Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ПРАВЕДНИКОВ и член-корреспондент АН СССР С. С. МЕДВЕДЕВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ ω-ПОЛИМЕРА ХЛОРОПРЕНА

При полимеризации некоторых соединений (2,3-диметилбутадиен ([1]), бутадиен ([2, 3]), хлоропрен ([4–6]), метилакрилат ([7–9])), наряду с образованием обычных полимеров, наблюдается также образование пористых, ограниченно набухающих непрозрачных полимеров, обладающих активными свойствами, т. е. способных инициировать полимеризацию различных мономеров.

Этот полимер, называемый обычно ω-полимером, может возникнуть в любой части полимеризационной системы и при различной (но не очень низкой) глубине превращения. Возникнув, он быстро растет, и вскоре весь мономер оказывается заполимеризованным в ω-полимер, причем зависимость количества образовавшегося полимера от времени может быть описана уравнением ([3, 9]):

$$\frac{dW}{dt} = kW,$$

где W — вес ω-полимера в момент времени t; k — константа. Возрастание скорости полимеризации во времени свидетельствует об образовании в присутствии ω-полимера новых активных центров за счет самой мономерно-полимерной системы. Аналогичная картина наблюдается также и при внесении готового зародыша ω-полимера в мономер.

Исследование кинетики полимеризации на активных формах полимеров в присутствии веществ, ингибирующих радикальную полимеризацию (кислород, окись азота ([10])), показало, что эти вещества ингибируют также и ω-полимеризацию (полимеризацию, инициированную ω-полимером). Этот факт, несомненно, указывает на то, что активность ω-полимеров имеет радикальную природу, но вопрос о механизме образования активных центров (радикалов) в присутствии ω-полимера в настоящее время нельзя считать решенным.

Предположение ([5]), что в данном случае активные центры возникают за счет распада гидроперекисей, образующихся благодаря окислению α-метиленовых углеродных атомов полимерных молекул, не может быть признано удовлетворительным, так как при фотополимеризации тщательно освобожденных от растворенного кислорода мономеров выключение света после образования ω-полимера не прекращает реакции, но она протекает с возрастающей скоростью ([6]).

Мало вероятным представляется также и предположение ([6, 7]) о том, что активность ω-полимера связана с протеканием реакции кинетических разветвлений, а именно, с раскрытием непрореагировавших двойных связей полимерной молекулы. Имеющиеся в литературе данные ([7–9]) показывают, что образование ω-полимеров наблюдается не только при полимеризации диеновых мономеров, но также и при полимеризации моновинильных соединений.

Настоящая работа была поставлена с целью получения данных о ки-

нетике полимеризации хлоропрена, инициированной активными центрами, образовавшимися за счет самой мономерно-полимерной системы.

Проведенные нами опыты показали, что μ-форма полихлоропрена (прозрачный, нерастворимый полимер), в отличие от ω-формы, не обладает активными свойствами. Отсутствие активных свойств у μ-формы полимера, несомненно, свидетельствует о том, что образование активных центров при ω-поли-

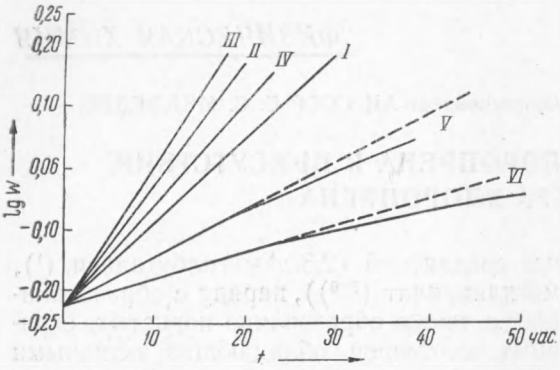


Рис. 1. Зависимость веса ω-полимера хлоропрена от времени. Температура полимеризации: *I* — 5°, *II* — 18°, *III* — 25°, *IV* — 35°, *V* — 47°, *VI* — 105°

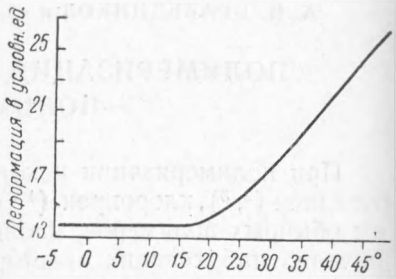


Рис. 2. Зависимость деформации ω-полимера хлоропрена от температуры

меризации связано не только с особенностями строения молекулы мономера, но также и со спецификой строения ω-полимера.

Исследование кинетики полимеризации хлоропрена в присутствии зародыша ω-полимера, полученного при фотополимеризации хлоропрена при комнатной температуре, проводилось на весах Мак-Бена (подача мономера через паровую фазу). Опыты показали, что полимеризация этого мономера на ω-форме полихлоропрена протекает с непрерывно возрастающей скоростью, причем в интервале температур + 5 — +25° изменение веса ω-полимера во времени может быть описано уравнением (см. рис. 1)

$$\lg W = k't. \tag{1}$$

Дифференцирование уравнения (1) по времени дает

$$\frac{dW}{dt} = kW \tag{2}$$

($k = 2{,}3\ k'$). При 18° $k = 13 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$.

Линейная зависимость между скоростью полимеризации и весом ω-полимера (уравнение (2)) показывает, что количество радикалов в системе является линейной функцией от веса полимера, и поэтому уравнение (2) может быть представлено в виде:

$$\frac{dn}{dt} = k_{\text{ин}}\, n \tag{3}$$

(n — количество активных центров в полимере, $k_{\text{ин}}$ — константа).

Таким образом, константа $k_{\text{ин}}$ характеризует процессы, приводящие к образованию активных центров в системе. Полная энергия активации этих процессов, определенная в интервале температур +5 — +25°, равна 4—5 ккал/моль.

Повышение температуры выше 25° приводит к уменьшению скорости полимеризации по сравнению со скоростями при более низких температурах (при одинаковых весах ω-полимера), причем выше 35° зависимость $dW/dt = kW$ в этом случае, как видно из рис. 1, уже не соблюдается.

Исследование термомеханических свойств ω-полимера хлоропрена на

динамометрических весах Каргина ([13]) показало, что размягчение этого полимера происходит при температуре 17—20° (см. рис. 2).

Резкое понижение активности ω-полимера при проведении полимеризации при температурах выше температуры его стеклования дает основание считать, что способность ω-полимера инициировать полимеризацию тесно связана с его физическим состоянием.

Сопоставление полученных результатов с имеющимися в литературе данными позволяет высказать следующие предположения о механизме инициирования при полимеризации хлоропрена в присутствии ω-полимера хлоропрена.

Как известно, протекание ω-полимеризации часто сопровождается разрывом реакционного сосуда, причем этот разрыв происходит обычно раньше, чем весь реакционный объем заполнится полимером ([11, 12]). Этот факт свидетельствует о том, что процесс полимеризации протекает не только на поверхности, но и внутри зародыша. Протекание полимеризации внутри сильно сшитого, застеклованного полимера, каким, повидимому, и является ω-полимер, должно неизбежно привести к деформации полимерных молекул и к возникновению локализованных напряжений в полимере, которые, в конечном итоге, приведут к разрыву отдельных полимерных цепочек, препятствующих основной массе полимерных молекул принять наиболее выгодные конфигурации. Разрыв полимерных цепочек будет приводить к образованию свободных радикалов, способных инициировать полимеризацию.

Обрыв кинетических цепей в застеклованном полимере практически не должен иметь место, и поэтому количество образующихся таким путем радикалов в единицу времени (скорость инициирования) будет линейной функцией от количества уже имеющихся в полимере радикалов (а следовательно, и от веса самого полимера), т. е. кинетика полимеризации при температурах ниже температуры стеклования ω-полимера может быть описана уравнениями (2) и (3).

Скорость инициирования в этом случае будет определяться практически только скоростью реакции роста цепи, и можно ожидать, что энергия активации образования новых свободных радикалов будет величиной того же порядка, что и реакция роста (4—5 ккал/моль), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Иначе должна протекать полимеризация при проведении реакции при температурах выше температуры стеклования. В этом случае с повышением температуры будет возрастать роль реакции обрыва цепей, т. е. изменение количества активных центров во времени уже будет описываться уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = k_{ин} n - k_0 \frac{n^2}{V^2} V, \qquad (4)$$

где k_0 — константа скорости реакции обрыва; V — объем полимера. Кроме того, возможно, что благодаря уменьшению жесткости полимера будет также уменьшаться величина константы $k_{ин}$.

Все это приводит к тому, что при высоких температурах возрастание скорости полимеризации, а также и сама скорость, будут тем ниже, чем выше температура (рис. 1), так как реакция обрыва, скорость которой при ω-полимеризации определяется практически только скоростью диффузии полимерных радикалов друг к другу, имеет значительно более высокую энергию активации, чем процессы, приводящие к образованию новых полимерных радикалов.

Процесс образования зародыша ω-полимера при полимеризации может быть представлен следующим образом.

В полимеризационной системе, вследствие флуктуации концентраций полимерных молекул и свободных радикалов, за счет передачи цепи через полимер, могут возникнуть области, степень «сшитости» которых

очень велика. Локальное понижение константы скорости реакции обрыва (а следовательно, и повышение концентрации свободных радикалов) будет способствовать усиленному сеткообразованию в таких сшитых областях. В конечном итоге это может привести к образованию слабо набухающих, практически застеклованных участков полимеризационной системы, при полимеризации внутри которых будут иметь место рассмотренные выше закономерности.

Своеобразие условий полимеризации внутри застеклованного полимера (образование участков с различной плотностью, возникновение локализованных напряжений) приводит к образованию полимеров, резко отличных по своим свойствам (оптическим, механическим, термодинамическим) от обычных.

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

Поступило
3 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Л. Кондаков, J. prakt. Chem., **62**, 166 (1900); **64**, 109 (1901). [2] А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, **13**, 705 (1939). [3] G. Miller, R. Alumbaugh, R. Brotherton, J. Pol. Sci., **9**, 453 (1952). [4] W. H. Carothers, I. Williams, A. Collins, J. Kirby, J. Am. Chem. Soc., **53**, 4214 (1931). [5] С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева, ЖФХ, **17**, 391 (1943). [6] П. С. Шантарович, С. С. Медведев, ЖФХ, **21**, 1163 (1947). [7] П. С. Шантарович, С. С. Медведев, ЖФХ, **23**, 1426 (1949). [8] J. Breitenbach, H. Preusler, H. Karlinger, Monatsh. Chem., **80**, 150 (1949). [9] А. Н. Праведников, Диссертация, М., 1953. [10] J. Devins, C. Winkler, Can. J. Res., B**26**, 564 (1948). [11] П. С. Шантарович, Диссертация, М., 1950. [12] E. Immergut, Makromolek. Chem., **10**, 93 (1953). [13] В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, **23**, 530 (1949).