ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVI 1974 № 7

УДК 541(64+28):547.322

РАДИАЦИОННАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПАРАФИНОВЫХ МАТРИЦАХ

Г. Н. Герасимов, А. Д. Смирнов, Т. М. Сабирова, А. Д. Абкин

Измерены потери энергии при колебаниях пьезоэлектрического излучателя ультразвуковых волн в стеклах, образованных вазелиновым маслом (ВМ) и смесью ВМ – винилхлорид (ВХ). Показано, что под действием γ-излучения ВХ полимеризуется при −196° в матрице из ВМ (длинноцепочечные парафины). В стекле на основе низкомолекулярных парафинов полимеризация не протекает. Изучена зависимость скорости звука от температуры в жидком ВМ и смеси ВМ с ВХ. Обнаружено, что исследованные жидкости в отличие от жидких низкомолекулярных углеводородов имеют микрогетерогенное строение и состоят из упорядоченных элементов в неупорядоченной среде. Увеличение содержания мономера в матрице из длинноцепочечных парафинов приводит к разрушению упорядоченных элементов матрицы. На основе полученных данных предложена и обоснована схема радиационной полимеризации ВХ в парафиновых матрицах, согласно которой рост полимерных цепей протекает в область протяженных дефектов стекла на границе между упорядоченными элементами типа пачек и неупорядоченной средой. Движение молекул мономера в области таких дефектов является ориентированным и определяется направлением парафиновых цепей пачки, что создает особо благоприятные условия для роста полимерных цепей.

В работах Шапиро с сотр. [1, 2] показано, что многие мономеры, не полимеризующиеся под действием γ-излучения в кристаллическом состоянии, превращаются в полимер при облучении застеклованных смесей мономера с длинноцепочечными парафинами. Считалось, что рост полимерных цепей протекает в каплях мономера, диспергированного в твердой матрице [3]; однако позже было установлено, что полимеризация развивается в стекле, представляющем собой истинный раствор мономера в матрице [4, 5]. До настоящего времени полимеризацию исследовали только вблизи температуры стеклования T_c реакционной системы, где скорость реакции достигает максимума. Согласно мнению большинства исследователей, рост цепи в этих условиях протекает так же, как в жидкости, т. е. в результате столкновений молекул мономера, хаотически диффундирующих в неупорядоченной среде, с растущими цепями; увеличение общей скорости реакции по сравнению с обычной жидкофазной полимеризацией объясняли уменьшением скорости обрыва растущих цепей в вязкой среде [5]. Однако такая схема не может объяснить некоторых существенных особенностей процесса (например, существование предельной конверсии при полимеризации в длинноцепочечных матрицах [6]). В работе [7] было показано, что радиационная полимеризация винилхлорида (ВХ) протекает только в матрице из длинноцепочечных парафинов; в стекле на основе низкомолекулярных парафинов полимер не образуется. Была высказана гипотеза, согласно которой на развитие полимеризации в стекле определяющее влияние оказывает надмолекулярная структура стекла; в стеклах из цепочечных молекул надмолекулярными образованиями являются «пачки» молекул матрицы [8], где могут возникать особо благоприятные условия для роста полимерных цепей. Для проверки этой гипотезы было предпринято детальное исследование полимеризации ВХ в парафиновых матрицах.

Данная работа посвящена радиационной полимеризации в парафиновых матрицах при −196° [9]. В работах [5–7] гравиметрически определяли выход полимера после размораживания стекла, облученного при −196°; выделенный полимер представлял собой в основном продукт пост-полиме-

ризации, протекающей вблизи T_c. Для исследования полимеризации в «жестком стекле» ниже T_c необходимо наблюдать образование полимера в самой реакционной системе. Такое исследование представляет особый интерес, поскольку в условиях, когда фиксировано расположение молекул системы, наиболее отчетливо проявляется влияние структуры стекла на процесс полимеризации.

Экспериментальная часть

ВХ перегоняли в отсутствие воздуха на ректификационной колонне с 20-ю теоретическими тарелками и сушили прокаленной окисью бария. Вазелиновое масло (смесь длинноцепочечных парафинов среднего молекулярного веса ~250) перегоняли в вакууме, пропускали через силикагель для очистки от перекисных соединений, затем удаляли воздух и влагу в вакууме при 100°. Низкомолекулярные парафиновые углеводороды (изопентан и 2,2-диметилбутан) очищали от непредельных соединений конц. H_2SO_4, промывали водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и перегоняли в атмосфере азота.

Для исследования химических процессов, протекающих в стеклах под действием γ-излучения, использовали тот факт, что электрические параметры пьезоэлектрического излучателя ультразвуковых волн сильно зависят от физико-механических свойств среды, в которой находится излучатель [10]. В частности, активное сопротивление R излучателя, возбуждаемого на резонансной частоте, определяется выражением

$$R=A+Br, \qquad (1)$$

где A и B – параметры, зависящие от свойств излучателя, а r – волновое сопротивление среды [10]. Обычно $A \ll Br$ [9]. В однородных аморфных средах $r=\rho C$, где ρ – плотность среды, а C – скорость звука. Как показывали результаты многочисленных исследований [10], накопление в системе низкомолекулярных или высокомолекулярных продуктов приводит к заметному изменению величин C и r. Схема измерения величины R описана в [10]. В качестве излучателей использовали диски из пьезокерамики ПКD-24, измерения проводили с помощью моста высокочастотной проводимости Е-10-5. Для определения фазовых переходов в процессе разогрева (или охлаждения) стекол использовали несколько другую методику. Сначала на излучатель воздействовали электрическими колебаниями с частотой, соответствующей резонансной частоте системы излучатель – стекло при данной температуре. Затем, не меняя частоту и напряжение переменного тока, возбуждающего колебания излучателя, определяли изменение резонансного напряжения U на излучателе по мере разогрева (или охлаждения) стекла. Величина U пропорциональна амплитуде колебаний излучателя [10]. К сожалению, как это уже отмечалось в работе [11], в органических стеклах при низких температурах не удалось измерить скорость звука из-за возникновения микротрещин, отражающих звуковые волны. Мы измеряли скорость звука в жидких системах вблизи T_c для выяснения структуры жидкости, сохраняющейся после стеклования жидкости. Метод измерения подробно описан в [10].

Результаты и их обсуждение

Изменение напряжения U на излучателе в процессе охлаждения чистого вазелинового масла (ВМ) и смеси ВМ–ВХ, содержащей 6 вес.% мономера (рис. 1), характеризует изменение состояния исследованных систем. Перегибы на кривых с выходом на плато отмечают области стеклования жидкостей. Дальнейшее охлаждение не вызывает уже заметных изменений физико-механических свойств стекла и практически не влияет на величину U. Характерно, что стекло из чистого ВМ при некоторой критической температуре кристаллизуется; кристаллизация сопровождается резким возрастанием U (рис. 1, *а*). Наблюдаемые изменения величины U легко объяснить на основе общей теории колебания пьезоэлектрических излучателей в вязкоупругой среде [10]. При стекловании резко возрастают силы, действующие на излучатель со стороны окружающей среды; в результате уменьшается амплитуда колебаний излучателя и соответственно величина U. В ходе кристаллизации стекло превращается в смесь слабо связанных между собой мелких кристаллов; связь излучателя со средой уменьшается, что приводит к возрастанию амплитуды колебаний излучателя. Стекло, образующееся из смеси ВМ–ВХ, является устойчи-

вым вплоть до −196°; процесс стеклования этой смеси полностью обратим (рис. 1, *б*). Молекулы мономера, растворенные в ВМ, нарушают связи между молекулами масла и препятствуют построению упорядоченных кристаллитов из парафиновых цепей. Естественно, что такой устойчивости стекла нельзя было бы ожидать для эмульсии мономера в ВМ. Кроме того, в исследованном стекле ВМ—ВХ при охлаждении от T_c до −196° не наблюдается никаких необратимых изменений величины U (рис. 1, *б*).

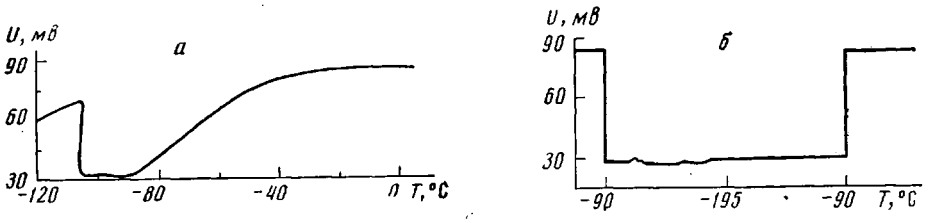

Рис. 1. Зависимость напряжения на излучателе от температуры в ВМ (*а*) и в смеси ВМ – ВХ (*б*)

Полученные данные свидетельствуют о том, что стекло ВМ—ВХ, содержащее 6 вес.% мономера, является твердым раствором. То же самое, очевидно, можно сказать о застеклованных смесях ВХ с низкомолекулярными парафинами.

Как видно из таблицы, потери энергии излучателя, которые в основном определяются волновым сопротивлением среды r (уравнение (1)), заметно увеличиваются в ходе облучения стекла ВМ—ВХ при −196°. Активное сопротивление излучателя R не меняется после разогрева облученной системы до T_c и последующего замораживания. Было также показано, что R в облученных стеклах сохраняется неизменным после высвечивания этих стекол УФ-излучением при −196°. Учитывая, что под действием УФ-излучения гибнут ионы, а в области стеклования — также и радикалы, можно связать наблюдаемое в ходе γ-облучения изменение R с образованием в исследуемой системе устойчивых химических соединений. Эти соединения не являются низкомолекулярными продуктами радиолиза, поскольку, как видно из таблицы, введение низкомолекулярных веществ в матрицу из цепных парафиновых молекул приводит к уменьшению R. Таким образом, увеличение R в ходе γ-облучения стекол ВМ—ВХ при −196° обусловлено, очевидно, полимеризацией мономера. Известно, что при растворении полиизобутилена в парафиновом масле волновое сопротивление жидкости возрастает [12]. Полимерная цепь фиксирует молекулы матрицы и препятствует их перемещению под действием акустических колебаний. В результате уменьшается сжимаемость, что вызывает соответствующее возрастание скорости звука. В стекле ВХ—ВМ образующиеся под действием γ-излучения полимерные цепи, возможно, представляют собой химические связи между удаленными друг от друга молекулами матрицы. Связь между увеличением R и процессом полимеризации подтверждается также и тем, что R для стекол со следами бутадиена — эффективного ингибитора полимеризации ВХ — практически не меняется в ходе γ-облучения при −196° (таблица). Согласно нашим данным, облучение раствора хлористого этила в ВМ при −196° не приводит к сколько-нибудь заметному увеличение величины R и, следовательно, волнового сопротивления системы.

Обнаруженный факт радиационной полимеризации ВХ в матрице из ВМ при −196° [9] подтверждается результатами калориметрических исследований [4]. Характерной особенностью этой реакции является исключительное влияние на скорость процесса структуры углеводородной матрицы. Согласно данным, приведенным в таблице, полимеризация при −196° не протекает в стекле из низкомолекулярных парафинов (2,2-дime-

тилбутен и изопентан). В работе [4] показано, что скорость радиационной полимеризации ВХ в ВМ при −196° резко уменьшается с увеличением концентрации мономера от 10 до 20 вес.%. Как указывалось выше, введение мономера в матрицу из длинноцепочечных парафиновых молекул вызывает существенное «разрыхление» стекла; при значительных концентрациях мономера система ВХ—ВМ приближается по свойствам к стеклу на основе низкомолекулярных парафинов.

Активное сопротивление пьезокерамического диска, возбуждаемого на резонансной частоте в стеклах из ВМ при —196°

Состав смеси	Доза облучения, *Мрад*	Частота, *Мгц*	$R \cdot 10^3$, *ом*
ВМ	0	1,54	3,7
	0,61	1,54	4,0
	1,13	1,54	4,3
	1,13	1,54	3,7 *
ВМ + 6 вес.% ВХ	0	1,54	3,1
	0,52	1,54	4,0
	1,03	1,54	4,8
	1,55	1,54	5,0
	1,55	1,54	4,5 **
	0	5,0	4,0
	1,04	5,0	5,0
	1,04	5,0	5,0 ***
То же + 0,2% бутадиена	0	1,54	2,8
	1,04	1,54	2,9
2,2-Диметилбутан — изопентан 1 : 2 (об.)	0	1,54	1,2
То же и 6 вес.% ВХ	0	1,54	1,2
	0,52	1,54	1,2

* После разогрева до комнатной температуры и последующего охлаждения до —196°.

** После разогрева до комнатной температуры и последующего охлаждения до —196°; некоторое уменьшение величины R по сравнению с R облученного стекла связано с выпадением части полимера в осадок.

*** После разогрева до T_c(—90°) и последующего охлаждения до —196°.

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что жидкости, образованные асимметричными молекулами, в определенной области температур имеют микрогетерогенное строение и содержат области упорядоченной структуры [13—15], например «пачки» в полимерных жидкостях [8]. Время существования таких областей определяется вязкостью жидкости; при стекловании происходит стабилизация надмолекулярной структуры жидкости. В вязких жидкостях, содержащих области упорядоченного расположения молекул, наблюдается аномальная зависимость скорости звука от температуры, обусловленная обменом дефектами («дырками») между этими областями и неупорядоченной средой [14]. В интервале температур, где время перехода τ дефекта из упорядоченной области в среду равно $1/\omega$ (ω — частота ультразвуковых колебаний), происходит сильное изменение скорости звука [14]. Как видно из рис. 2, кривые, определяющие зависимость C в ВМ и в смеси ВМ—ВХ от температуры, имеют характерную для вязких жидкостей S-образную форму. Прямые на рисунках представляют собой предельные значения скорости звука C_0 при $\omega\tau \ll 1$ (кривые *3*), когда за период колебаний успевает установиться полное равновесие между упорядоченными областями и средой, и C_∞ при $\omega\tau \gg 1$ (кривые *2*), когда за период колебаний сколько-нибудь существенного перемещения дефектов в системе не происходит. Как и во всех изученных микрогетерогенных средах, C_∞ зависит от температуры сильнее, чем C_0 [14]. Точка пересечения прямых $C_\infty—T$ и $C_0—T$ определяет характерную для данной системы $T_{кр}$, при которой исчезают упорядоченные области; одновременно с исчезновением таких областей должен

обращаться в нуль модуль сдвига жидкости [14]. Для чистого ВМ по нашим данным $T_{кр}$=45°. Оценка $T_{кр}$ парафинового масла на основании измерений высокочастотного модуля сдвига, проведенных в работе [16], приводит к той же величине. Для смеси ВМ–ВХ, содержащей 6% мономера, $T_{кр}$=–20°. Зная $T_{кр}$, можно оценить изменение энергии ΔU при образовании упорядоченной области из неупорядоченных молекул матрицы. Как указано в работе [14], $\Delta U \simeq k(273+T_{кр})$. Тогда при данной температуре доля молекул в неупорядоченной среде $X_T \simeq E^{-(273+T/(273+T_{кр}))}$. В момент стеклования, когда фиксируется структура жидкости, $X_{-85°}$ для ВМ составляет ≃0,18, а $X_{-95°}$ для смеси ВМ–ВХ ≃0,24. Таким образом, добавление к длинноцепочечным парафинам даже очень малых количеств низкомолекулярного компонента приводит к существенному разрушению упорядоченных областей.

Полученные экспериментальные данные позволяют рассмотреть вероятный механизм радиационной полимеризации ВХ в ВМ при –196°. Как уже указывалось выше, разогрев облученного стекла выше T_c с последующим охлаждением до –196° не приводит к заметному изменению волнового сопротивления стекла; вместе с тем при T_c протекает интенсивная пост-полимеризация ВХ [6]. Вероятнее всего, низкотемпературная радиационная полимеризация и пост-полимеризация вблизи T_c развиваются в разных участках микрогетерогенной системы. Поверхности раздела между упорядоченными и неупорядоченными областями стекла представляют собой протяженные дефекты структуры аналогично границам зерен в поликристаллическом материале. При охлаждении стекла вблизи таких дефектов возникают значительные напряжения, поскольку коэффициенты термического расширения упорядоченных и неупорядоченных фаз стекла различны. В результате поверхности раздела между участками стекла с различной структурой превращаются в микротрещины [17]. Полимеризация под облучением при –196°, вероятнее всего, развивается в микротрещинах на границе между упорядоченными участками типа «пачек» и неупорядоченной средой. Внутри дефектов такого типа резко возрастает подвижность молекул мономера и, кроме того, с большой вероятностью происходит превращение энергии излучения в энергию теплового движения молекул [18, 19]. Следует отметить также, что перемещение молекул мономера на границах «пачек» с окружающей средой не является хаотическим, а определяется ориентацией парафиновых цепей в «пачке». Таким образом, в матрице из длинноцепочечных парафинов создаются исключительно благоприятные условия для роста полимерных цепей; полимеризация в такой матрице аналогична полимеризации в канальных комплексах [20] или слоевых соединениях включения [21].

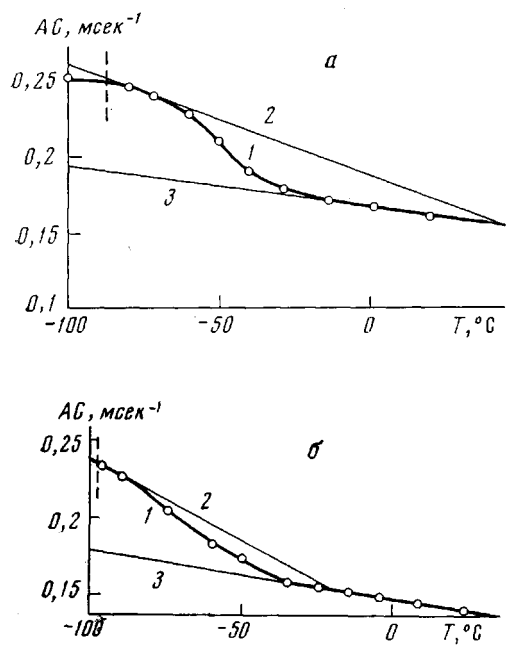

Рис. 2. Зависимость скорости звука C от температуры в ВМ (*а*) и в смеси ВМ–ВХ (*б*):

1 — экспериментальные данные, *2* — предельные значения C при высоких и *3* — при низких частотах, вычисленные по методу [14]; A — постоянная прибора, равная расстоянию между излучателем и приемником ультразвуковых волн; пунктир — T_c

Предложенная схема хорошо объясняет полученные экспериментальные данные. Увеличение концентрации мономера приводит к уменьшению числа и размера упорядоченных областей и постепенному исчезновению протяженных дефектов структуры; соответственно уменьшается скорость полимеризации. В стекле из низкомолекулярных парафинов дефекты хаотически распределены в виде отдельных «дырок» по всему объему системы; поэтому полимеризация вообще не протекает. В микрогетерогенном стекле на основе длинноцепочечных парафинов силы межмолекулярного взаимодействия в «пачках» и неупорядоченной среде значительно больше, чем в микротрещинах на границах между «пачками» и средой (например, [17]). Вследствие этого $C \sim 1/\beta_{деф}$, где $\beta_{деф}$ — сжимаемость протяженных дефектов стекла. Таким образом, на C и r стекла влияют почти исключительно процессы, происходящие на границах «пачек», в частности, низкотемпературная радиационная полимеризация. Вблизи T_c начинается рост полимерных цепей внутри упорядоченных и неупорядоченных областей стекла, но r стекла при этом практически не меняется. Согласно нашим данным, облучение чистого ВМ при −196° также приводит к незначительному увеличению R излучателя ультразвуковых волн (таблица) и, следовательно, r стекла. Вероятнее всего, увеличение r обусловлено рекомбинацией радикалов в области протяженных дефектов стекла. Рекомбинация радикалов при −196° в облученной системе полимерных молекул была обнаружена методом ЭПР [22]. Характерно, что после плавления и повторного замораживания R облученного ВМ становится равным R исходного стекла ВМ (таблица). Продукты, образующиеся при рекомбинации радикалов в ВМ, не отличаются от других длинноцепочечных парафинов и легко растворяются в ВМ после размягчения стекла; поэтому связи между «пачками» парафиновых молекул и окружающей средой нарушаются при повторном стекловании облученного ВМ. В облученном стекле, содержащем мономер, «пачки» молекул матрицы связаны с неупорядоченными областями стекла цепями полихлорвинила, которые не смешиваются с парафиновыми молекулами; в результате связи в стекле сохраняются даже после разогрева облученной системы до комнатной температуры (таблица).

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
17 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *Y. Amagi, A. Chapiro,* J. chim. phys. et phys.-chim. biol., *59*, 537, 1962.
2. *А. Шапиро,* Химия и технол. полимеров, 1964, № 4, 52.
3. *Ch. Spritzer, C. Sella, A. Chapiro,* Compt. rend., *260*, 2789, 1965.
4. *A. Dworkin,* Europ. Polymer J., *7*, 671, 1971.
5. *A. Chapiro, D. Roussel,* J. Polymer Sci., *C16*, 3011, 1967.
6. *A. Chapiro,* Chimia, *21*, 454, 1967.
7. *Г. Н. Герасимов, Т. М. Сабирова, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин,* Докл. АН СССР, *164*, 365, 1965.
8. *В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский,* Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1967.
9. *Г. Н. Герасимов, А. Д. Смирнов, Т. М. Сабирова, А. Д. Абкин,* Высокомолек. соед., *Б11*, 636, 1969.
10. *Л. Бергман,* Ультразвук и его применение в науке и технике, Изд-во иностр. лит., 1957.
11. *И. Г. Михайлов,* Докл. АН СССР, *59*, 1555, 1948.
12. *И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалова,* Докл. АН СССР, *89*, 829, 1953.
13. *A. K. Ubbilohde,* Pure Appl. Chem., *13*, 251, 1961.
14. *М. А. Исакович, И. А. Чабан,* Ж. экспер. и теорет. физики, *50*, 1343, 1966.
15. *И. А. Чабан,* Ж. экспер. и теорет. физики, *53*, 556, 1967.
16. *A. J. Barlow, A. Erginsav, J. Lamb,* Proc. Roy Soc., *A309*, 473, 1969.
17. *Г. К. Демишев,* Сб. Стеклообразное состояние, «Наука», 1965, стр. 413.
18. *Е. И. Финкельштейн,* Высокомолек. соед., *Б11*, 339, 1969.
19. *C. H. Bamford, A. Bibby, G. C. Eastmond,* Polymer, *9*, 653, 1968.
20. *D. M. White,* J. Amer. Chem. Soc., *82*, 5678, 1960.
21. *A. Blumstein, A. C. Watterson,* J. Polymer Sci., *B6*, 69, 1968.
22. *F. Szöcs, J. Becht, H. Fischer,* Europ. Polymer J., *7*, 173, 1971.