

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

## СОЕДИНЕНИЯ

м 6

1962

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕМ

*М. Лазар, Н. Климан*

Вопросы, связанные с влиянием ионизирующего излучения на полимеризацию непредельных мономеров, уже несколько лет являются предметом изучения многих исследователей. В первых работах, посвященных этим вопросам, определялись возможности и условия полимеризации разных мономеров. Позже началось решение вопроса о механизме полимеризации, причем сперва преобладало мнение, что полимеризация, вызванная ионизирующим излучением, протекает исключительно по радикальному механизму. Позже (в 1957 г.), после установления того обстоятельства, что под влиянием ионизирующего излучения полимеризуются и такие мономеры, как, например, изобутилен и гексаметилциклогексилоксан, которые не удалось полимеризовать по радикальному механизму, стали обращать внимание также на возможность существования ионного механизма при радиационной полимеризации.

В настоящее время возможность ионного механизма общепризнана и доказано, что полимеризация изобутилена или гексаметилциклогексилоксана не является исключением. Кроме этих предельных случаев, некоторые авторы [1—3] предполагают, что при определенных условиях при радиационной полимеризации имеется возможность одновременного протекания полимеризации по ионному и радикальному механизмам. Одновременным протеканием этих двух конкурирующих процессов объясняется необычное влияние температуры на скорость полимеризации некоторых мономеров (стирол, акрилонитрил, метакрилонитрил). В этих работах было установлено, что с повышением температуры в некотором интервале температур происходит понижение общей скорости полимеризации. Аналогичное влияние температуры на начальную скорость реакции мы наблюдали также в случае полимеризации трифторхлорэтилена.

Радиационную полимеризацию трифторхлорэтилена исследовали до сих пор сравнительно мало. Кроме нас [4, 5], в этой области работали также и советские исследователи [6, 7].

Изучение радиационной полимеризации трифторхлорэтилена интересно потому, что мы имеем дело с мономером, который, в противоположность изобутилену, полимеризуется исключительно по радикальному механизму. Исходя из этого факта, интересно обратить внимание на уже упомянутое влияние температуры на скорость полимеризации трифторхлорэтилена, так как объяснение этого явления одновременным протеканием двух механизмов (ионного и радикального) мало вероятно.

#### Экспериментальная часть

Очистку трифторхлорэтилена проводили по методу, описанному ранее [4]. Поли-трифторхлорэтилен, который прибавляли при некоторых опытах к облучаемому мономеру, готовили методом супензионной полимеризации. В качестве источника излучения применяли кобальт-60.

Измерений мощностей доз в абсолютных единицах не проводили, и поэтому они отмечены лишь в относительных единицах, причем за единицу принимали мощность

дозы источника  $\text{Co}^{60}$  с активностью 190  $\mu\text{кури}$ , находящегося на расстоянии 10 см от ампулы.

Стеклянные ампулы заполняли трифторхлорэтиленом и затем запаивали в атмосфере азота. Образцы термостатировали в воздушном термостате с точностью  $\pm 0,5^\circ$ . Степень превращения определяли по весу полимера после испарения непрореагированного мономера.

### Результаты и их обсуждение

Довольно неожиданным результатом радиационной полимеризации трифторхлорэтилена [4, 5] является падение скорости полимеризации с повышением температуры, как это изображено на рис. 1. Из приведенных результатов видно, что полимеризация трифторхлорэтилена, вызванная ионизирующим излучением, имеет заметный автокатализический характер. Это ускоряющее действие полимера является в некоторой степени

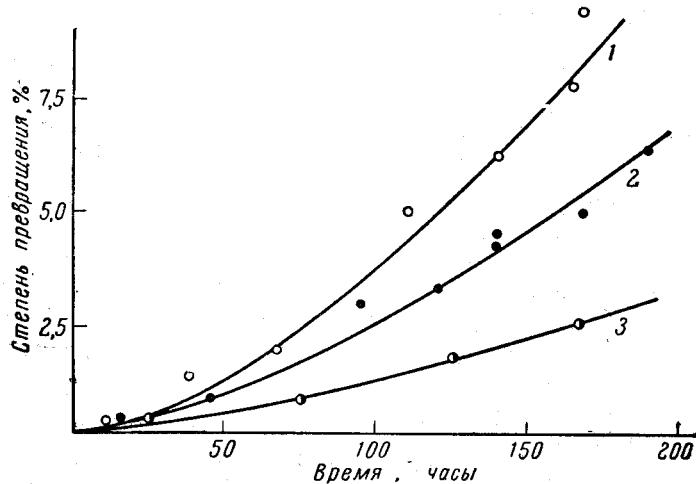


Рис. 1. Зависимость изменения степени превращения от времени облучения при 23 (1), 52 (2) 68° (3).

Мощность дозы — 3,66 (кривые 1 и 2) и 4,39 (кривая 3) относительных единиц

неожиданным, хотя речь идет о полимере, который не растворяется в собственном мономере. В таких случаях автокатализический характер полимеризации хорошо известен также при полимеризации, инициированной обычными химическими инициаторами. В случае трифторхлорэтилена имеется некоторое отличие, а именно то, что при его химически инициированной полимеризации присутствие полимера не оказывается на скорости протекания реакции [8, 9]. Итак, наблюдаемый автокатализический характер процесса полимеризации трифторхлорэтилена обусловлен не однородностью среды, а, вероятно, тем, что выход свободных радикалов в случае облучения полимера становится больше, чем в случае облучения мономера. Влияние присутствия полимера на скорость радиационной полимеризации трифторхлорэтилена показано на рис. 2. Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что причина автокатализического характера в случае радиационной полимеризации трифторхлорэтилена является очевидной и проверенной.

Влияние температуры на протекание процесса полимеризации трифторхлорэтилена, показанное на рис. 1, наблюдалось также в случае некоторых других мономеров [1—3]. Однако причины падения скорости полимеризации, которые предусматриваются в этих случаях, противоречат до настоящего времени признаваемому факту, что трифторхлорэтилен полимеризует только по радикальному механизму. В упомянутых работах пред-

полагается одновременное протекание полимеризации по ионному и радикальному механизмам. В определенном диапазоне температур возможен и такой случай, что с повышением температуры подавляется ионный механизм, вследствие чего уменьшается общая скорость.

Для проверки предположения о радикальном механизме полимеризации трифторхлорэтилена мы осуществили его полимеризацию в присутствии гидрохинона (рис. 3). В последнем случае наблюдалось практически полное ингибирирование, что свидетельствует о радикальном характере полимеризации.

Из этого факта следует, что отрицательная кажущаяся энергия активации полимеризации трифторхлорэтилена не обусловлена ее ионным механизмом.

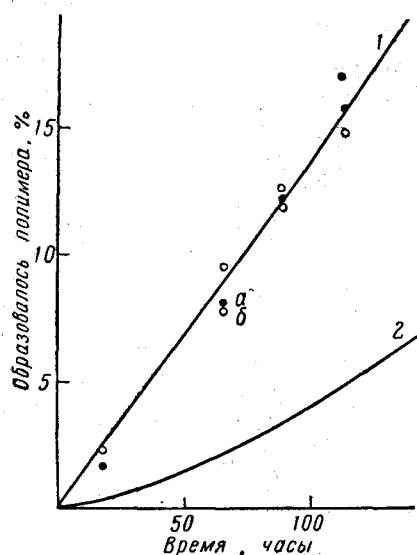


Рис. 2

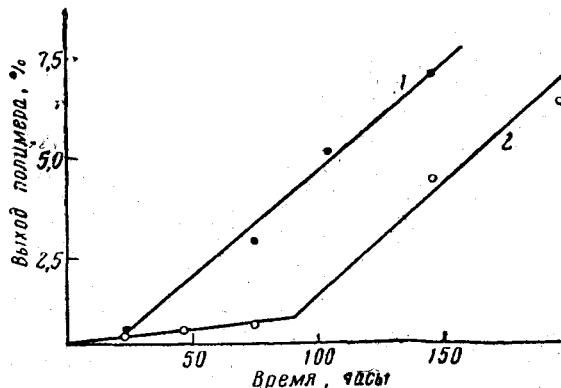


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость превращения трифторхлорэтилена в полимер от времени облучения в присутствии добавки политрифторхлорэтилена (*a* — 70—71%, *b* — 46—47%) (1) и в отсутствие добавки полимера (2).

Мощность дозы 3,66 относительной единицы

Рис. 3. Полимеризация трифторхлорэтилена, при 20° и мощности дозы 6,25 относительной единицы в отсутствие гидрохинона (1) и в присутствии гидрохинона (2) ( $2,7 \cdot 10^{-3}$  моль/кг)

Дальнейшие экспериментальные данные, свидетельствующие о значительном влиянии температуры на радиационную полимеризацию трифторхлорэтилена, приведены на рис. 4, на котором показано влияние дополнительного повышения температуры на полимеризацию, начавшуюся и протекающую при более низкой температуре. Интересно, что повышением температуры замедляется уже протекающая реакция и она подчиняется примерно таким же закономерностям, как в случае полимеризации, которая с самого начала протекает при повышенной температуре. На кривой конверсии вновь появляется индукционный период, хотя до этого при более низкой температуре он был уже преодолен. Индукционный период при 50° становится в 5—8 раз больше. Эти результаты, по сравнению с процессом при 20°, по-видимому, находятся в соответствии с предположением [5], что возникающие мономерные радикалы передачей цепи принимают участие в обрыве цепи. С повышением температуры повышается доля передачи на мономер и поэтому происходит также повышение доли скорости обрыва по сравнению со скоростью роста. По данным об изменении молекулярного веса в зависимости от температуры [5] можно приблизительно произвести оценку энергии активации передачи на мономер, и оказалось, что она на 4—7 ккал/моль больше, чем энергия активации роста.

В связи с этим интересно упомянуть, что в присутствии пентахлорэтана

энергия активации полимеризации трифтормхлорэтилена имеет положительное значение [5]. В последнем случае предполагается, что при передаче на пентахлорэтан возникают достаточно реакционноспособные радикалы для реакции реинициирования и что мономерные радикалы исключаются из системы путем дальнейшей передачи на пентахлорэтан. Такое предположение соответствует наблюдаваемой более высокой скорости полимеризации трифтормхлорэтилена в присутствии пентахлорэтана, чем в его отсутствие, а также уже рассмотренному различному влиянию температуры на скорость полимеризации.

Хотя предположение о дезактивационной передаче на мономер при полимеризации трифтормхлорэтилена кажется приемлемым и пока не находится в противоречии с каким-либо до сих пор сделанным наблюдением, остается открытый вопрос, находится ли «требуемая» реакционная способность мономерных радикалов с точки зрения кинетических воззрений в согласии с действительной реакционной способностью, определяемой химической структурой и предполагаемыми химическими реакциями.

Стоит напомнить, что наряду с объяснением при помощи мономерных радикалов с определенной реакционной способностью, можно при объяснении наблюденных зависимостей обратить внимание и на повышенную кажущуюся энергию активации обрыва вследствие относительно высокой энергии активации «подвижности» макрорадикалов в осажденном полимере. Однако в таком случае для объяснения до сих пор проведенных наблюдений необходимо прибегать к некоторым непроверенным предположениям.

Для выражения интересного влияния температуры можно также воспользоваться рассчитанным значением скорости полимеризации по изменениям, показанным на рис. 4, и некоторых дальнейших, в зависимости от мощности дозы ионизирующего излучения. Согласно зависимости, изображенной в логарифмических координатах (рис. 5), следует, что показатель степени  $n$  в соотношении между скоростью полимеризации и мощностью дозы ( $v = kI^n$ ) при более высокой температуре выше, чем при более низкой температуре. Полученные результаты свидетельствуют о том, что понижение скорости при повышении температуры вызвано изменением

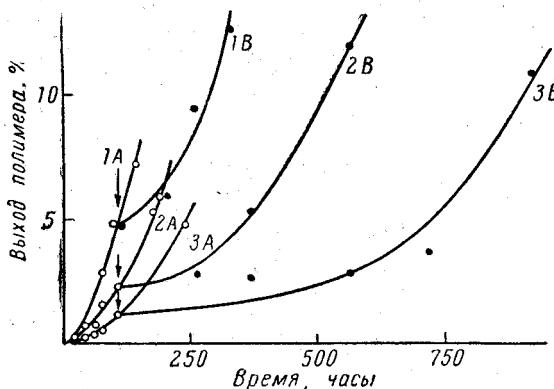


Рис. 4. Полимеризация трифтормхлорэтилена при 20° (A) и 50° (B) после предшествующей 110-часовой полимеризации при 20° и мощности дозы в 6,25 (1), 2,78 (2) и 1,56 (3) относительных единиц

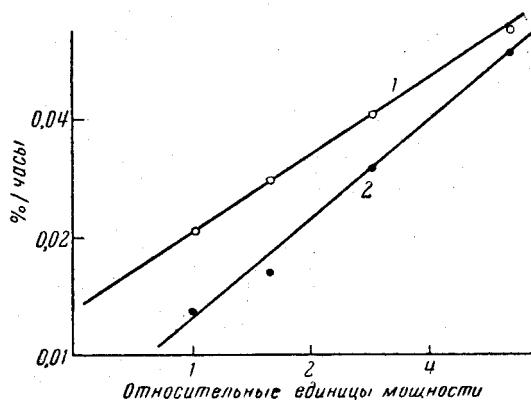


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма мощности дозы, выраженной в относительных единицах, при 20° (1) и 50° (2). Скорость полимеризации отнесена к 3%-ной конверсии

доли отдельных частичных реакций (подобно деструктивной передаче на мономер) в радикальном процессе.

Если бы можно было считать причиной понижения скорости полимеризации уменьшение той доли полимеризации, которая протекает по ионному механизму, то при повышении температуры показатель степени  $n$  должен был бы уменьшаться. Такого изменения показателя степени можно было бы ожидать, имея в виду тот факт, что при ионной полимеризации показатель степени равен единице, в то время как при радикальной полимеризации (исходя из предположения, что обрыву подвергаются исключительно макрорадикалы роста) показатель степени равен 0,5. Повышение показателя степени с 0,5 по 1 при радикальной полимеризации объясняется деструктивной передачей на мономер или реакцией первичных радикалов с макрорадикалами роста. Наблюденное увеличение показателя степени  $n$  с повышением температуры можно приписать деструктивной передаче. Кажется, что это находится в согласии с предположением, по которому повышение скорости полимеризации при понижении температуры является следствием уменьшения доли деструкционной передачи на мономер.

Экстраполированием наблюдаемых зависимостей (рис. 5) к более высоким мощностям доз излучения при некоторой мощности дозы происходит перекрывание или скрещение показанных зависимостей и получаются при некоторой минимальной мощности дозы уже «нормальные», обычно наблюдаемые соотношения между скоростью полимеризации и теплотой реакции. Однако из этих соображений также следует, что и энергия активации полимеризации существенным образом зависит от мощности дозы излучения.

#### Выводы

При исследовании полимеризации трифторхлорэтилена, вызванной ионизирующими излучениями ( $\text{Co}^{60}$ ) в обследованном диапазоне мощностей доз излучения ( $\sim 40-100 \text{ р}\cdot\text{час}^{-1}$ ), было установлено, что повышение температуры способствует понижению скорости полимеризации.

Наблюдаемая кажущаяся отрицательная энергия активации полимеризации объясняется деструктивной передачей на мономер.

Химические институты Словацкой Академии наук, Братислава, и научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов, Братислава

Поступила в редакцию  
31 X 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Е. В. Кристальный, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 124, 632, 1959.
2. H. Sobue, Y. Tabata, J. Polymer Sci., 43, 459, 1960.
3. Y. Tabata, E. Oda, H. Sobue, J. Polymer Sci., 43, 469, 1960.
4. M. Lazár, R. Rado, N. Kliman, Chem. zvesti, 10, 584, 1956.
5. M. Lazár, N. Kliman, Chem. zvesti, 12, 627, 1958.
6. А. В. Фокин, Е. В. Волкова, А. Д. Сорокин, Хим. наука и пром-сть, 4, 806, 1959.
7. Е. В. Волкова, А. В. Фокин, А. Д. Сорокин, В. М. Беликова, Каучук и резина, 20, 53, 1961.
8. W. M. Thomas, M. T. O'Shaughnessy, J. Polymer Sci., 11, 455, 1953.
9. M. Lazár, J. Polymer Sci., 29, 573, 1958.

#### POLYMERIZATION OF MONOCHLOROTRIFLUOROETHYLENE INITIATED BY $\gamma$ -RAYS

*M. Lazar, N. Kliman*

S u m m a r y

The polymerization of monochlorotrifluoroethylene induced by  $\gamma$ -rays from a  $\text{Co}^{60}$  source at low dosage rates has been investigated. A rise in temperature causes a fall in the polymerization rate. The observed negative apparent activation energy has been discussed from different standpoints, the most likely cause of this being deemed to be degradation transfer of the monomer.