

УДК 541.64:547.322:537.212

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА
В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

B. С. Тихомиров, B. И. Серенков, Г. В. Левит

Описывается результаты исследования скорости процесса радиационной полимеризации хлористого винила в газовой фазе в электрическом поле. Установлено, что в одинаковых условиях при наложении поля скорость полимеризации уменьшается в ~20 раз.

Выяснение влияния электрического поля на процессы полимеризации мономеров привлекает внимание широкого круга исследователей. Это объясняется тем, что напряженность электрического поля является параметром, способным влиять как на кинетику полимеризации, так и структуру образующегося полимера. В работе [1] делается заключение о том, что при жидкофазной вещественно инициированной полимеризации электрическое поле влияет только на процессы, протекающие по ионному механизму. Это позволяет рассматривать воздействие электрического поля как один из методов установления механизма процесса полимеризации, что является важной и одновременно сложной научной задачей.

О влиянии электрического поля на радиационную полимеризацию имеются единичные работы, посвященные жидкофазной полимеризации [2, 3].

Относительно газофазной радиационной полимеризации в литературе сообщений нет. Имеется лишь теоретическая работа [4], в которой убедительно доказано, что в реально осуществляемых условиях скорость ионно-молекулярных реакций должна снижаться при наложении электрического поля. Мы исследовали влияние электрического поля на процесс радиационной полимеризации хлористого винила в газовой фазе, потому что имеющиеся литературные данные [5–9] позволяют считать установленным ионный механизм этого процесса.

В качестве мономера использовали хлористый винил промышленного производства, предварительно очищенный прокаленным КОН и многократной перегонкой в вакууме. Заполнение реакционных сосудов проводили на вакуумной установке. Перед заполнением мономера реакционный сосуд откачивали до прекращения газовыделения в вакууме не ниже $5 \cdot 10^{-5}$ тор. Реакционный сосуд для проведения процесса газовой полимеризации состоял из двух притертых друг к другу по конической поверхности стеклянных половин (рис. 1). В верхней половине имелось два молибденовых впая, по которым подавали высокое напряжение (2 кв) к двум плоским алюминиевым электродам цилиндрической формы. Диаметр электродов 25, толщина – 3 мм. Постоянство зазора между электродами (20 мм) обеспечивалось специальной стеклянной конструкцией. Изменение давления в реакционном сосуде измеряли с помощью ртутного манометра, в одно из колен которого была впаяна манганиновая проволока со противлением около 30 ом и регистрирующей схемой, реагирующей на изменение суммарного сопротивления в колене манометра. Источником γ -излучения служила типовая кобальтовая установка К-60 000.

Исследовали кинетику полимеризации хлористого винила в газовой фазе в отсутствие электрического поля. Величина исходного давления в реакционном сосуде составляла 512 тор при 25° и мощности дозы облуче-

ния 50 рад/сек. Зависимость степени превращения от полимеризации, рассчитанная из изменения давления, приведена на рис. 2. Видно, что имеется индукционный период продолжительностью около 2,5 час.; после прекращения облучения наблюдается довольно заметный пост-эффект около 5 час. Степень превращения при пост-полимеризации составляет 1,5%. Скорость полимеризации после индукционного периода $2,2 \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹. Радиационно-химический выход — 2,4·10² молекул/100 эв. ПВХ, образующийся в этих условиях, представляет собой белый рыхлый порошок, оседающий на стенках и на дне реакционного сосуда.

При проведении процесса полимеризации с приложенным напряжением образования гомополимера в реакционном сосуде не происходило. Регистрируемое уменьшение давления происходило со скоростью в 20 раз меньшей, чем в отсутствие поля, что может быть объяснено полимеризацией в манометре и подводящей трубке, где электрическое поле практически отсутствовало, и визуально наблюдалось образование полимера.

Принципиально подавление гомополимеризации электрическим полем может быть и в случае радикального механизма за счет повышения скоп-

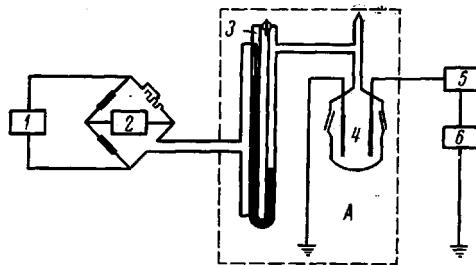


Рис. 1. Принципиальная схема установки:
1 — самоизлучающий прибор, 2 — источник постоянного тока, 3 — манометр, 4 — реакционный сосуд; 5 — высоковольтный источник, 6 — микроамперметр, А — облучаемое пространство

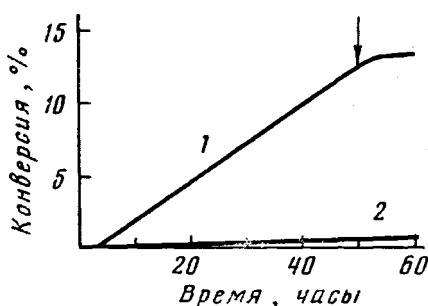


Рис. 2

Рис. 2. Влияние электрического поля на скорость полимеризации при $E = 0$ (1) и 1 кв/см (2); стрелка — прекращение облучения

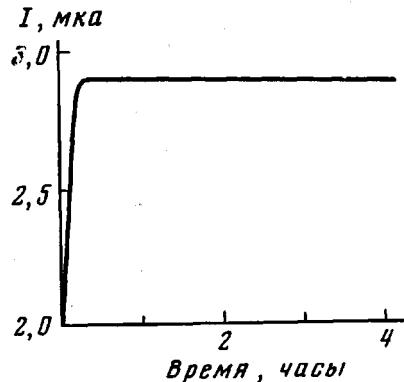


Рис. 3

Рис. 3. Изменение ионизационного тока I в процессе облучения

ности гибели радикалов из-за взаимодействия их со свободными электронами. Электрическое поле может увеличивать концентрацию электронов путем уменьшения скорости рекомбинации за счет падения концентрации положительных ионов у анода и электронов у катода. Однако это противоречит выводам ранее цитированной работы Тальрозе с сотр. [4].

Можно полагать, что подавление полимеризации электрическим полем происходит за счет уменьшения выхода процесса рекомбинации электронов и положительных ионов, продуктом которого являются радикалы. Однако, если электрическое поле даже полностью подавит процесс рекомбинации, количество радикалов может уменьшиться максимум в 2–3 раза,

поскольку энергия ионизирующего излучения расходуется примерно поровну на ионизацию и возбуждение, а основным продуктом превращения возбужденных молекул являются радикалы. 20-кратное снижение скорости полимеризации в электрическом поле не может быть следствием уменьшения концентрации радикалов. Наблюдаемый эффект, по нашему мнению, связан с падением концентрации отрицательно заряженных частиц за счет миграции их к аноду. Мы говорим только об отрицательно заряженных частицах, потому что химическое строение и свойства хлористого винила свидетельствуют о его склонности к анионной полимеризации.

При проведении процесса в электрическом поле измеряли ток между электродами (рис. 3).

Характерно, что в первые 16–20 мин. величина тока линейно возрастает на ~35%, затем в течение всего облучения (50 час.) убывает на ~4%, что, возможно, связано с некоторым уменьшением давления (концентрации) в системе. Большое время достижения равновесной концентрации носителей тока, очевидно, связано с малой скоростью их гибели.

Полученные экспериментальные результаты впервые показывают, что напряженность электрического поля – параметр, существенно влияющий на скорость процесса радиационной ионной газофазной полимеризации. При осуществлении радиационной полимеризации в электрическом поле весьма полезным для понимания механизма процесса является измерение тока между электродами.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
29 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Sakurado, N. Ise, T. Achida, Makromolek. Chem., 95, 6, 1966.
2. H. Behrens, H. K. Roth, I. Neuman, Plaste und Kautschuk, 12, 233, 1965.
3. S. Vormeil, Compt. rend., 259, 369, 1964.
4. Г. В. Каракецов, И. К. Ларин, В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, 2, 524, 1968.
5. В. С. Тихомиров, В. И. Серенков, Пласт. массы, 1971, № 6, стр. 6.
6. A. Chapiro, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 53, 512, 1956.
7. J. A. Herman, P. M. Hupin, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 863, 1965.
8. M. Koisumi, K. Nakatsuka, S. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 185, 1954.
9. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, 1962, p. 220.