегося в постэффекте (измерено калориметрически). Доза 500 кДж/кг при 77 К

Рис. 4. Зависимость выхода полимера, образующегося в процессе облучения при 77 К, от концентрации мономера. Доза 500 кДж/кг

(близка к величине  $E$  диффузии). Отметим также, что при  $[M] > 25\%$  начинает снижаться и общий выход полимера (рис. 3). По-видимому, оба эти факта связаны с изменениями в релаксационных свойствах среды, которые приводят к тому, что процесс становится диффузионно-лимитируемым.

На рис. 1, в представлено изменение концентрации радикалов, стабилизированных в облученной системе при 77К, в ходе ее нагревания. Гибель радикалов в этой системе начинается уже при температурах существенно ниже области расстекловывания, что также свидетельствует о реализации заметной трансляционной подвижности в данной матрице. Обычно в стеклообразной матрице гибель стабилизированных радикалов наблюдается в самой области расстекловывания [1–3].

В температурной области, где интенсивно протекает постполимеризация, концентрация растущих полимерных радикалов изменяется незначительно. С переходом из стеклообразного состояния в переохлажденное жидкое наблюдается эффективная гибель радикалов и скорость полимеризации быстро снижается до нуля. Абсолютная концентрация растущих активных центров для дозы предварительного облучения 500 кДж/кг составила  $8 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ . Поскольку в температурном интервале 110–140К процесс протекает практически без изменения концентрации активных центров и не лимитируется диффузионной подвижностью реагентов при  $[M] < 25\%$ , по калориметрическим данным (рис. 1, б, в) можно оценить величины энергии активации и рассчитать предэкспоненциальный множи-

тель для константы роста

$$k_p = 4 \cdot 10^{-15} \exp\{-4000/RT\} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Следует отметить, что энергия активации роста полимерной цепи в кристаллическом ФМИ существенно выше ( $E > 126$  кДж/моль [5]), так что соизмеримые скорости полимеризации достигаются лишь при температурах на  $170-180^\circ$  выше. Это наглядно демонстрирует решающую роль матрицы и межмолекулярных взаимодействий в полимеризационном процессе. По-видимому, в отличие от твердой фазы в переохлажденном жидкокристалльном растворе существенно облегчается трансляционная подача мономера к активному центру, что и обеспечивает высокие скорости роста полимерной цепи при столь низких температурах ( $E_p = 16,8$  кДж/моль). Вероятно, матрица ДМФ оказывается достаточно «мягкой» (сравнительно высокая молекулярная подвижность), следствием чего является снижение активационного барьера роста цепи по сравнению с кристаллической матрицей.

Молекулярные массы полученных полимеров, определенные по уравнению Марка — Куна — Хаувинка (таблица) практически совпадают с молекулярными массами  $\bar{M}_n \approx 4000$ , вычисленными путем измерения длины кинетической цепи из данных ЭПР [10]. Это свидетельствует в пользу того, что полимеризация ФМИ в ДМФ при низких температурах протекает безобрывно. Низкие же значения молекулярных масс по сравнению с полимерами, полученными при твердофазной полимеризации ФМИ ( $\bar{M}_n \approx 200\,000$  [11]) связаны, вероятно, с различной начальной концентрацией активных центров в рассматриваемых процессах. Действительно, радиационно-химический выход радикалов,  $G_R$ , измеренный в стеклообразных растворах ФМИ в ДМФ, составляет  $\approx 0,5$ , в то время как при полимеризации твердого ФМИ  $G_R \approx 0,05$  [4]. Не исключена также возможность, что на молекулярную массу полимера может оказывать определенное влияние и стеклообразная матрица, в которой развивается полимеризация.

Таким образом, методом постполимеризации при расстекловывании матрицы осуществлена низкотемпературная радикальная полимеризация ФМИ. Характерной особенностью этого процесса является протекание полимеризации как в стеклообразном при  $T \geq 80^\circ\text{K}$ , так и в переохлажденном жидкокристаллическом состоянии. Сопоставление величин констант роста для полимеризации в переохлажденной жидкости и в кристалле показывает, что твердофазная полимеризация этого мономера протекает в диффузионном режиме и сильно затруднена из-за малой подвижности мономерных молекул в кристаллической решетке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Исследование механизма низкотемпературной радиационной полимеризации акриловой кислоты в спиртовой матрице методом ЭПР и калориметрии. — Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 379.
2. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Кинетика низкотемпературной полимеризации акриловой кислоты при расстекловывании спиртовой матрицы. — Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 12, с. 906.
3. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Полимеризация акриловых и метакриловых производных при расстекловывании спиртовой матрицы и различие в их реакционной способности. — Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 784.
4. Михайлов А. И., Мигунова И. И., Иванов В. С., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Полимеризация твердого N-фенилмальдимида. Особенности роста и обрыва макромолекулярных цепей и определение величины реакционного объема. — Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1226.
5. Мигунова И. И., Каплан А. М., Михайлов А. И., Иванов В. С., Баркалов И. М. Исследование радиационной пост-полимеризации твердого N-фенилмальдимида с помощью диатермического калориметра. — Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 977.
6. Иванов В. С. Радиационная полимеризация. Л.: Химия, 1967, 232 с.

7. Гречановский В. А., Клер Н. И., Мигунова И. И., Жданова Н. С., Иванов В. С. Изучение цветовых изменений и гидродинамических свойств растворов поли-N-фенилмалимида. – Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 332.
8. Георгиев Г. С., Каплан А. М., Зубов В. П., Голубев В. Б., Баркалов И. М., Гольданский В. И., Кабанов В. А. Кинетика и механизм низкотемпературной постполимеризации бутилметакрилата в присутствии хлористого цинка. – Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 177.
9. Гордон Д. А., Мигунова И. И., Михайлов А. И. Твердофазная реакция присоединения молекулы мономера к радикалу при 77° К под действием ионизирующего излучения. – Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 2, с. 368.
10. А. с. 423810 (СССР). Способ контроля процесса полимеризации тетрафторэтилена /Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И.– Опубл. в Б. И., 1974, № 14.
11. Ivanov V. S., Smirnova V. K., Migunova I. I., Goldin V. A. The Radiation – Induced Polymerization of Maleimides. – In: Proc. Third Tihany Symposium on Radiation Chemistry. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1972, p. 629.

Отделение Института химической  
физики АН СССР  
Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
29.I.1980

## POLYMERIZATION OF GLASSY SOLUTIONS OF N-PHENYL MALEIMIDE IN DIMETHYL FORMAMIDE

*Migunova I. I., Bol'shakov A. I., Ivanov V. S.,  
Barkalov I. M.*

### Summary

The low-temperature radiation-induced polymerization of N-phenyl maleimide solutions in DMFA forming glass at 77 K has been studied in the wide concentrations range. It is shown that with increasing of the concentration of a monomer in solution the more and more amount of a polymer is formed immediately during  $\gamma$ -irradiation of glassy solutions at 77 K as a result of rather high mobility of monomer molecules in DMFA matrix. By the study of postpolymerization of these solutions the nature of active centres is elucidated, the values of effective activation energy and propagation constant and of radiation chemical yield of radicals are determined.