

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1964

УДК 541.64 + 678.744

### РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

#### II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА. РАЗНОВИДНОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян,  
С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова*

Продолжая систематическое исследование радиационной полимеризации в твердой фазе [1], мы предприняли подробное изучение полимеризации винилацетата (ВА), а также сопоставление характера температурной зависимости начальной скорости радиационной полимеризации ряда мономеров (т. пл. винилацетата — 93°, т. кип. 72,5°). Полимеризация этого мономера в твердой фазе до сих пор не исследовалась, однако довольно широко изучалась его полимеризация под действием различных радикальных инициаторов в жидкой фазе [2]. При низких температурах (ниже — 129°) ВА может существовать в двух формах — стеклообразной и кристаллической. Это обстоятельство открывает дополнительные возможности исследования влияния структурных факторов на кинетику полимеризации. Наряду с подробным исследованием полимеризации акрилонитрила (АН) и ВА мы предприняли также наблюдения за температурной зависимостью начальной скорости радиационной полимеризации ряда других мономеров, с тем чтобы подойти к вопросу о связи температурной зависимости со способностью мономеров полимеризоваться по радикальному или ионному механизму.

#### Методика эксперимента

Облучение исследованных мономеров электронами с энергией 1,6 Мэв производили на электронном ускорителе ИХФ АН СССР. Общее описание применявшейся нами методики было дано в [1], поэтому здесь мы остановимся лишь на вопросах, специфических для исследовавшихся мономеров: метилметакрилат (ММА) (т. пл. — 48°), акрилонитрил (АН) (т. пл. — 82°), фенилацетилен (ФАЦ) (т. пл. — 40°), формальдегид (ФАЛ) (т. пл. — 92°), изобутилен (ИБ) (т. пл. — 140°).

**Винилацетат.** Высущенный мономер перегоняли на ректификационной колонне (50 теоретических тарелок). Перед заполнением кювет ВА дополнительно очищали предварительной полимеризацией под действием УФ-света. Кюветы для облучения и методика их заполнения ВА аналогичны описанным в [1]. Для получения мономера в стеклообразном состоянии кювету для облучения быстро охлаждали жидким азотом. Мелкокристаллическое состояние достигалось выдерживанием в течение 10—15 мин. охлажденной до —196° кюветы в термостате при —110—120°. При медленном охлаждении кюветы с ВА до точки плавления и длительном выдерживании ее при температуре —100° образовывались крупные кристаллы. Были измерены вязкости полученного поливинилацетата и рассчитаны молекулярные веса по формуле:  $[\eta] = 2,2 \cdot 10^{-4} (\bar{M})^{0,67}$  [3]. Методика облучения, термостатирования, дозиметрии и калориметрических измерений описаны в [1]. Как и в случае АН, для ВА методом ЭПР изучали накопление активных центров во время облучения.

**Формальдегид (ФАЛ).** Ввиду особенно большого радиационного выхода полимеризации этого мономера, его облучение производили тормозным  $\gamma$ -излучением за вольфрамовым экраном. Абсолютной дозиметрии в этом случае не производили; относительные (по дозе излучения) данные о температурной зависимости нормированных к данным Мага [4]. Данные об очистке ИБ и ФАЦ изложены в [5] и [6] соответственно.

## Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены кинетические кривые радиационной полимеризации ВА в жидкой и твердой фазах. Полимеризация ВА в твердой фазе протекает со значительно меньшими скоростями, чем полимеризация АН, причем скорость полимеризации кристаллического (особенно крупнокристаллического) ВА существенно ниже, чем стеклообразного.

Начальная скорость полимеризации стеклообразного ВА пропорциональна интенсивности излучения  $I$ , тогда как в жидкой фазе  $w_0 \sim I^{0.5}$  [7]. Как для стеклообразного, так и для кристаллического ВА энергия активации полимеризации в твердой фазе близка к нулю (рис. 2). В жидкой фазе энергия активации радиационной полимеризации составляет 3,7 ккал/моль. В отличие от АН, для которого установлено явление пост-полимеризации, для ВА пост-полимеризация в твердой фазе при всех исследованных температурах как в стеклообразном, так в кристаллическом состоянии отсутствует.

Молекулярные веса полимеров ВА, полученных в твердой фазе, падают с увеличением дозы. При одинаковой дозе облучения (25 Мрад) молекулярный вес полимера для стеклообразного состояния ( $\bar{M} \sim 5000$ ) в несколько раз выше, чем для кристаллического ВА ( $\bar{M} < 1000$ ). Калориметрические измерения показали, что при переходе ВА из стеклообразного состояния в кристаллическое выделяется  $34 \pm 1$  ккал/г. Теплота плавления ВА по нашим определениям составляет  $33 \pm 2$  ккал/г, теплота полимеризации ВА составляет 248 ккал/г [8]. Если бы все 5% мономера, превращающихся в полимер (при  $-150^\circ$  и дозе 70 Мрад), вступили в реакцию полимеризации в точке фазового перехода или в точке плавления, то следовало бы ожидать увеличения измеряемой теплоты фазового перехода, либо уменьшения измеряемой теплоты плавления на 12 ккал/г. Между тем измеряемые тепловые эффекты при размораживании облученного указанной дозой стеклообразного ВА остаются такими же (в пределах ошибок опыта), как и для необлученных образцов. Следовательно, в фазовом переходе и в точке плавления реакция полимеризации отсутствует. В виду отсутствия пост-эффекта не приходится говорить и о равномерном протекании реакции полимеризации в ходе размораживания. Следовательно, в случае ВА полимеризация протекает только непосредственно в твердой фазе во время облучения.

Измерения концентрации активных центров при размораживании облученного образца ВА показали, что первоначальная концентрация (равно как и вид сигнала ЭПР) сохраняется вплоть до точки фазового перехода почти без изменения и падает до нуля при переходе из стеклообразного состояния в кристаллическое.

Температурная зависимость начальной скорости полимеризации для ММА, ФАЛ, ИБ и ФАЦ представлена на рис. 3 и 4. Кинетические кривые

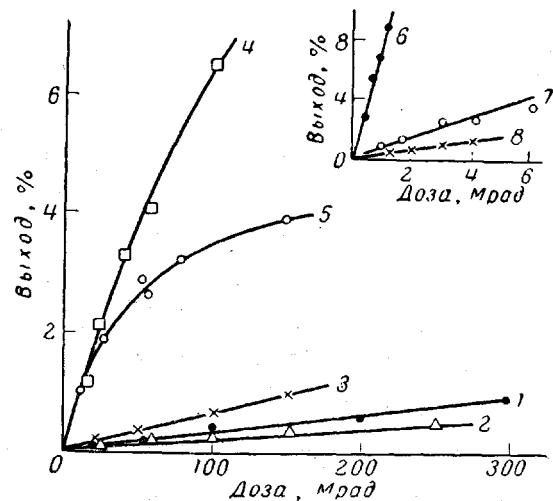


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА в жидкой ( $I = 0,2$  Мрад/мин) и твердой ( $I = 5$  Мрад/мин) фазах.

1 —  $-120^\circ$  (кристалл), 2 —  $-196^\circ$  (кристалл), 3 —  $-170^\circ$  (кристалл), 4 —  $-150^\circ$  (стекло), 5 —  $-196^\circ$  (стекло), 6 —  $0^\circ$ , 7 —  $-30^\circ$ , 8 —  $-60^\circ$ .

для каждого мономера снимались при одной мощности дозы. Для ММА и ФАЛ, как и для АН и ВА, наблюдается нормальная температурная зависимость скорости полимеризации в жидкой фазе ( $E = 4,25$  ккал/моль для ММА [9] и 2,3 ккал/моль для ФАЛ [4]), в то время как для полимеризации в твердой фазе энергия активации практически равняется нулю. Изобутилен является типичным примером температурной зависимости скорости полимеризации с максимумом в окрестности точки плавления.

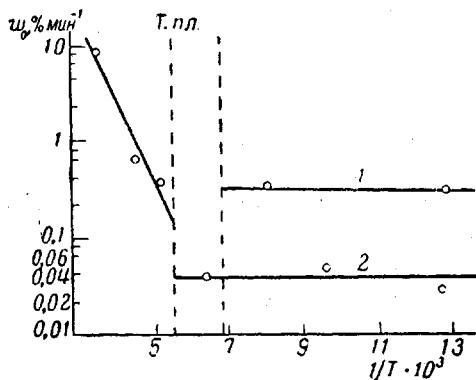


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ВА от температуры

1 — стекло, 2 — кристалл

сти. К первому типу (положительная энергия активации в жидкой фазе и  $E \approx 0$  в твердой фазе) относятся ВА, АН, ММА и ФАЛ. Различие формы «скачки» скорости полимеризации этих мономеров в точке плавления имеет второстепенное значение, ибо зависит, в общем случае (при различии зависимости скорости процесса в твердой и в жидкой фазе), от мощности дозы излучения.

Как показали калориметрические измерения для АН [1] и ВА, полимеризация происходит непосредственно в твердой фазе в ходе облучения. Поэтому отсутствие температурной зависимости скорости полимеризации может объясняться причинами, рассмотренными в нашем сообщении [1] на примере АН. Второй основной тип температурной зависимости иллюстрируется в нашей работе примером ИБ. Максимум скорости полимеризации в окрестности точки плавления характерен для ряда циклических мономеров, полимеризующихся только по ионному механизму (гексаметилциклогексилоксан [10, 11], триоксан,  $\beta$ -пропиолактон и др. [12]). Рост скорости полимеризации ИБ в жидкой фазе с понижением температуры объясняется, как и в ряде других случаев ионного механизма процесса, большим температурным коэффициентом обрыва цепей, т. е. увеличением времени жизни ионов при охлаждении жидкости [13]. Удивительно, однако, что в твердой фазе (где также естественно предположить ионный механизм полимеризации) наблюдается нормальная температурная зависимость скорости реакции. На примере указанных выше мономеров ясно видна особая роль точки плавления, где скорость реакции приобретает особенно большие значения с «распространением ее влияния» в сторону как твердой, так и жидкой фаз. В этой связи весьма желательно калориметрическое исследование полимеризации в твердой фазе мономеров, дающих подобную температурную зависимость, с тем чтобы установить роль полимеризации под пучком и пост-эффект в этом случае. Третий тип температурной зависимости скорости полимеризации, наблюдавшийся для ФАЦ, является, по-видимому, довольно редким, и возможность его истолкования уже приводилась нами ранее [6].

Полимеризация ВА схожа с рассмотренной в [1] полимеризацией АН в том отношении, что она происходит под пучком (причем в случае ВА —

В жидкой фазе для ИБ  $E = -2,5$  ккал/моль, в твердой фазе  $E \approx 2$  ккал/моль. Для ФАЦ как в жидкой, так и в твердой фазе во всем интервале температур от  $-196$  до  $85^\circ$  наблюдается малая положительная энергия активации ( $E = 0,7$  ккал/моль).

### Обсуждение результатов

Сопоставление данных о температурной зависимости начальной скорости радиационной полимеризации в твердой фазе различных мономеров указывает на существование двух основных типов такой зависимости

исключительно под пучком; всякие пост-эффекты здесь отсутствуют) и прекращается в момент окончания облучения, невзирая на сохранение интенсивности и формы сигнала ЭПР. Поскольку полимеризация ВА в жидкой фазе является типичным примером чисто радикального процесса, отсутствие пост-эффекта в твердой фазе, несмотря на сохранение дающих сигнал ЭПР активных центров, убедительно свидетельствует о том, что

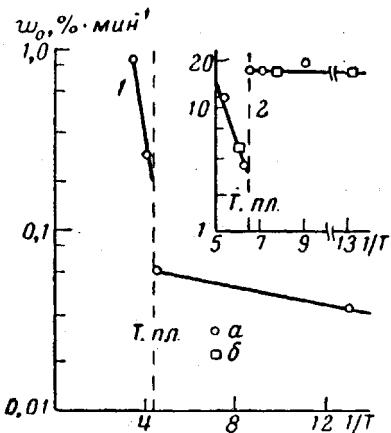


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от температуры  
1 — ММА (при  $I = 0,75 \text{ Мрад/мин}$ ), 2 — ФАЛ (при  $I = 13 \text{ рад/мин}$ ; а — точки, полученные в [4], б — наши данные)

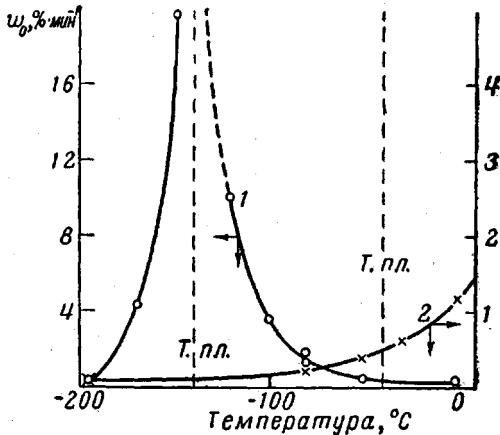


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации от температуры

1 — ИБ (при  $I = 1 \text{ Мрад/мин}$ ), 2 — ФАЦ (при  $I = 10 \text{ Мрад/мин}$ )

чисто радикальной полимеризации в твердой фазе не происходит. Что же касается реакции под пучком, то здесь полимеризация ВА может объясняться причинами, рассмотренными нами ранее [1] (короткоживущие возбужденные состояния, «разрыхление» вещества). В случае ВА специфика процесса под пучком проявляется особенно ярко ввиду отсутствия пост-эффектов. Другой интересной особенностью полимеризации ВА является сильное уменьшение скорости реакции и молекулярного веса образующегося полимера при переходе от кристаллического к стеклообразному состоянию мономера (в противоположность наблюдавшемуся для циклических мономеров [12]). Оба указанных обстоятельства, по-видимому, связаны с соотношением кристаллической структуры мономера и полимера и возможной ролью «заготовок» будущего полимера в облучаемом мономере. Пропорциональность скорости полимеризации первой степени интенсивности излучения (характерная для большинства случаев полимеризации в твердой фазе) означает отсутствие обрыва в результате взаимодействия растущих полимерных цепей и может быть обусловлена как обрывом на дефектах или примесях, так и бесполезным рассеянием энергии в ходе развития энергетических цепей.

#### Выводы

1. Исследована радиационная полимеризация винилацетата (ВА) в интервале температур от  $-196$  до  $0^\circ$  в жидкой и твердой фазах (в стеклообразном, мелко- и крупнокристаллическом виде).

2. Энергия активации полимеризации ВА в жидкой фазе равняется  $E = 3,7 \text{ ккал/моль}$ , в твердой фазе  $E \approx 0$ , причем абсолютная скорость полимеризации стеклообразного ВА примерно на порядок больше, чем кристаллического ВА. Молекулярный вес получающегося полимера падает с увеличением дозы.

3. При всех исследованных температурах ниже точки плавления ( $-93^{\circ}$ ) отсутствует пост-полимеризация ВА в твердой фазе.

4. Прямые калориметрические измерения показывают, что вся полимеризация ВА происходит в ходе самого облучения.

5. Характер температурной зависимости начальной скорости полимеризации в твердой и жидкой фазах для метилметакрилата и формальдегида тот же, что и для акрилонитрила и ВА ( $E \approx 0$  в твердой и  $E > 0$  в жидкой фазе). Для изобутилена, как и для других полимеризующихся по чисто ионному механизму мономеров,  $E > 0$  в твердой и  $E < 0$  в жидкой фазах. Для фенилацетилена наблюдается малая положительная энергия активации во всем интервале температур от  $-196^{\circ}$  до  $85^{\circ}$  как в жидкой, так и в твердой фазах.

7. Полученные данные служат новым подтверждением наличия специфической полимеризации в твердой фазе под пучком.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VIII 1962

## Л ТЕРАТУРА

1. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, Высокомолек. соед., 6, 92, 1964.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
3. R. O. Howard, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1952.
4. C. Chachaty, M. Magat, L. Ter-Minassian, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 427.
5. И. М. Бельговский, И. П. Кравчук, В. Г. Никольский, Н. С. Ениколопян, Сб.: Карбоцепные высокомолекулярные соединения, 1963, стр. 100.
6. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзанинцев, Высокомолек. соед., 2, 1024, 1960.
7. A. Prevot-Bernas, A. Charigo, C. Cousen, Y. Landeg, M. Magat, Disc. Faraday Soc., 12, 98, 130, 1952.
8. M. A. D'Oliver, T. L. Gresham, G. B. Kistakowski, E. A. J. Smith, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 60, 440, 1938.
9. D. Ballantine, P. Colombo, A. Gliwes, B. Manowitz, Chem. Engng. Progr., 50, № 11, 267, 1954.
10. E. I. Lawton, W. T. Grubb, I. S. Balwit, J. Polymer Sci., 19, 455, 1956.
11. W. Burland, C. Taylor, J. Polymer Sci., 41, 547, 1959.
12. S. Okamura, K. Hayashi, Isotopes and Radiation, 3, 346, 540, 1960.
13. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Высокомолек. соед., 3, 1135, 1961.

## RADIATION POLYMERIZATION IN THE SOLID PHASE.

### II. POLYMERIZATION OF VINYL ACETATE. VARIATIONS OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE POLYMERIZATION RATE

I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, N. S. Enikolopyan,  
S. F. Terekhova, G. M. Trofimova

#### Summary

The kinetics of the polymerization of vinyl acetate (VA) induced by fast electrons (1.6 MeV) has been investigated for the liquid, crystalline and glassy states over the temperature range from  $-196^{\circ}$  to  $0^{\circ}$ . Polymerization in the solid state occurs with practically no temperature dependence and the absolute rate values are about an order of magnitude higher for glassy VA than for the crystalline product. There is no post-polymerization at any of the temperatures investigated. Direct calorimetric measurements have shown that polymerization of VA occurs only in the process of irradiation, despite the retention of the shape and intensity of the EPR signal, arising during irradiation, when the irradiation is stopped. The temperature dependence of the rate of radiation polymerization in the solid and liquid phases has also been investigated in the case of methyl methacrylate (MMA), formaldehyde (FAL), phenylacetylene (PAC) and Isobutylene (IB). Two basic types of such dependence have been established: 1.  $E > 0$  for the liquid and  $E = 0$  for the solid phases (VA, MMA, FAL and acrylonitrile) and 2)  $E < 0$  for the liquid and  $E > 0$  for the solid phases, with maximum rate at the melting point (IB). The specific features of the rapid solid phase polymerization in the course of irradiation may be due either to the effective participation of short-lived, excited states in the propagation of the energy chains or to change in state of the solid in the course of the irradiation.