

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, X*

РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРАЦЕТАТА И
АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

ДЬ. ХАРДИ, Э. БОРОШ-ДЕВИ и Л. КОРОНЦАИ

Политехнический Институт, Будапешт, Кафедра пластических масс и резины.

(Поступило 17, I, 1966 г.)

В предыдущих наших работах [1, 2] было сообщено о некоторых таких парах мономеров, которые в твердой фазе имеют эвтектические точки и установлено, что в твердой эвтектике может происходить сополимеризация. Для таких пар мономеров, полимеризация которых в твердой фазе имеет ускоряющийся характер, наблюдается в эвтектической точке максимальная скорость сополимеризации. Состав сополимеров, образующихся в твердой эвтектике, не соответствует относительной реакционной способностью мономеров в жидкой фазе. Таким образом, открывается возможность получения сополимеров с составом, соответствующим физической структуре твердой двухкомпонентной системы.

В системах, легко переохлаждающихся в эвтектическом составе, процессы сополимеризации идут еще с большей скоростью в переохлажденном жидком состоянии. Состав полученных сополимеров занимает промежуточное положение между составом сополимеров, полученных в жидком и твердом состоянии.

В настоящей работе изучалась сополимеризация винилхлорацетата и акриловой кислоты в жидком, твердом и переохлажденном жидком состояниях. Закономерности радиационной полимеризации винилхлорацетата описаны в нашей предыдущей работе [3], твердофазная же радиационная полимеризация акриловой кислоты также исследовалась [4, 5].

Экспериментальная часть

Методика эксперимента описана в работе [1]. Ампулы после облучения охлаждались до -78°C , потом их содержание растворялось при -50°C в диметилформамиде, содержащем п-бензохинон. Сополимер осаждался из этого раствора дистиллированной водой. Полученные таким образом сополимеры оказались гомогенными, как показали результаты турбидиметрического титрования.

*Часть IX. Magyar Kémiai Folyóirat 71, 442. 1965.

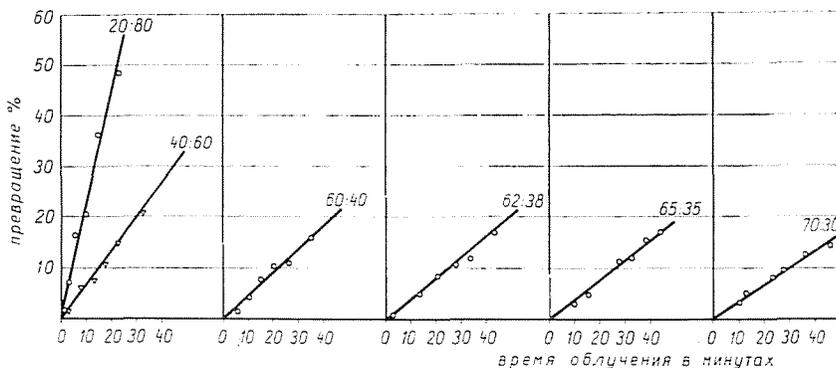


Рис. 1. Кинетические кривые радиационной сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты в жидком состоянии при 20°C , облученной гамма-излучением с мощностью дозы 46 500 р/час. Цифры у прямых показывают соотношение винилхлорацетата и акриловой кислоты в исходной смеси мономеров

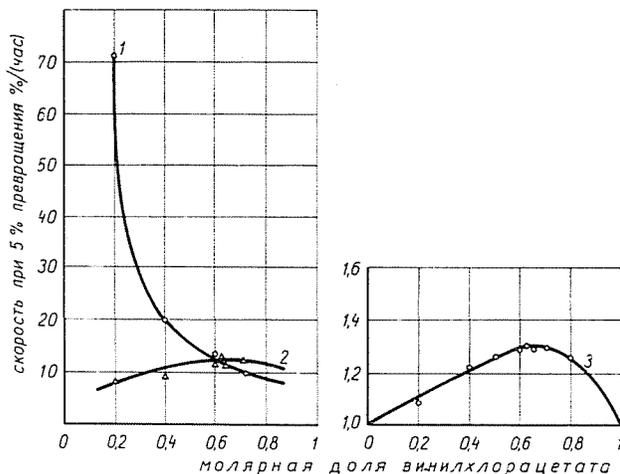


Рис. 2. Скорость сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты в зависимости от состава исходной смеси мономеров: 1. в жидком состоянии при 20°C ; 2. в переохлажденном жидком состоянии при -46°C и 3. в твердом состоянии при -46°C

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1. показаны кинетические кривые жидкофазной сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты при разных исходных концентрациях мономеров, облученных гамма-излучением с мощностью дозы 46 500 р/час, при температуре 20°C . Кинетика сополимеризации линейно изменяется со временем и как видно по ходу кривой 1. рисунка 2., скорость сополимеризации монотонно снижается с увеличением концентрации винилхлорацетата. Зависимость состава полученного сополимера от состава

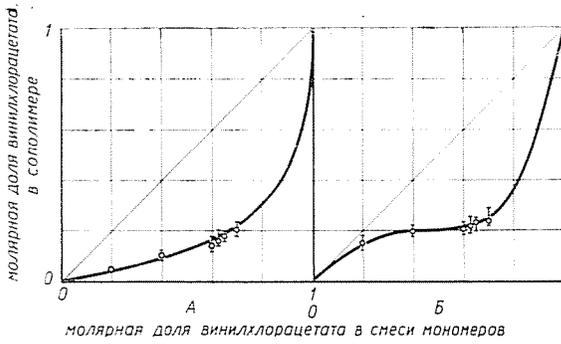


Рис. 3. Зависимость состава сополимера винилхлорацетата и акриловой кислоты от состава исходной смеси мономеров: А. в жидком состоянии, Б. в переохлажденном жидком состоянии

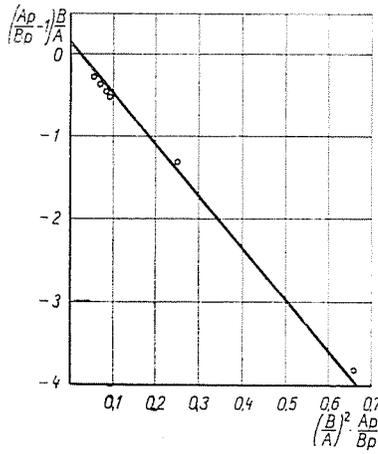


Рис. 4. Диаграмма Финеманна—Росса жидкофазной сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты

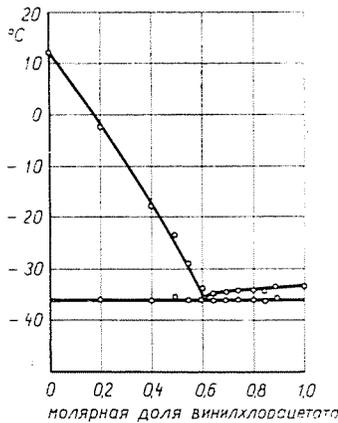


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы винилхлорацетат и акриловая кислота

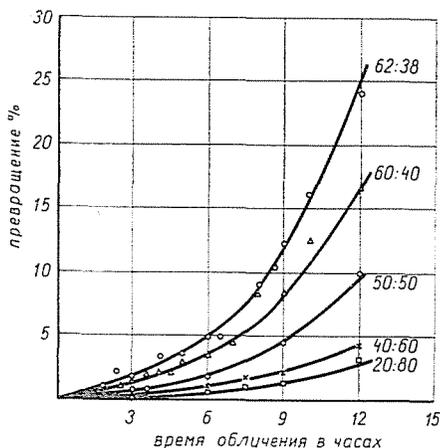


Рис. 6. Кинетические кривые твердофазной сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты при -46°C , облученной гамма-излучением с мощностью дозы 46 500 р/час. Цифры у кривых показывают состав исходной смеси мономеров

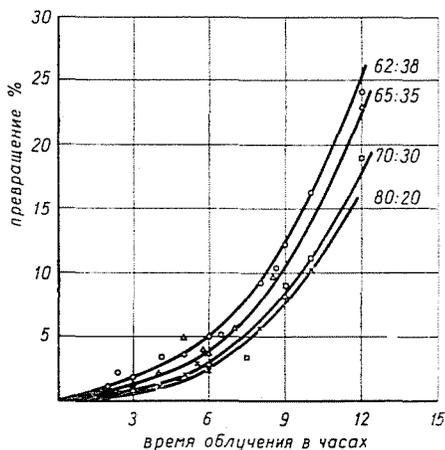


Рис. 7. Кинетические кривые твердофазной сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты при -46°C облученной гамма-излучением с мощностью дозы 46 500 р/час. Цифры у кривых показывают соотношение винилхлорацетата и акриловой кислоты в исходной смеси мономеров

исходной смеси мономеров показана на рис. 3А. Из этого графика видно, что акриловая кислота значительно более активная, чем винилхлорацетат. Величина констант сополимеризации, определенная с помощью рис. 4., для винилхлорацетата $r_1 = 0,1$, для акриловой кислоты $r_2 = 6$.

На рис. 5. показана фазовая диаграмма системы винилхлорацетат и акриловая кислота, имеющая эвтектическую точку составом 62:38 молярных процентов с точкой плавления -36°C . Такую фазовую диаграмму имеют такие системы, которые в жидком состоянии неограниченно, а в твердом состоянии совсем не растворяются друг в друге. На рис. 6. и 7. показаны

кинетические кривые твердофазной сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты при -46°C , облученных гамма-излучением с мощностью дозы 46 500 р/час. Кинетика твердофазной сополимеризации является ускоряющейся и, как показывает кривая 3. рисунка 2., максимум скорости сополимеризации находится в эвтектической точке. Эти экспериментальные факты хорошо согласуются с результатами, полученными в случае других двухкомпонентных систем с эвтектикой [1, 2] и могут считаться дальнейшим доказательством правильности нашей гипотезы о том что эвтектическая смесь представляет собой очень мелкодисперсную смесь кристаллов двух компонентов. При таком составе эвтектики обеспечивается наибольшая

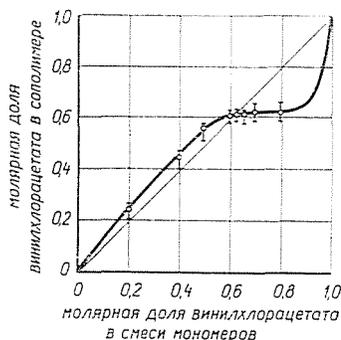


Рис. 8. Зависимость состава сополимеров винилхлорацетата и акриловой кислоты полученных в твердом состоянии, от состава исходной смеси мономеров

гетерогенная поверхность соприкосновения в системе, благоприятствующая подвижности молекул мономеров в реакции сополимеризации. В соответствии с этой картиной состав сополимеров должен отличаться от состава, определенного константами относительной реакционной способности, измеренными в жидкофазной сополимеризации. Это хорошо видно на рис. 8., показывающей зависимость состава сополимеров, полученных в твердой фазе, от состава исходной смеси мономеров. Видно, что хотя акриловая кислота в жидкой фазе является на порядок более активным мономером в реакции сополимеризации, в твердой фазе в широком диапазоне можно получить сополимер составом, соответствующим составу эвтектики. В этом сополимере менее реакционноспособный мономер — винилхлорацетат — вставляется в сополимер в значительной мере. Соответственно вышеупомянутой картине, тонкая структура сополимера, полученного в твердой фазе, также должна отличаться от тонкой структуры сополимера, полученного в жидкой фазе. В первом случае, вероятно, образуется микроблок-сополимер, поскольку полимеризация начинается в очень мелкодисперсной гетерогенной смеси на поверхности одного из кристаллов и отсюда продолжается в направлении, выгодном для полимеризации в кристаллической решетке

мономера, и таким путем образуется микроблок из одного мономера. Рост полимерной цепи идет до поверхности кристалла, потом на поверхности может перейти в соседний кристалл другого мономера, где в результате повторения вышесказанного процесса образуется микро-блок из другого мономера. Это продолжение подтверждается идентичными кинетическими закономерностями, полученными в третьей эвтектической системе, исследованной нами. Вероятно, что разница в микроструктуре сополимеров, образующихся в жидкой фазе и в твердой эвтектике, должна отражаться в спектрах ЯМР большого разрешения.

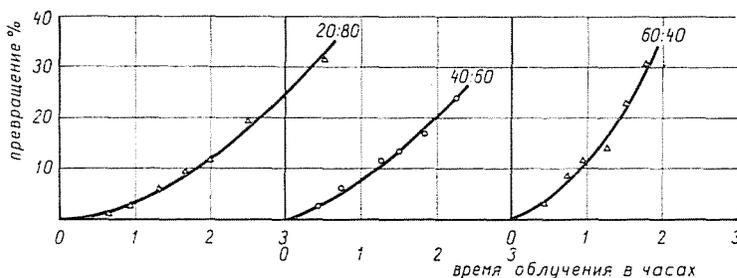


Рис. 9. Кинетические кривые сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты в переохлажденном жидком состоянии при -46°C , облученных гамма-излучением с мощностью дозы 46 500 р/час. Цифры у кривых показывают соотношение винилхлорацетата и акриловой кислоты в исходной смеси мономеров

Смесь винилхлорацетата и акриловой кислоты подобно другим нами изученным системам вблизи эвтектической точки легко переохлаждается. Кинетические кривые сополимеризации исходной смеси разного состава в переохлажденном жидком состоянии при -46°C , облученном гамма-лучами с мощностью дозы 46 500 р/час, изображены на рис. 9. и 10. Кинетика сополимеризации в переохлажденном жидком состоянии является ускоряющейся и в этом отношении похожа на твердофазную сополимеризацию. Как видно по ходу кривой 2. рис. 2., зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси мономеров также похожа на твердофазную, поскольку максимальная скорость сополимеризации наблюдается вблизи эвтектического состава, и скорость сополимеризации приблизительно в 10 раз больше в переохлажденном жидком состоянии. По свидетельству рис. 3. Б., зависимость состава образующихся сополимеров от состава исходной мономерной смеси отличается от зависимости состава сополимеров, полученных в жидкой фазе и изменяется в направлении зависимости твердофазной сополимеризации. Эти экспериментальные факты находятся в полном согласии с поведением других систем, изученных в переохлажденном жидком состоянии нами ранее. Эти явления, подобно предыдущим изученным переохлажденным жидким системам объясняются предваритель-

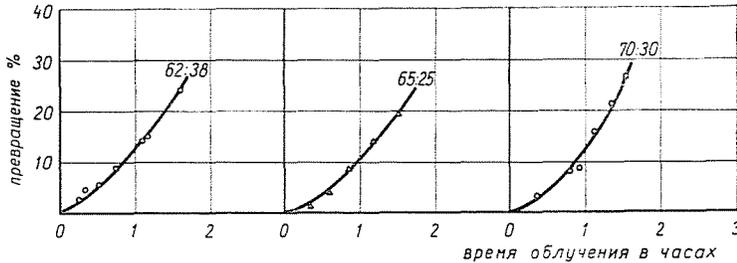


Рис. 10. Кинетические кривые сополимеризации винилхлорацетата и акриловой кислоты в переохлажденном жидком состоянии при -46°C , облученных гамма-излучением с мощностью дозы 46 500 р/час. Цифры у кривых показывают соотношение винилхлор-ацетата и акриловой кислоты в исходной смеси мономеров

ным упорядочением, а также термодинамически большей величиной свободной энергии системы.

Резюме

Жидкофазная сополимеризация винилхлорацетата и акриловой кислоты характеризуется константами $r_1 = 0,1$, $r_2 = 6$. Смесь этих двух мономеров в твердом состоянии образует эвтектическую смесь, состоящую из 62 молярных процентов винилхлорацетата и 38 молярных процентов акриловой кислоты. Скорость твердофазной сополимеризации максимальная в эвтектической точке и состав образующегося сополимера соответствует составу эвтектики. В переохлажденном жидком состоянии закономерности сополимеризации идентичны с твердофазной сополимеризацией, скорость процесса примерно в 10 раз больше, чем в твердом состоянии.

Литература

1. HARDY, GY.—VARGA, J.—NAGY, G.: Magyar Kémiai Folyóirat **71**, 171 (1965)
2. HARDY, GY.—NAGY, L.: Magyar Kémiai Folyóirat **71**, 91 (1965)
3. HARDY, GY.—BOROS-GYÉVI, J.: Magyar Kémiai Folyóirat **71**, 254 (1965)
4. MESROBIAN, R.—MORAWETZ, H.—BALLANTINE, D.—DIENES, J.—METZ, D.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 2939 (1956)
5. CHATANI, G.—SAKATA, Y.—NITTA, J.: J. Polym. Sci. Part. B. Polymer Letters **1**, 397 (1963)

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