

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫМ ПАРАМАГНИТНЫМ РЕЗОНАНСОМ *N*-ВИНИЛ-ФТАЛИМИДА, ОБЛУЧЕННОГО $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЕМ

Й. МЕНЦЗЕЛ, Й. ВАРГА, Д. ХАРДИ

Кафедра Пластмасс и Резины Будапештского Технического Университета

Поступило 13 марта 1978 г.

Оказываемое на ход твердофазной полимеризации влияние кристаллохимических факторов целесообразно изучать на примере кристаллических мономеров, обладающих полиморфными модификациями.

Ранее [1] было установлено, что *N*-винил-фталимид (ВФИ) имеет две энантиотропные и одну монотропную модификации. При изучении прямой и пост-полимеризации было установлено, что различные полиморфные модификации ВФИ полимеризуются с различной скоростью в твердой фазе. Суммарная скорость твердофазной полимеризации определяется совокупностью всех элементарных реакций, в том числе и реакцией иницирования, поэтому необходимо определить влияние кристаллохимических факторов и на реакцию образования радикалов.

В настоящей работе изучалась природа радикалов, образующихся при низкотемпературном ( $-196^\circ\text{C}$ ) облучении двух модификаций ВФИ-а, а также превращение первичных радикалов при повышении температуры. С помощью спиновой ловушки попытались определить структуру растущих радикалов при полимеризации ВФИ-а в жидкой фазе.

## Экспериментальная часть

ВФИ получали [2] и очищали [1] ранее описанными способами. Спектры ЭПР записывали на спектрометре JES—PE—IX (фирмы JEOL). Статическое магнитное поле модулировалось переменным полем частоты 100 кГц. Частота радиочастотного поля была примерно 9300 МГц.

Образцы кристаллического ВФИ-а облучались дозой 5 Мрад в источнике  $\gamma$ -излучений  $\text{Co}^{60}$  номинальной активности 80 000 Ci.

Растворы ВФИ-а, содержащие соединение спиновой ловушки, облучались дозой 0,02 Мрад в источнике  $\gamma$ -излучений  $\text{Co}^{60}$  номинальной активности 500 Ci.

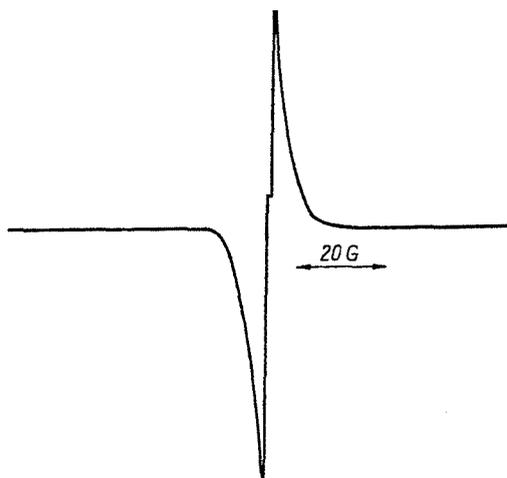


Рис. 1. Спектр ЭПР модификации I ВФИ-а, облученного при  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

### Результаты и обсуждение

При  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  были облучены следующие образцы кристаллического ВФИ-а:

а) модификация I, получаемая кристаллизацией расплава мономера ( $T_{пл} = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),

б) модификация II, получаемая из раствора при комнатной температуре ( $T_{пл} = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Спектры ЭПР этих образцов неодинаковы. Спектры модификации I показан на рис. 1. Из него следует, что этот спектр является наложением по крайней мере двух спектров. Это более отчетливо видно при расширенной записи (рис. 2).

По спектру ЭПР модификации II ВФИ-а (рис. 3) можно предположить, что имеется сверхтонкое взаимодействие с ядром азота:  $a_N \approx 3\text{ G}$ . Кроме того, на этот спектр накладывается широкий триплет с константой сверхтонкого расщепления около  $20\text{ G}$ .

В спектре обеих модификаций появляются линии водорода с константой сверхтонкого расщепления  $a_H = 502,6\text{ G}$  (рис. 4). Необходимо отметить, что концентрация атомарного водорода в облученной модификации I. примерно в два раза больше, чем в модификации. II.

Все это указывает на то, что структура первичных радикалов, образующихся из различных модификаций, может быть различной.

Применением поликристаллических образцов, к сожалению, нельзя определить структуру первичных радикалов. Однако на основе полученных результатов можно сделать некоторые выводы.

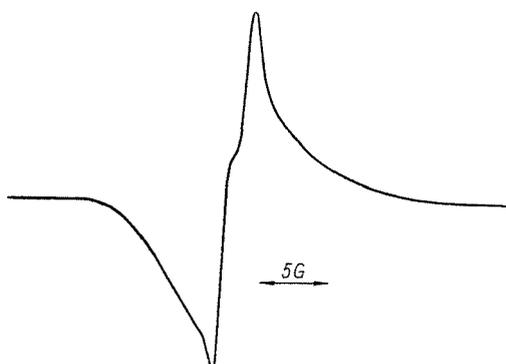


Рис. 2. Расширенный спектр модификации I ВФИ-а

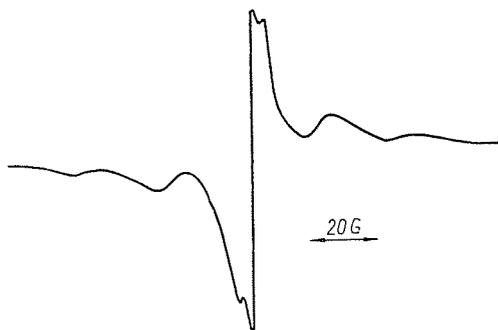


Рис. 3. Спектр ЭПР модификации II ВФИ-а, облученного при  $-196^{\circ}\text{C}$

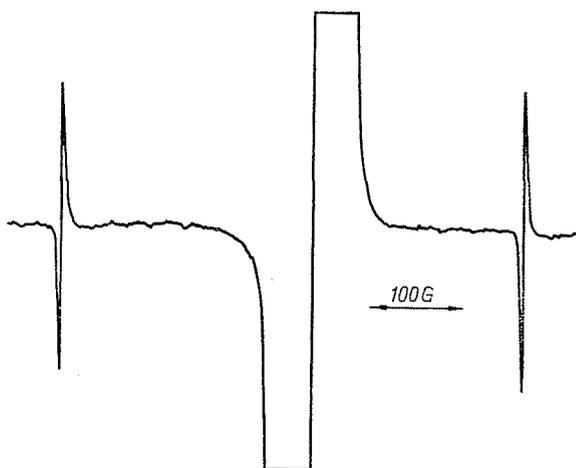


Рис. 4. Спектр ЭПР модификации II ВФИ-а с линиями атомарного водорода

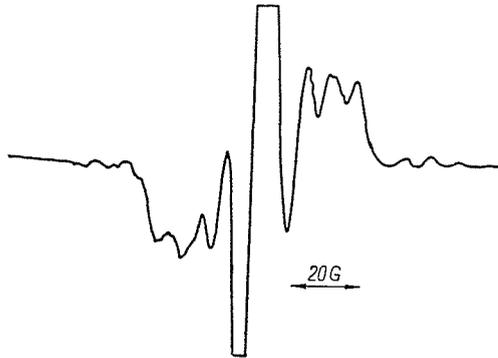


Рис. 5. Спектр ЭПР модификации I ВФИ-а, записанный при  $-80^{\circ}\text{C}$

По ширине спектра, показанного на рис. 1, вероятно, что неспаренный электрон находится в двойном кольце молекулы ВФИ-а, значит при облучении модификации I происходит электронный захват молекулой, получается анион-радикал ВФИ-а. При повышении температуры атомы водорода присоединяются к молекулам (а не к анион-радикалам) ВФИ-а, и возникают радикалы, способные уже инициировать полимеризацию.

Это подтверждается также и тем, что в области температур  $-120, \div -100^{\circ}\text{C}$  из спектра исчезают линии водорода, а характер спектра ВФИ-а резко изменяется (рис. 5). При дальнейшем повышении температуры этот спектр постепенно изменяется и переходит в спектр, показанный на рис. 6, который представляет собой наложение триплетного спектра на намного более интенсивный синглет.

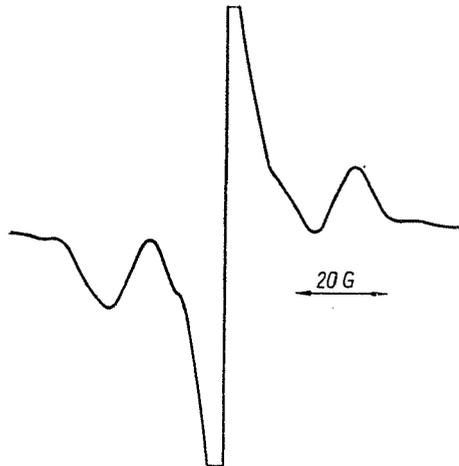
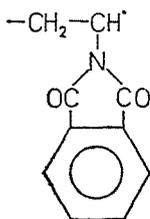


Рис. 6. Спектр ЭПР модификации I ВФИ-а, нагретого до комнатной температуры

При повышении температуры спектр ЭПР модификации II ВФИ-а постепенно переходит в широкий триплет с константой сверхтонкого расщепления  $a_H = 21 \text{ G}$ . Соотношение интенсивности линий 1 : 2 : 1, отсюда вытекает, что спектр происходит от полимерного радикала (который и наблюдается обычно при твердофазной полимеризации винильных соединений, см. например [3]), имеющего следующее строение:



Также, как и в спектрах других полимерных радикалов на основе винильных мономеров, кроме триплета в спектре присутствуют две сателлитные линии, происхождение которых приписывают либо группам  $-\dot{C}H_2$ , либо же конформационным изомерам полимерного радикала.

Необходимо подчеркнуть, что линии водорода из спектра модификации II исчезают в той же области температур, как и из спектра модификации I. Это однако не вызывает внезапного изменения в характере спектра. В этой температурной области широкий триплет, наблюдаемый при  $-196^\circ\text{C}$  (рис. 3) начинает сильно расти, и, как видно из рис. 7, при комнатной температуре имеются в основном полимерные радикалы, на спектр которых накладывается синглетная линия.

На основании вышеописанного процесс иницирования в образцах, облученных при  $-196^\circ\text{C}$ , можно представить следующим образом.

Под действием облучения в модификации I происходит электронный захват молекулами ВФИ-а, и получаются анион-радикалы ВФИ-а. Одновременно возникают и атомы водорода. При повышении температуры атомы водорода присоединяются к молекулам ВФИ-а. Возникающие таким путем радикалы являются инициаторами полимеризационного процесса. Анион-радикалы ВФИ-а не участвуют в процессе полимеризации, они довольно

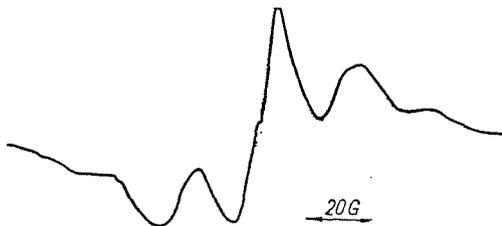


Рис. 7. Спектр ЭПР модификации II ВФИ-а, нагретого до комнатной температуры

устойчивы и преобладают в спектре даже при комнатной температуре. Предположение о возникновении анион-радикала ВФИ-а подтверждается и квантовохимическими расчетами, проведенными методом Паризера—Парра—Поппа [4]: на атоме азота найден довольно сильный парциальный положительный заряд, который может содействовать захвату электрона.

Из модификации II при облучении уже при  $-196^\circ\text{C}$  возникают иницирующие радикалы. Атомы водорода, образующиеся под действием  $\gamma$ -излучения при повышении температуры, присоединяясь к мономеру, только увеличивают концентрацию уже имеющихся иницирующих радикалов. Заниженную склонность модификации II к образованию анион-радикалов пока не удалось объяснить.

Различную реакционную способность полиморфных мономеров в твердофазной полимеризации обычно объясняют особенностями реакции роста из-за неодинаковой молекулярной ориентации и расположения винильных групп.

Из наших результатов однозначно следует, что ход радиоллиза, природа образующихся радикалов и их химические превращения обуславливаются различием в структуре кристаллической решетки полиморфных мономеров. Вследствие этого физическая структура мономера играет важную роль не только в реакции роста, но и в реакции иницирования твердофазной полимеризации полиморфных мономеров.

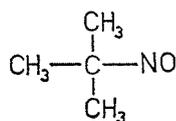
Интересно отметить, что иницирующие мономерные радикалы образуются в модификации II уже при низкотемпературном облучении, а в модификации I только при повышении температуры, хотя по кинетическим данным модификация I является более реакционноспособной в прямой и пост-полимеризации, проведенных при комнатной и повышенной температурах [1]. Для объяснения этого наблюдения можно привести два предположения:

а) При повышенных температурах электронный захват, сильно выраженный для модификации I, не является определяющим в процессе твердофазной полимеризации;

б) Скорость твердофазной полимеризации лимитируется элементарной реакцией роста или подвижностью радикалов, сильно зависящих от строения решетки.

Экспериментальная проверка этих предположений проводится в настоящее время в нашей лаборатории.

С целью определения природы растущих радикалов в полимеризации ВФИ-а были проведены опыты в жидкой фазе в присутствии синевой ловушки. Бензольный раствор ВФИ-а облучался при комнатной температуре в присутствии 2-метил-2-нитрозо-пропана:



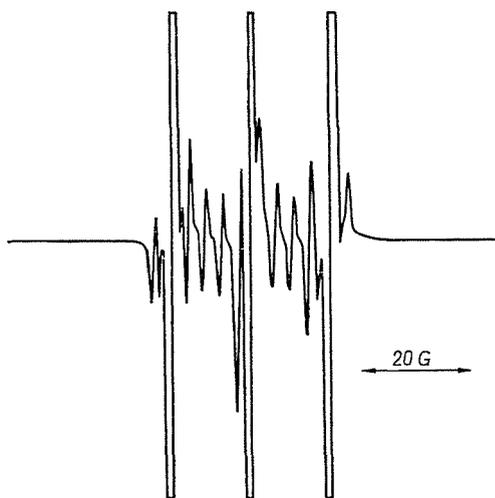
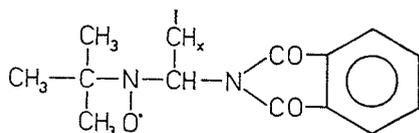


Рис. 8. Спектр ЭПР бензольного раствора ВФИ-а, содержащего 2-метил-2-нитрозо-пропан облученного при комнатной температуре дозой 0,02 Мрад

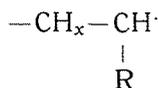
Из литературных данных [5] известно, что применение этого соединения в качестве спиновой ловушки усложняется тем обстоятельством, что раствор спиновой ловушки дает интенсивный триплетный спектр ЭПР с константой сверхтонкого расщепления  $a_N = 15,3$  G под действием  $\gamma$ -излучения или УФ-света. В бензольном растворе спиновой ловушки, содержащей ВФИ, регистрируется спектр, показанный на рис. 8. Определение строения уловленных радикалов при применении данной спиновой ловушки при любом соотношении концентраций спиновой ловушки и ВФИ-а затруднено, ибо названный триплет всегда имеет намного большую интенсивность, чем линии уловленных радикалов. Несмотря на это, из спектра облученного образца можно установить, что на триплет накладывается дублет триплетов. Это должно соответствовать взаимодействию неспаренного электрона с ядром, имеющим спин  $I = 1$  (азот), и другим ядром, имеющим спин  $I = 1/2$  (водород):  $a_N = 3,4$  G,  $a_H = 16,6$  G

Вероятно, что этот спектр соответствует радикалу со следующим строением:



Возможно образование и других радикалов, однако они не могут быть идентифицированы вследствие интенсивного спектра спиновой ловушки.

Разрешенный дублет триплетов прямо показывает, что при облучении при комнатной температуре из молекул ВФИ-а возникают обычные для винильных мономеров радикалы со следующим строением:



Взаимодействие с  $\beta$ -протонами не разрешено, их число поэтому нельзя определить.

### Резюме

Исследовано влияние полиморфизма на строение первичных радикалов, возникающих под действием  $\gamma$ -излучения при  $-196^\circ\text{C}$ . Показано, что при радиоллизе различных модификаций N-винил-фталимида образуются неодинаковые первичные радикалы, и при повышении температуры эти радикалы ведут себя по разному. В облученных образцах при низких температурах найдены спектральные линии атома водорода, и высказано предположение о существенной роли атомов водорода в превращении первичных радикалов одной из модификаций при повышении температуры.

С помощью спиновой ловушки было показано, что при облучении N-винил-фталимида в жидкой фазе (при комнатной температуре) образуются обычные для винильных мономеров радикалы.

### Литература

1. HARDY, GY., VARGA, J., NAGY, G., CSER, F., JOVBAGY, M., Kinetics and Mechanism of Polymer reactions, Vol. IV, p. 69. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1969
2. Николаев А. Ф., Ушаков С. Н., Изв. Акад. Наук, Отдел Хим. Наук, 1235 (1957)
3. СНАСНАТУ, С., FORCIGNI, A., J. Polym. Sci., **10**, 129 (1972)
4. Чер Ф., Неопубликованные результаты
5. WAJER, Th. J. W., MASCOB, A., DE BOER, Th. J., VAN WOORST, G. D. W., Tetrahedron, **23**, 4021 (1967)

Д-р Йожеф Менцзел

Д-р Йожеф Варга

Проф. Д-р Дьюла Харди

} Н-1521 Будапешт