

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, VIII\*

Полимеризация винилхлорацетата в жидком, твердом и переохлажденном жидком состоянии, инициированная гамма-излучением

ДЬ. ХАРДИ и Э. БОРОШ-ДЕВИ

Политехнический Институт, Будапешт, Кафедра пластических масс и резины

(Поступило 17, I, 1966 г.)

До настоящего времени твердофазная полимеризация сложных виниловых эфиров была изучена на примере винилстеарата [1, 2], виниллаурата [3] и винилацетата [4]. Сложные виниловые эфиры с длинным алифатическим заместителем полимеризуются медленнее в твердой фазе, чем в жидкой фазе, но около точки плавления мономера скорость полимеризации резко увеличивается. Винилацетат полимеризуется в кристаллическом твердом состоянии практически без энергии активации, но медленнее, чем в жидкой фазе. В стеклообразном твердом состоянии скорость полимеризации в десять раз больше, чем в кристаллической твердой фазе. Около точки плавления винилацетата не наблюдается резкое увеличение скорости полимеризации.

В настоящей работе изучались закономерности полимеризации винилхлорацетата (т. пл. —33,5° С) в жидком, твердом и переохлажденном жидком состоянии, инициированной гамма-излучением.

## Экспериментальная часть

Винилхлорацетат получался винилированием хлоруксусной кислоты ацетиленом по прописи [5]. Характеристики применяемого мономера после двухкратной перегонки следующие:  $T_{пл} = -33,5^\circ \text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1,4422$ . Полимеризация проводилась в стеклянных ампулах диаметром 8 мм. Кинетика полимеризации определялась гравиметрически. Ампулы запаивались после трехкратного замораживания с последующим эвакуированием и продувкой азотом, очищенным от кислорода. Смеси, полученные по окончании полимеризации растворялись при  $-78^\circ \text{C}$  в ацетоне, содержащем бензохинон и осаждались петролейным эфиром, а потом сушились до постоянного веса. Характеристические вязкости полимеров определялись при  $20^\circ \text{C}$  в ацетоне с помощью вискозиметра Оствальда.

\* VII. Magyar Kémiai Folyóirat 71, 251 (1965).  
European Polymer Journal 1, 127 (1965).

## Результаты и их обсуждение

Кинетика радиационной полимеризации винилхлорацетата в жидкой фазе при разных температурах показана на рис. 1. На рис. 2. изображена кинетика полимеризации при  $0^{\circ}\text{C}$  при разных мощностях дозы. Как видно

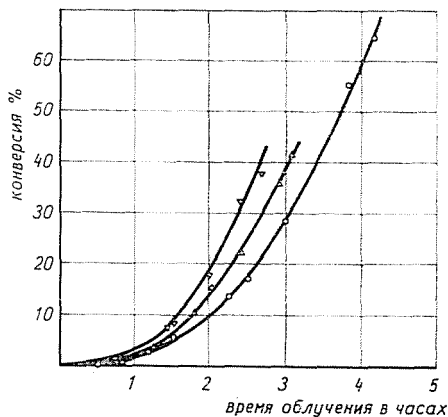


Рис. 1. Кинетические кривые радиационной полимеризации винилхлорацетата в жидкой фазе;  $\nabla$  при  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $\triangle$  при  $-15^{\circ}\text{C}$ ,  $\odot$  при  $-25^{\circ}\text{C}$ , мощность дозы 21 700 р/час

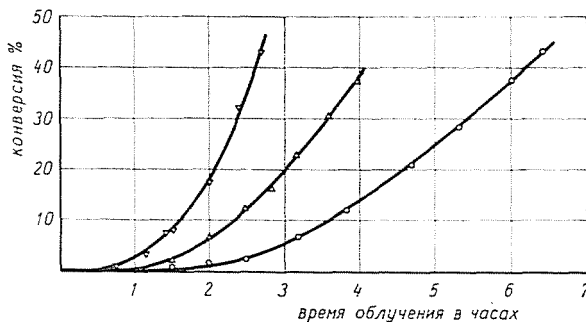
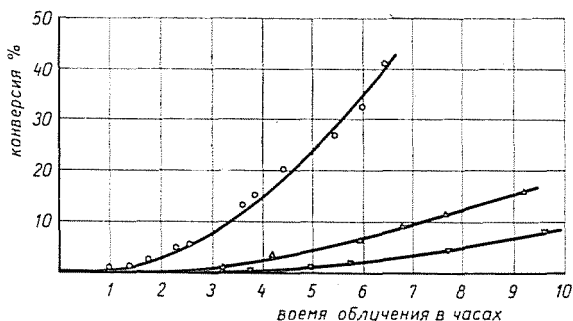


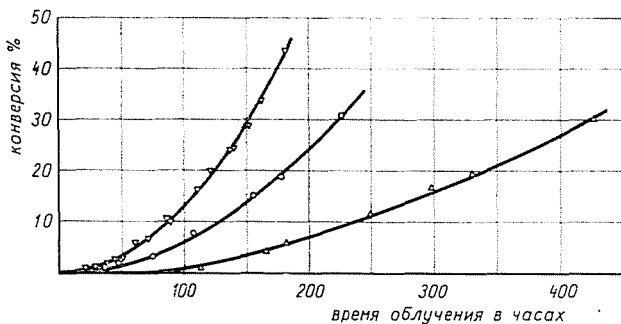
Рис. 2. Кинетические кривые радиационной полимеризации винилхлорацетата в жидкой фазе при  $0^{\circ}\text{C}$ , при мощностях дозы  $\odot$  6000,  $\triangle$  11 200 и  $\nabla$  21 700 р/час

из рисунков, кинетика жидкофазной полимеризации имеет ускоряющийся характер. Механизм полимеризации является радикальным, так как при  $0^{\circ}\text{C}$  в присутствии 0,1% дифенилпикрилгидразила полимеризация не началась даже после 20-ти часового облучения мощностью дозы 48 000 р/час, в то время, как без ингибитора при таких же условиях мономер превращается полностью в полимер за 2,5 часов облучения. На рис. 3. показана кинетика твердофазной полимеризации винилхлорацетата при разных температурах, а на рис. 4 — при  $-78^{\circ}\text{C}$  при разных мощностях дозы облучения. Кинетика твердофазной радиационной полимеризации имеет также ускоряю-

щийся характер, и как видно из *рис. 5* можно достигать практически 100%-ного превращения. На *рис. 6* изображена кинетика радиационной полимеризации винилхлорацетата при разных температурах более низких, чем точка плавления мономера, находящегося в переохлажденном жидком состоянии. *Рис. 7* показывает кинетику полимеризации в переохлажденном



*Рис. 3.* Кинетические кривые радиационной полимеризации винилхлорацетата в твердой фазе  $\odot$  при  $-36^{\circ}\text{C}$ ,  $\triangle$  при  $-43^{\circ}\text{C}$ , и  $\nabla$  при  $-50^{\circ}\text{C}$ , мощность дозы облучения 21 700 р/час



*Рис. 4.* Кинетические кривые радиационной полимеризации винилхлорацетата в твердой фазе при  $-78^{\circ}\text{C}$ , при мощностях дозы  $\triangle$  6000,  $\odot$  11 200 и  $\nabla$  21 700 р/час

жидком состоянии при  $-37^{\circ}\text{C}$  и при разных мощностях дозы облучения. Кинетика полимеризации в переохлажденном состоянии также имеет ускоряющийся характер и скорость полимеризации немного больше, чем при равных температурах, но в твердом состоянии. В случае винилхлорацетата также наблюдается ускоряющее действие переохлажденного жидкого состояния на скорость полимеризации. Это явление наблюдалось впервые в случае N-винилкапролактама [6].

В переохлажденном жидком состоянии при  $-37^{\circ}\text{C}$  в присутствии 0,1% дифенилпикрилгидразила при облучении мощностью дозы 105 000 р/час полимер не образуется. При таких же условиях без ингибитора величина конверсии 94%.

Для сравнения скоростей полимеризаций, имеющих одинаковой ускоряющийся характер в жидком, твердом и переохлажденном жидком состояниях, сравнивались тангенсы углов наклона касательных к кривым при

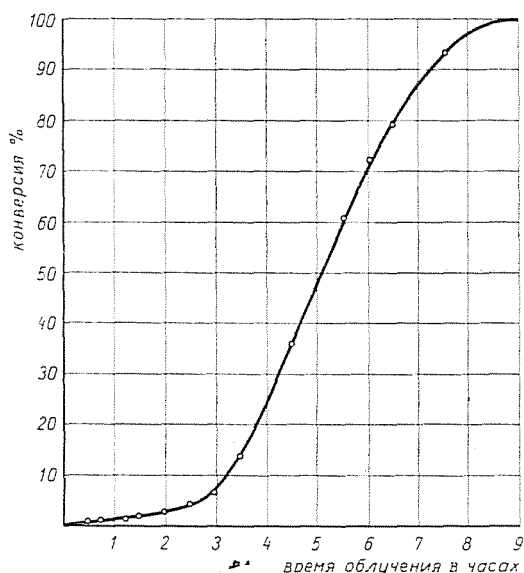


Рис. 5. Кинетические кривые радиационной полимеризации винилхлорацетата в твердой фазе до 100%-ного превращения при  $-40^{\circ}\text{C}$ ; мощность дозы 48 000 р/час

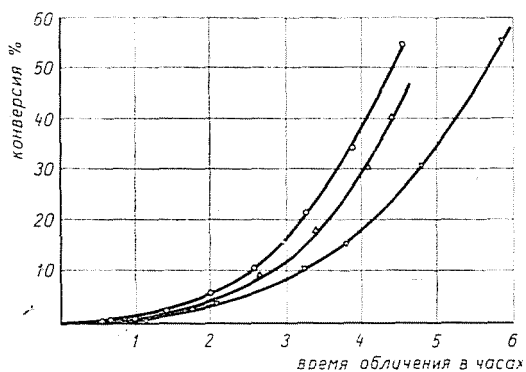


Рис. 6. Кинетические кривые радиационной полимеризации винилхлорацетата в переохлажденном жидком состоянии  $\odot$  при  $-36,5^{\circ}\text{C}$ ,  $\triangle$  при  $-43^{\circ}\text{C}$  и  $\nabla$  при  $-50^{\circ}\text{C}$ ; мощность дозы 21 700 р/час

10%-ном превращении. На основе экспериментальных данных, изображенных на рисунках 2, 4 и 7 можно установить, что скорость полимеризации в жидкой фазе пропорциональна степени 0,55, в случае твердофазной полимеризации — степени 0,71 и в случае переохлажденной жидкофазной поли-

меризации — степени 0,76 мощности дозы. В случае жидкофазной полимеризации величина 0,55 свидетельствует о радикальном механизме и о бимолекулярном обрыва цепей. Доказательством радикального механизма можно считать также ингибирующее действие дифенилпикрилгидразила на жидкофазную полимеризацию. Зависимость скорости твердофазной полимеризации в степени 0,71 от мощности дозы свидетельствует о том, что механизм обрыва цепей изменяется, иначе говоря, об одновременном происхождении би- и мономолекулярных обрывов роста цепей. То же самое можно сказать о

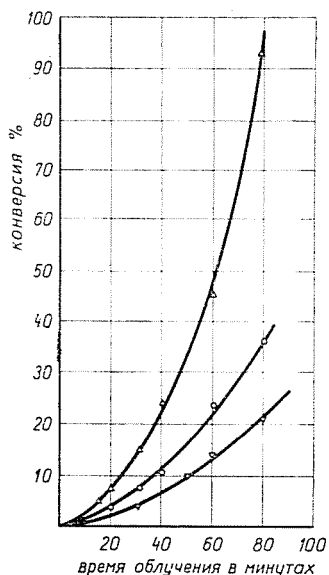


Рис. 7. Кинетические кривые радиационной полимеризации винилхлорацетата в переохлажденном жидком состоянии при  $-37^{\circ}\text{C}$ , мощность дозы  $\nabla$  6000,  $\odot$  11 200,  $\triangle$  21 700 р/час

переохлажденном жидком состоянии. На рис. 8. показана зависимость скоростей полимеризации от температуры в разных агрегатных состояниях. Твердофазная полимеризация идет медленнее, чем жидкофазная. Около точки плавления наблюдается перелом в зависимости скоростей от температуры. Энергия активации жидкофазной полимеризации, определенная на основе данных рисунки 8. равна 1,7 ккал/моль, т. е. меньше соответствующих величин для других мономеров, полимеризующихся в жидкой фазе по радикальному механизму. Так, например, в случае винилацетата величина энергии активации 3,7 ккал/моль [4], виниллаурата 6,65 ккал/моль [3]. Снижение энергии активации винилхлорацетата по сравнению с указанными выше мономерами вызвано большей полярностью винилхлорацетатных радикалов, обусловленной присутствием в нем атома хлора и, следовательно,

возросшей энергией активации реакции обрыва цепи  $\left(E = E_p - \frac{1}{2} E_{об}\right)$ .

Величина энергии активации полимеризации в твердой фазе значительно бóльшая — 6,1 ккал/моль, что свидетельствует о том, что в кристаллической решетке винилхлорацетата, по-видимому, виниловые группы ориентируются недостаточно благоприятно с точки зрения полимеризации и для образования полимерной цепи молекулами мономера, принимающим участие в росте цепи, необходимо преодолеть значительный энергетический барьер.

В переохлажденной жидкофазной полимеризации энергия активации одинакова с жидкофазной полимеризацией, т. е. равна 1,7 ккал/моль. Это

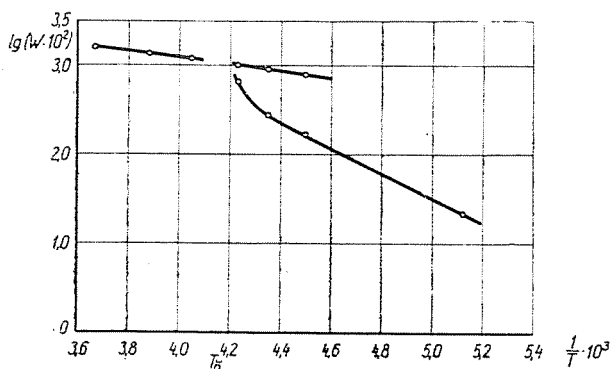


Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации винилхлорацетата от температуры в различных фазах, при мощности дозы 21 700 р/час

свидетельствует о том, что в переохлажденном жидком состоянии не появляется упорядоченное и зафиксированное и, по-видимому, неблагоприятное расположение молекул мономера, характерное на кристаллическую решетку.

На рис. 9 показаны величины вязкости, пропорциональные молекулярным весам полимеров, полученных в различных условиях, в зависимости от степени превращения. Очевидно, что в жидкой фазе с превращением линейно растет и молекулярный вес образующегося полимера, причем, чем ниже температура полимеризации, тем больше молекулярный вес при той же мощности дозы. Молекулярный вес полимеров, полученных при различных мощностях дозы в жидкой фазе, одинаков, и изменяется приблизительно в одинаковой мере со степенью превращения. В переохлажденном жидком состоянии молекулярный вес полимера также выше при более низкой температуре, а при исследованных двух температурах ( $-50^\circ \text{C}$  и  $-36,5^\circ \text{C}$ ) растет одинаково, линейно с конверсией.

Следует особо подчеркнуть, что молекулярный вес полимера, полученного при твердофазной полимеризации, зависит только от температуры

и не зависит от степени превращения и от мощности дозы. Подобное явление уже наблюдалось нами при радиационной твердофазной полимеризации цетилметакрилата [6]. Эти экспериментальные данные позволяют предположить, что в твердом кристаллическом мономере степень роста полимерных

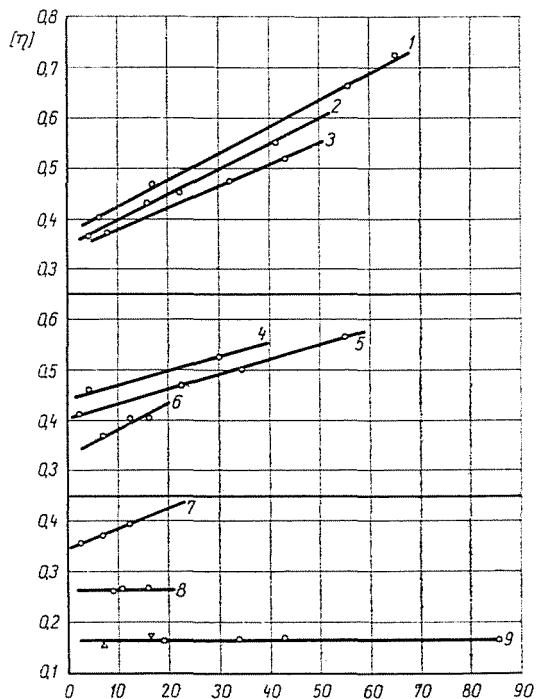


Рис. 9. Изменение характеристической вязкости поливинилхлорацетата, полученного в различных условиях, в зависимости от степени превращения

1. в жидкой фазе при  $-26^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 21 700 р/час.
2. в жидкой фазе при  $-15^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 21 700 р/час.
3. в жидкой фазе при  $0^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 21 700 р/час.
4. в переохлажденной жидкой фазе при  $-50^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 21 700 р/час.
5. в переохлажденной жидкой фазе при  $-36,5^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 21 700 р/час.
6. в жидкой фазе при  $0^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 11 200 р/час.
7. в жидкой фазе при  $0^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 6000 р/час.
8. в твердой фазе при  $-43^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 21 700 р/час.
9. в твердой фазе при  $-78^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы  $\odot$  21 700,  $\triangle$  11 200,  $\nabla$  6000 р/час.

цепей определяется факторами, связанными с кристаллической структурой, как, например, расположение и число дефектов решетки или поверхности раздела кристаллов.

В таблице 1 показано влияние различных количеств бензохинона и дифенилпикрилгидразила на выход твердофазной полимеризации и на молекулярный вес полученных полимеров. Из данных таблицы хорошо видно, что с ростом концентрации ингибитора скорость полимеризации и молеку-

Таблица I

Действие ингибиторов на твердофазную полимеризацию винилхлорацетата при  $-78^{\circ}\text{C}$ , мощности дозы 21700 р/час (облучение в течение 90 часов)

Ингибитор	%	% превра- щения	чуд'с
бензохинон	0	11,95	0,55
бензохинон	0,018	13,4	0,56
бензохинон	0,55	10,4	0,505
бензохинон	3,8	9,6	0,48
дифенилпикрилгидразил	—	10,3	0,525
дифенилпикрилгидразил	0,76	9,15	0,457
дифенилпикрилгидразил	4,37	8,14	0,415

лярный вес образованных полимеров не в значительной степени, но показывают тенденцию к снижению. При сравнении с твердофазной радиационной полимеризацией винилацетата [4] можно установить, что винилхлорацетат полимеризуется на порядки быстрее в твердой фазе при действии дозы излучения на порядки меньше. (Винилацетат дает 0,5% полимера при температуре  $-120^{\circ}\text{C}$ , т. е. при температуре на  $30^{\circ}\text{C}$  ниже точки плавления, при действии интегральной дозы в 100 Мрад, в то время как винилхлорацетат дает 15% полимера при  $-78^{\circ}\text{C}$ , т. е. при температуре на  $45^{\circ}\text{C}$  ниже точки плавления, при интегральной дозе 2,2 Мрад.) Радиационная твердофазная полимеризация винилхлорацетата имеет значительную энергию активации (6,1 ккал/моль), а энергия активации полимеризации винилацетата в твердой фазе равна нулю. Также отличаются эти два мономера и по показателям степени зависимости скорости твердофазной полимеризации от мощности доз. Этот показатель для винилацетата равен 1,0, а для винилхлорацетата 0,71. В случае винилацетата скорость полимеризации в стеклообразном состоянии в 10 раз больше скорости твердофазной полимеризации, а скорость полимеризации винилхлорацетата в переохлажденном жидком состоянии превышает в 35 раз скорость твердофазной полимеризации.

Все эти факты указывают на большую склонность к полимеризации винилхлорацетата по сравнению с винилацетатом в твердой фазе.

### Резюме

Исследовались закономерности полимеризации винилхлорацетата, инициированной гамма-излучением, в жидкой, твердой и в переохлажденной жидкой фазе. Кинетика полимеризации во всех трех фазах имеет ускоряющийся характер, а в жидкой и в переохлажденной жидкой фазе ингибиторы радикальной полимеризации ингибируют полимеризацию, но в твердой фазе наблюдается лишь небольшое замедляющее действие. Винилхлорацетат оказался более склонным к полимеризации по сравнению с винилацетатом.



## Литература

1. RESTAINO, A. J.—MESROBIAN, R. B.—MORAWETZ, H.—BALLANTINE, D. S.—DIENES, C. J.—METZ, D. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2939 (1956)
2. BURLANT, W.—ADICOFF, A.: *J. Polym. Sci.* **27**, 269 (1958)
3. HARDY, GY.—NYITRAI, K.—VARGA, J.—PATKÓ, M.: *Magyar Kémiai Folyóirat* **71**, 175 (1965)  
*Periodica Polytechnica* **9**, 137 (1965)
4. BARKALOV, J. M.—GOLDANSKII, V. I.—ENIKOLOPYAN, N. E.—ТЕРЕКHOVA, S. F.—ТРОФИМОВА, G. M.: *J. Polym. Sci. C* **4**, 909 (1963)
5. *Organic Syntheses*, Vol. 28. Wiley and Sons, New York, 1948. pp 94.
6. HARDY, GY.—NYITRAI, K.—KOVÁCS, G.—FEDOROVA, N.—VARGA, J.: *Proceedings of the Symposium on Radiation Chemistry Tihany, 1962*. Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1964. pp 205.

Gyula HARDY  
Edit BOROS-GYÉVI } Budapest XI. Stoczek u. 2, Венгрия