

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, XI\*

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ  
N-ВИНИЛСУКЦИНИМИД И СУКЦИНИМИД

ДЬ. ХАРДИ, Й. ВАРГА и Ф. ЧЕР

Политехнический Институт, Будапешт, Кафедра пластических  
масс и резины

(Поступило 1. 17, 1966 г.)

В реакциях твердофазной полимеризации физические и кристаллохимические факторы играют решающую роль. Действие различных не полимеризующихся добавок на твердофазную полимеризацию исследовалось в случае многих мономеров [1, 2], но за исключением акриламида и пропиламида [3] не исследовались физические состояния и структура полимеризуемой системы, образующейся в присутствии добавок, т. е. не исследовалась их связь с закономерностями полимеризации.

В нашей предыдущей работе [4] на примере твердофазной сополимеризации N-винилсукцинимида (NВСИ) и N-винилпирролидона было показано, что в двухкомпонентных твердых системах между фазовой диаграммой, характеризующей физическое состояние, и скоростью реакции существует определенная зависимость. К такому же заключению пришли и в случае других двухкомпонентных систем [5, 6]. Весьма интересным кажется исследование действительности подобных заключений и в случае таких двухкомпонентных систем, в которых только один компонент способен к полимеризации. В настоящей работе нами исследовалось влияние не полимеризующегося сукцинимида (СИ) на радиационную твердофазную полимеризацию NВСИ с выявлением связи между физическим состоянием системы и закономерностями реакции.

## Экспериментальная часть

Синтез и очистка NВСИ-а ( $T_{пл} = 48^\circ \text{C}$ ), подготовка образцов и их облучение проводились по описанной ранее методике [7, 8]. СИ перед использованием перекристаллизовался из изо-пропилового спирта ( $T_{пл} = 124^\circ \text{C}$ ). Твердофазная полимеризация исследовалась гравиметрическим путем, выход полимера считался от содержания NВСИ образцов. В ходе гравиметрических измерений полимер осаживался метанолом. Жидкофазная полиме-

\* Часть X: Magyar Kémiai Folyóirat 71, 447 (1965).

ризация исследовалась с помощью дилатометрического метода. Фазовая диаграмма определялась с помощью поляризационного оптического метода [9]. Молекулярный вес поли-NBCI-а определялся на основании характеристической вязкости в хлороформе при 20° С [10].

Для рентгеноскопического анализа двухкомпонентной системы по методу Дебая—Шеррера готовились жидкие смеси различного состава в капиллярах Линдемманна диам. в 0,3 мм, запаивались и выдерживались при комнатной температуре. Образцы в зависимости от состава спустя 16—60 минут закристаллизовались в течение 2—4 минут. Рентгенограммы подготовленных таким образом образцов снимались в камере Дебая—Шеррера. Целью этих исследований было определение относительного изменения размера кристалликов в зависимости от состава. Для съемок использовался прибор для исследования тонкой структуры Мюллер—Мирко III при напряжении 49 кв и 20 ма тока. Время съемки — 1 час.

Дифрактометрические исследования проводились на диффрактометре Мюллер—Мирко III. в области  $2\theta = 3—45^\circ$  при комнатной температуре. Жидкие смеси закристаллизовались, растирались в агатовой ступке, и приготовленные таким образом образцы снимались на приборе с напряжением 49 кв и 20 ма с использованием  $Cu—K_\alpha$ -излучения фильтрованного никелем, со скоростью 1°/минуту. Целью этих исследований было уточнение растворимости компонентов в твердой фазе на основе положения углов Брэгга.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Фазовая диаграмма двухкомпонентной смеси NBCI—СИ показана на рис. 1. В смеси наблюдается эвтектика, с молярным соотношением компонентов NBCI : СИ = 8,6 : 1, 4, точка плавления которой равна 36° С. Фазовые диаграммы такого типа дают вещества, которые в жидком состоянии растворимы неограниченно друг в друге, а в твердой фазе вообще не растворяют друг друга. Отсутствие взаимной растворимости в твердом состоянии однозначно подтверждают также данные рентгено-дифракционных измерений, изображенные на рис. 2. Из этого можно видеть, что характерные для компонентов углы Брэгга ( $2\theta$ ) не изменяются с изменением соотношения компонентов. Следовательно, при замораживании системы NBCI—СИ образуется механическая смесь кристаллов двух компонентов. Из изображенных на рис. 3. диаграмм Дебая—Шеррера можно видеть, что текстура твердой системы наиболее тонкая у эвтектического состава. При переходе к неэвтектическим составам наряду с эвтектическими смесями кристаллов (Е), находящийся в избытке компонент существует в форме больших кристаллов, на что указывают появляющиеся в непрерывных линиях отдельные точки.

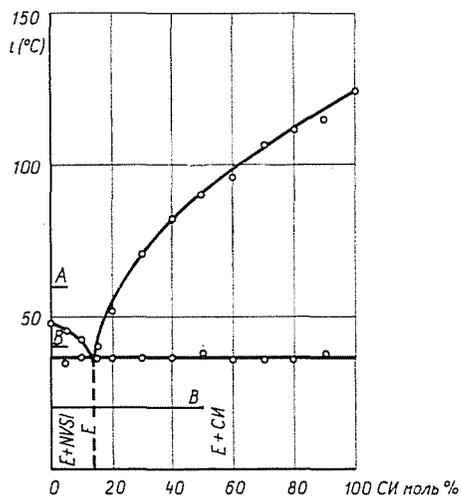


Рис. 1. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы N-винилсукцинимид и сукцинимид

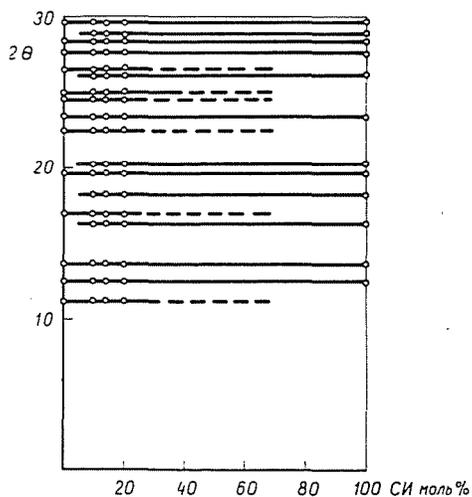


Рис. 2. Углы Брэгга ( $2\theta$ ) в зависимости от состава системы NВСИ—СИ

Влияние СИ-а на инициированную  $\gamma$ -излучением полимеризацию NВСИ-а исследовалось в различных физических состояниях:

- а) в жидкой фазе при  $60^\circ\text{C}$  (рис. 1. А.)
- б) между линиями солидус и ликвидус при  $40^\circ\text{C}$  (рис. 1. Б.)
- в) ниже линии солидус при  $20^\circ\text{C}$  в твердой фазе (рис. 1. В.)

При проведении полимеризации в различных физических состояниях выбиралась мощность дозы, обеспечивающая подходящую скорость полимеризации.

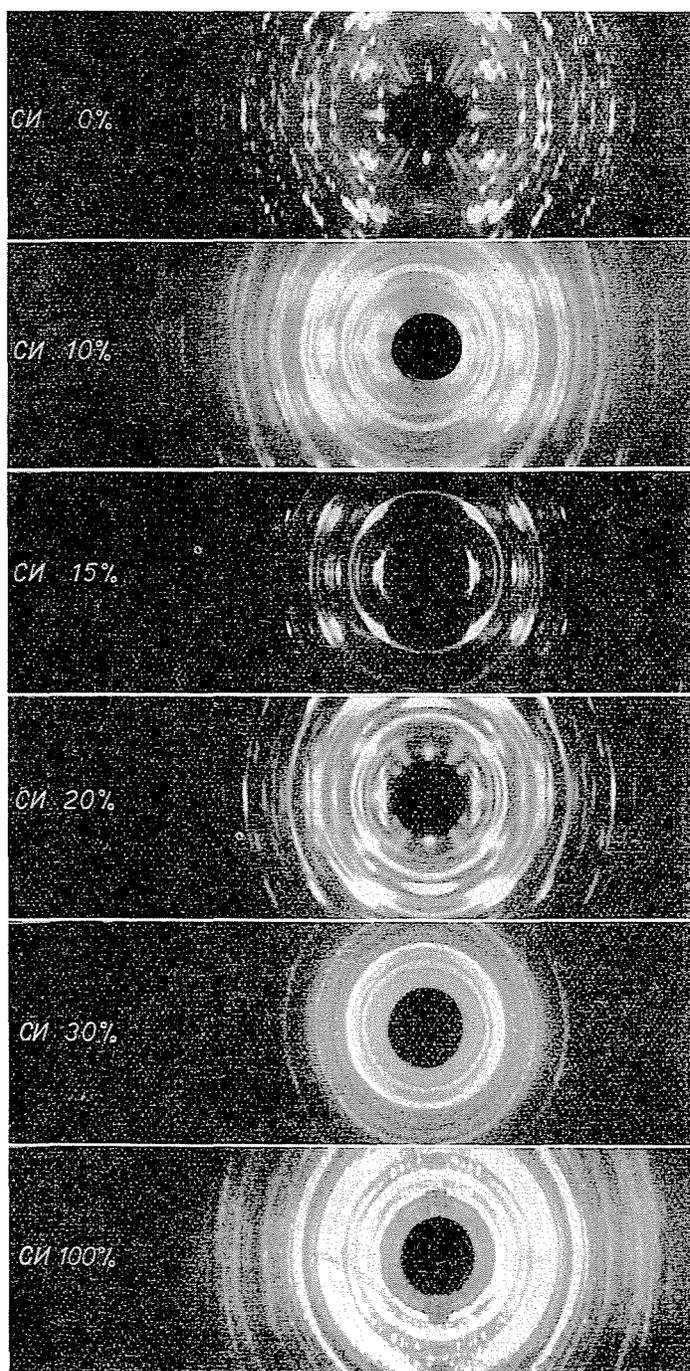


Рис. 3. Диаграмма Дебая—Шеррера для системы ИВСИ—СИ различных составов

В жидкофазной полимеризации не наблюдалось заметного влияния СИ-а на скорость полимеризации в исследованном диапазоне концентрации, молекулярный же вес полученного полимера незначительно снижается (таблица 1.). В области между кривыми ликвидус и солидус ( $40^{\circ}\text{C}$ ) полученные результаты были сообщены нами в [11]. В этой области увеличение количества СИ-а значительно ускоряет полимеризацию.

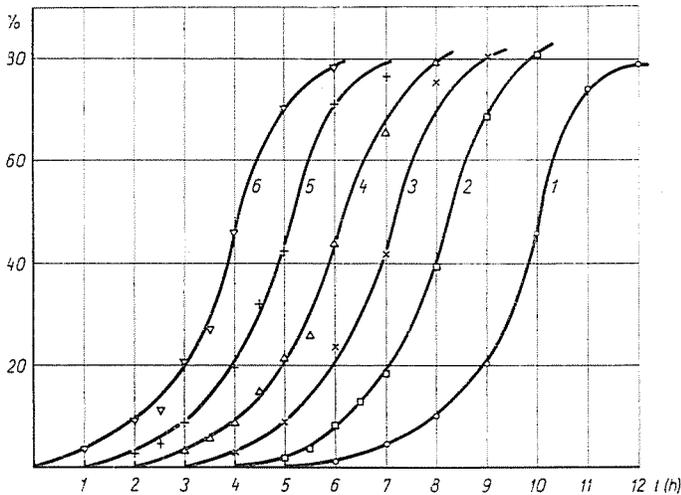


Рис. 4. Кинетические кривые твердофазной полимеризации системы NBSI-а и СИ-а различного состава при  $20^{\circ}\text{C}$ , мощность дозы:  $1,2 \cdot 10^5$  р/час, концентрация СИ-а в молярных %-ах:  $\circ$  — 0%,  $\square$  — 5%,  $\times$  — 10%,  $\triangle$  — 14%,  $+$  — 20%,  $\nabla$  — 50%

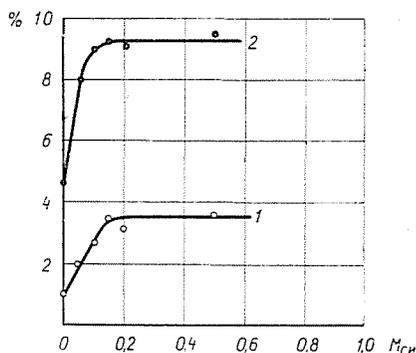
В области ниже линии солидус исследовалась кинетика твердофазной полимеризации и изменение молекулярного веса образующегося полимера в твердых смесях различного состава. Кинетические кривые полимеризации показаны на рис. 4. Так как кинетические кривые очень близко расположены друг к другу, при изображении каждую из них подвигали на час друг от

Таблица 1

Влияние сукцинимида на жидкофазную полимеризацию N-винилсукцинимида при  $60^{\circ}\text{C}$ , мощность дозы  $1,430$  р/час.

№	Количество сукцинимида вес %	Скорость %/час	$[\eta]$	$M \cdot 10^3$	$\bar{p} \cdot 10^{-3}$
1	0	39,3	2,34	8,22	6,57
2	0,25	36,6	2,20	7,62	6,10
3	0,50	37,2	2,24	7,80	6,24
4	1,00	37,8	2,20	7,62	6,10

друга. На *рис. 5.* изображены выходы полимеров при данных временах облучения в зависимости от состава. Из *рис. 4.* и *5.* видно, что увеличение количества СИ-а при составах между чистым НВСИ-ом и эвтектическим составом, ускоряет полимеризацию. В области между эвтектическим составом и чистым СИ-ом выход полимера независим от количества СИ-а. Из данных *рис. 4.* и *5.* видно что влияние СИ-а сильнее сказывается на начальной стадии полимеризации, дальше с протеканием полимеризации стираются различия в выходе полимера в смесях с различным содержанием НВСИ-а. На *рис. 6.* видна зависимость величины молекулярного веса от протекания реакции полимеризации в твердых растворах различных составов. Из результатов



*Рис. 5.* Зависимость выхода полимера от состава смеси НВСИ—СИ. Температура: 20° С, мощность дозы:  $1,2 \cdot 10^5$  р/час. Время облучения 1—1 час, 2—2 часа

следует, что с возрастанием количества СИ-а растет и молекулярный вес, по достижении же эвтектического состава и за ним молекулярный вес становится независимым от количества добавленного вещества (*рис. 6.* кривая 3.).

Влияние добавок на твердофазную полимеризацию можно объяснить несколькими факторами. Этими факторами являются: химическая природа добавки, изменение радиационно-химических условий под влиянием добавки, образование новой физической структуры полимеризующейся твердой фазы с добавлением инородного вещества. Тот факт, что СИ ускоряет твердофазную и жидкостно-твердофазную полимеризацию, а жидкофазную не ускоряет, указывает на то, что ускоряющее действие СИ-а имеет не химическую и не радиационно-химическую природу, а связано с чистыми физическими факторами.

Можно предположить, что СИ не проявляет своего действия на скорость реакции и на молекулярный вес образующегося полимера в жидкой фазе потому, что радиационно-химическая чувствительность и активность в переносе цепи СИ-а и мономера находятся в таком же порядке.

В области между линиями солидус и ликвидус замеченное ускоряющее действие связано с двумя факторами:

а) с ростом количества СИ-а возрастает относительное количество жидкой фазы и НДСИ в жидкой фазе значительно быстрее полимеризуется, чем в твердой фазе;

б) смоченные жидкой фазой поверхности кристалликов НДСИ-а обеспечивают очень благоприятные условия для начала полимеризации.

В ранее опубликованных нами работах [4—6] на примерах сополимеризации НДСИ-а и N-винилпирролидона, акриловой кислоты и акриламида, винилхлорацетата и акриловой кислоты указывалось, что условия полимеризации мономеров, полимеризующихся в твердой фазе по ускоряю-

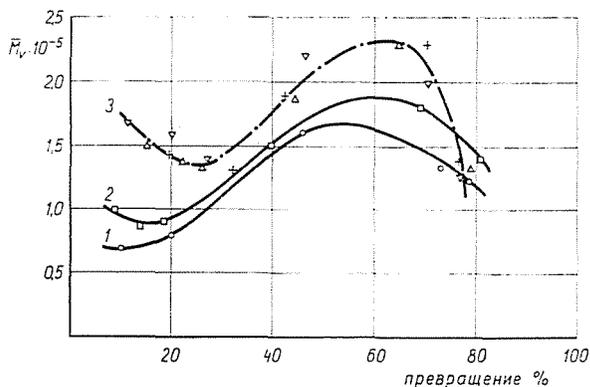


Рис. 6. Зависимость величины молекулярного веса от степени протекания реакции в твердых смесях различного состава (обозначения содержания СИ-а такие-же, как на рис. 4.)

щейся кинетике (облегченной нарушением кристаллической решетки), являются очень благоприятными в эвтектической смеси, имеющей чрезвычайно тонкую текстуру, большую удельную поверхность раздела кристаллов, и поэтому полимеризация идет с максимальной скоростью в эвтектических смесях.

Подобные закономерности можно наблюдать и в двухкомпонентной смеси НДСИ-а и СИ-а ниже линии солидус. По данным рентгено-структурного анализа в интервале между чистым НДСИ-ом и эвтектическим составом мономер образует эвтектическую смесь и отдельные большие кристаллы чистого мономера. В мере увеличения концентрации СИ-а до эвтектической смеси все большая часть мономера образует эвтектические кристаллические смеси, и удельная поверхность кристаллов-мономеров возрастает. Параллельно с этим возрастает и скорость полимеризации (рис. 5.). В области между эвтектикой и чистым СИ-ом мономер присутствует в системе только в форме эвтектической смеси и таким образом удельная поверхность мономера остается неизменной с изменением состава, поэтому в этой области скорость полимеризации не зависит от состава.

Чистый НВСИ полимеризуется с заметной скоростью в исследованных условиях (рис. 4 кривая 1), так НВСИ в твердой фазе одновременно полимеризуется и на поверхности кристаллов эвтектической смеси и в массе кристалла чистого мономера (в последнем случае, естественно, с меньшей скоростью) и поэтому в отличие от системы НВСИ-а и N-винилпирролидона полимеризация достигает большой степени превращения.

Зависимость молекулярного веса от степени протекания реакции (рис. 6.) также указывает на то, что реакция параллельно идет на различных поверхностях; условия для образования полимеров с большим молекулярным весом более благоприятны на поверхностях раздела фаз в эвтектической смеси, чем внутри монокристаллов. С протеканием реакции уменьшается пограничная поверхность кристаллов и вместе с нею падает и величина молекулярного веса, в то время, как в массе кристаллов мономера молекулярный вес полимера образуется по закономерностям, замеченным в чистом мономере (рис. 6, кривая 1). Результатом двух процессов является наблюдаемая зависимость молекулярного веса от глубины протекания полимеризации.

### Резюме

Система N-винилсукцинимид и сукцинимид характеризуется наличием эвтектической смеси состава 8,6 : 1,4 (НВСИ : СИ). Скорость твердофазной полимеризации возрастает по мере добавления сукцинимида до эвтектического состава, а потом не изменяется дальше. Рентгено-структурные исследования показали, что эвтектическая смесь представляет собой наиболее мелкодисперсную смесь кристаллов двух веществ, в которой имеется наибольшая гетерогенная поверхность соприкосновения, которая обеспечивает для полимеризации мономеров, полимеризующихся по ускоряющейся кинетике в твердой фазе, максимальную подвижность молекул мономера.

### Литература

1. MAGAT, M.: *Polymer* **3**, 449 (1962)
2. CHAPIRO, A.: *J. Polym. Sci. Part C*, **4**, 1551 (1963)
3. FADNER, T. A., MORAWETZ, H.: *J. Polym. Sci.* **45**, 475 (1960)
4. HARDY, GY.—VARGA, J.—NAGY, G.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **71**, 171 (1965)
5. HARDY, GY.—NAGY, L.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **71**, 91 (1965)
6. HARDY, GY.—BOROS-GYÉVI, J.—KORONCZAY, L.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **71**, 447 (1965)
7. HARDY, GY.—NYITRAI, K.—KOVÁCS, G.—FEDOROVA, N.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **69**, 437 (1963)
8. HARDY, GY.—VARGA, J.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **69**, 441 (1963)
9. KOFLER, L.—KOFLER, A.: *Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*. Universitätsverlag. Innsbruck. 1948.
10. SCHLUMBOM, P. C.: *Beitrag zur Polymerisation der N-Vinylsuccinimide*. Diss. Dokt. techn. Wiss. Eidgenöss. Techn. Hochschule. Zürich. Juris-Verlag. 1960.
11. HARDY, GY.—VARGA, J.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **70**, 258 (1964)

Gyula HARDY János VARGA Ferenc CSER	}	Budapest XI. Sztoczek u. 2, Венгрия
---	---	-------------------------------------