

УДК 541(65+15):547(315+222)

**РАДИАЦИОННАЯ ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ. ЦИКЛОПЕНТАДИЕН В СТЕКЛООБРАЗНОЙ
МАТРИЦЕ ХЛОРISTОГО БУТИЛА**

***Муйдинов М. Р., Кичигина Г. А., Кирюхин Д. П.,
Баркалов И. М.***

Методом низкотемпературной пострадиационной полимеризации при размягчении стеклообразной системы осуществлена и исследована кинетика ионной полимеризации цикlopентадиена в матрице хлористого бутила. Для проведения процесса не требуются какие-либо специальные методы осушки мономера и растворителя. Подавление полимеризации оптическим отбеливанием и введением соединений, содержащих атомы с неподеленной электронной парой, свидетельствует в пользу катионного механизма реакции при низких температурах.

При радиационном инициировании реализация ионных процессов полимеризации представляет известную сложность. Это связано с большой эффективностью побочных реакций, приводящих к гибели ведущего полимерную цепь иона. Для подавления этих процессов и увеличения времени жизни иона обычно прибегают к жесткой осушке мономеров (вода является сильным ингибитором ионной полимеризации) или к снижению температуры реакции. Действительно, с понижением температуры скорость ионной радиационной полимеризации жидкых мономеров, как правило, возрастает. Однако понижение температуры ниже т. пл. мономера приводит обычно к резкому подавлению полимеризации с переходом в твердую фазу.

Можно было предполагать, что использование метода пострадиационной полимеризации при расстекловывании матрицы создает благоприятные условия для ионной полимеризации, поскольку при соответствующем подборе матрицы реакция может быть проведена в переохлажденной жидкости при существенно более низких чем т. пл. мономера температурах [1].

Ниже приводятся результаты исследования низкотемпературной радиационной постполимеризации цикlopентадиена (ЦПД) при размягчении стеклообразной матрицы хлористого бутила (ХБ). Выбор ЦПД обусловлен тем, что в работе [2] сообщалось о высоких скоростях его катионной полимеризации под действием γ -излучения ^{60}Co при 195 К.

ЦПД получали мономеризацией дициклопентадиена при $T > 450$ К по методике [3]. Очистку ХБ, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CCl_4 , бензола проводили по известным методикам.

Исследование кинетики полимеризации ЦПД и фазового состояния образцов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра [4]. Скорость полимеризации и выход полимера рассчитывали из калориметрических данных, используя измеренную в отдельных экспериментах удельную теплоту полимеризации. Кроме того, выход полимера определяли гравиметрически.

Спектры ИК-поглощения ($400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$) полученного полимера регистрировали на спектрометре UR-20. Образцы готовили в виде пленок на пластинках КВг. Спектры комбинационного рассеяния света в области $500\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ измеряли на спектрометре «Coderg-PHO». Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния света использовали линию 5145 \AA Ar^+ -лазера Sp-Ph-165. Образцы для измерения спектров готовили, растворяя полимер в CCl_4 .

Радиолиз образцов проводили при 77 К γ -лучами ^{60}Co (мощностью дозы 8,3 Вт/кг).

При охлаждении до 77 К ЦПД кристаллизуется и в ходе его разогрева на калориметрической кривой наблюдается лишь эндотермический пик плавления кристаллов мономера (рис. 1, a). Термоплота плавления ЦПД, полученная в серии измерений, составляет $8,0 \pm 0,3 \text{ кДж/моль}$.

При разогревании образца ЦПД, облученного γ -лучами при 77 К (доза 60 кДж), калориметр не регистрировал какого-либо тепловыделения, связанного с постполимеризацией мономера. Гравиметрические измерения, проведенные после разогревания образца до комнатной температуры, также показали отсутствие полимера. Следовательно, твердофазная полимеризация кристаллического ЦПД в указанных условиях не протекает.

ЦПД хорошо растворим в ХБ. При охлаждении до 77 К эти растворы переходят в стеклообразное состояние. На рис. 1, б (сплошная кривая)

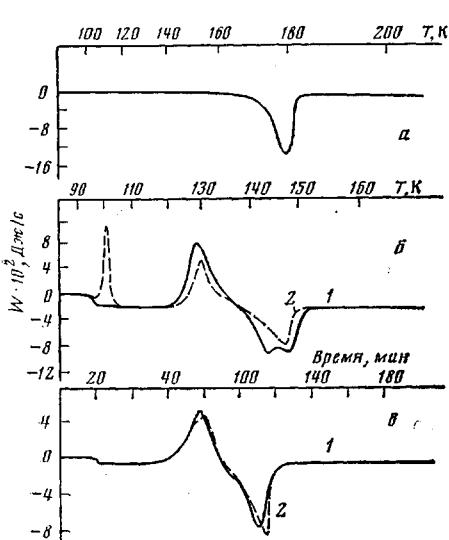


Рис. 1

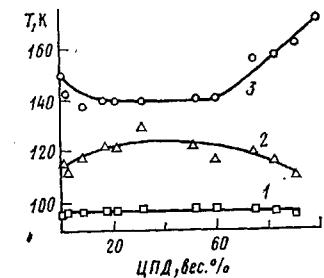


Рис. 2

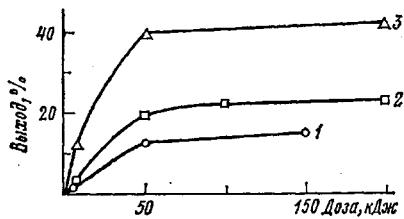


Рис. 3

Рис. 1. Калориметрические кривые разогревания: а – ЦПД (0,9014 г); б – хлористый бутил (1,0100 г) + ЦПД (0,2040 г); в – этиловый спирт (0,4735 г) + ЦПД (0,1287 г). 1 – необлученный образец, 2 – образец облучен при 77 К. Доза облучения 50 (б) и 70 кДж (в)

Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ЦПД – ХБ: 1 – температура размягчения, 2 – кристаллизации, 3 – плавления

Рис. 3. Зависимость выхода полимера от дозы предварительного облучения при 77 К для различной концентрации ЦПД в растворе: 1 – 50, 2 – 25, 3 – 0,8 вес.%

приведена калориметрическая кривая разогревания 20%-ного раствора ЦПД в ХБ. Размягчение стекла наблюдается в этой системе при ≈ 97 К, далее система кристаллизуется (эндотермический пик при ≈ 128 К) и затем плавится (эндотермический пик при ≈ 140 К) (рис. 1, б).

Из калориметрических измерений, проведенных при разогревании растворов ЦПД в ХБ различной концентрации, была получена фазовая диаграмма системы (рис. 2)¹, из которой видно, что температура размягчения ≈ 97 К образцов практически не меняется при весовом содержании ЦПД в системе от 0 до 90%.

Разогревание γ -облученных при 77 К стеклообразных растворов ЦПД в ХБ приводит к эффективной полимеризации ЦПД. Тепловыделение, связанное с образованием полимера, наблюдается в узкой температурной области сразу же после перехода системы из стеклообразного состояния в вязкую переохлажденную жидкость (штриховая кривая на рис. 1, б). При кристаллизации и плавлении системы полимеризации уже не наблюдается. Терплота ΔH полимеризации ЦПД в матрице ХБ, определенная в серии экспериментов для интервала температур 95–105 К, оказалась равной $58,8 \pm 4$ кДж/моль.

¹ При замораживании ХБ он переходит в стеклообразное состояние. В ходе его разогревания размягчение стекла фиксируется при 96 К, кристаллизация – при 120 К и плавление – при 150 К [5].

С уменьшением концентрации ЦПД в растворе конверсия мономера Θ увеличивается и достигает ~40% при 0,3–1,5 всс.% ЦПД для дозы предварительного облучения ~50 кДж.

c, всс. %	82	77	70	48	24	9	3	1,5	0,8
θ, %	3	6	10	15	20	22	25	40	40

Отметим, что резкое возрастание выхода полимера начинается с концентрации ЦПД 2%, т. е. тогда, когда молекула мономера полностью окружена молекулами ХБ.

Интегральный выход полимера в ходе постполимеризации при расстекловании раствора ЦПД в ХБ возрастает с увеличением дозы предварительного облучения при 77 К и при 50 кДж достигает предельного значения (разного для различных исходных концентраций раствора), не меняющегося при дальнейшем увеличении дозы (рис. 3). Выход ПЦПД достигает предельного значения при малых (~50 кДж) дозах облучения, что наталкивает на мысль о ионной природе инициирующих процесс стабилизованных активных центров.

Для доказательства этого предположения было исследовано влияние оптического отбеливания на постполимеризацию ЦПД. С этой целью γ-облученные образцы подвергали действию света ртутной лампы ДРШ-1000 в течение нескольких часов при 77 К. В ходе такого отбеливания темная окраска радиолизованных образцов, вызванная наличием стабилизированных зарядов, постепенно исчезала и образец становился бесцветным. При нагревании отбеленных образцов в калориметре тепловыделения, связанного с постполимеризацией ЦПД, не наблюдалось, и полимер после разогревания выделить не удалось. Следовательно, радикальная постполимеризация ЦПД в указанных условиях не протекает. Между тем эти эксперименты наглядно свидетельствуют об ионной природе активных центров, инициирующих постполимеризацию ЦПД. По-видимому, такими центрами являются катионы или катион-радикалы, возникающие и стабилизирующиеся при 77 К в ходе радиолиза матрицы ХБ [6]. При нагревании системы до области ее размягчения, где создается достаточная молекулярная подвижность для роста полимерных цепей, эти частицы инициируют постполимеризацию ЦПД.

Известно, что катионная полимеризация ингибируется соединениями, содержащими атомы с неподеленной электронной парой, например спиртами. Действительно, в случае использования в качестве стеклющейся матрицы этилового спирта (температура размягчения этой матрицы такая же, как у ХБ) пострадиационная полимеризация ЦПД при нагревании облученных образцов не протекает (рис. 1, в). Более того, введение небольших количеств типичного катионного ингибитора – этилового спирта (1–5%) – в систему ЦПД – ХБ также приводит к подавлению постполимеризации ЦПД.

Интересно, что на радиационную постполимеризацию ЦПД–ХБ практически не влияют возможные примеси воды в мономере и ХБ. По-видимому, при столь низких температурах вода выделяется в кристаллическую фазу и не ингибирует катионную полимеризацию.

Полимеризация ЦПД на свободных ионах протекает с образованием звеньев 1,2- и 1,4- [7]. Полимер, выделенный сразу же после проведения пострадиационной полимеризации в ХБ, бесцветный, хорошо растворимый в ХБ. Была определена характеристическая вязкость полученного полимера (постполимеризация 20%-ного раствора ЦПД в ХБ, доза 50 кДж) в бензоле и по данным [8] оценена его средняя молекулярная масса $\bar{M}_v = 8 \cdot 10^4$. При хранении на воздухе происходит его окисление и структурирование, полимер окрашивается и становится нерастворимым.

Полученные спектры комбинационного рассеяния и ИК-поглощения свежеприготовленного бесцветного ПЦПД (рис. 4) хорошо совпадают со спектрами полимера, приведенными в работах [8–10]. О наличии двойных связей C=C в ПЦПД, полученном при радиационной постполимеризации в ХБ, свидетельствуют полосы валентных колебаний $\nu_{C=C}$ с час-

тотами 1620 см^{-1} (ИК-поглощение) и 1625 см^{-1} (комбинационное рассеяние), а также $\nu_{\text{C=CH}}$ с частотами 3045 см^{-1} (ИК-поглощение) и 3052 см^{-1} (комбинационное рассеяние) (рис. 4). В ИК-спектре окрашенного полимера (хранение на воздухе в течении 1 ч при 300 K) появляются полосы поглощения с частотами 1700 и 3450 см^{-1} , которые относятся, по-видимому, к валентным колебаниям связей C=O и OH соответственно. Кроме того, увеличивается фон в области 1000 – 1200 см^{-1} и появляется слабая линия с частотой 850 см^{-1} , что указывает на образование поперечных связей C=O=C . С увеличением времени хранения полимера при комнатной температуре или с повышением температуры интенсивность этих

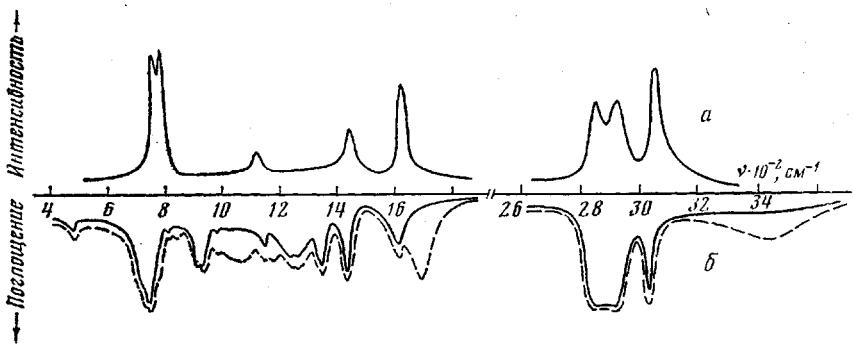


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния (а) и ИК-поглощения (б) ПЦПД, неокисленного (сплошные линии) и окисленного (штриховые)

полос возрастает. Такой же характер окисления ПЦПД на воздухе с образованием связей C=O , OH и C=OC отмечался и в работах [8, 9]. Анализ полученных спектральных данных позволяет предположить, что ПЦПД, полученный при пострадиационной полимеризации ЦПД при расстекловывании матрицы ХБ, имеет одну из структур, предложенных в работе [8].

Таким образом, использование метода постполимеризации при расстекловывании матрицы ХБ при низких температурах позволяет провести эффективную катионную полимеризацию ЦПД. Особенностью этого процесса является отсутствие каких-либо специальных требований к осушке мономера и растворителя. В момент перехода из стеклообразного состояния в вязкую переохлажденную жидкость катионные центры, образовавшиеся при радиолизе, эффективно инициируют рост полимерной цепи. Такое увеличение эффективности инициирования, по-видимому, связано с проведением процесса при весьма низких температурах (95 – 105 K), в результате чего возрастает время жизни катионного центра и устраняется ингибирующее действие примесей воды, выделяющейся в отдельную фазу. Можно предположить также, что описанный процесс имеет более широкое применение и пригоден для проведения ионной радиационной полимеризации в других системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баркалов И. М. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 2, с. 362.
2. Bonin M. A., Busler W. R., Williams F. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 2, p. 199.
3. Павлинов Л. И., Папурова Л. В. В кн.: Строение веществ и физико-химический анализ. Калинин, 1973, с. 76.
4. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 723.
5. Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Химия высоких энергий, 1977, т. 2, № 6, с. 438.
6. Arai S., Kira A., Yamamura M. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, № 18, p. 1968.
7. Кеннеди Д. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978, с. 218.
8. French P. V., Wasserman A. J. Chem. Soc., 1963, v. 2, p. 1044.
9. Aso C., Kunitake T., Ushio S. Chem. High Polymer, 1962, v. 19, № 202, p. 212.
10. Sigwalt P., Vairon J.-P. Polycyclopentadienes de hauts Poids moléculaires obtenus par polymérisation cationique. Paris: Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 482.

RADIATION-INDUCED IONIC POLYMERIZATION
AT LOW TEMPERATURES. CYCLOPENTADIENE
IN GLASSY MATRIX OF BUTYL CHLORIDE

*Muidinov M. R., Kichigina G. A., Kiryukhin D. P.,
Barkatov I. M.*

S u m m a r y

The kinetics of ionic polymerization of cyclopentadiene in the butyl chloride matrix has been studied by the method of low-temperature postirradiation polymerization at softening of glassy system. This process does not require any special methods of drying of the monomer and solvent. The depression of polymerization by optical bleaching or introducing of compound containing atoms with non-divided electronic pair proves the cationic mechanism of the reaction at low temperatures.