

УДК 678.01 : 54 + 678.742

**ХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**P. В. Джагацпанян, Б. М. Королев, В. И. Земкин,
М. Т. Филиппов**

В последние годы изучалась возможность хлорирования и сульфохлорирования полиолефинов, в частности полипропилена (ПП), в отсутствие растворителей. Процесс осуществляется под действием тепла, УФ-света и γ -излучения при диспергировании порошкообразного полимера в жидкости или в токе реакционных газов [1—9]. Однако опубликованные работы носят в основном качественный характер, и только в работе Осика [8] сделана попытка изучения кинетики реакции термического хлорирования ПП в твердой фазе.

Целью настоящей работы было изучение кинетики радиационного хлорирования ПП в твердой фазе и попытка интерпретации полученных результатов.

Методика исследования

В работе использовали промышленный порошкообразный изотактический полипропилен, который имел характеристическую вязкость в декалине при 135° $[\eta] = 2,1$, т. пл. $\sim 175^\circ$, плотность $d_4^{20} = 0,900$ g/cm^3 , кристалличность $\sim 65\%$, растворимость в кипящем и холодном *n*-гептане 21 и 4,5% соответственно, удельную поверхность $2,5 \text{ } m^2/g$. Кристалличность определяли по плотности и методом рентгеноструктурного анализа [10], плотность — пикнометрически.

Технический хлор, содержащий примесь кислорода и воды, подвергался дополнительной осушке и очистке. С этой целью хлор из баллона через систему осушки (ловушки с $CaCl_2$ и H_2SO_4) перемораживали в баллончики емкостью 0,5 л. Остаток легколетучих примесей удаляли многократной дегазацией при температуре плавления хлора и последующей переконденсацией при температуре -60 — -55° . Анализ очищенного газа на содержание кислорода не проводили. Удовлетворительная воспроизводимость кинетических результатов свидетельствовала о достаточности такой очистки.

Радиационное хлорирование ПП проводили на циркуляционной установке (рис. 1). Навеску 0,1 г предварительно высущенного полимера помещали в стеклянный реакционный сосуд, снабженный рубашкой и карманом для термопары. Предварительные опыты показали, что вес полимера 0,1 г является оптимальным, поскольку небольшое количество полимера располагается на фильтре реактора тонким слоем, в результате чего обеспечивается хороший теплоотвод даже при большой скорости реакции.

Перед входом в реакционный сосуд дополнительно устанавливался змеевик с рубашкой для предварительного обогрева или охлаждения газа до температуры реактора. Контроль температуры осуществляли при помощи термопары с точностью $\pm 0,5^\circ$. Облучение реактора проводили γ -излучением Co^{60} в камере радиационной установки. Фиксацию реактора в определенном месте рабочей камеры осуществляли при помощи специального штатива. Для дозиметрии использовали ферросульфатный дозиметр.

Перед каждым опытом циркуляционную установку откачивали до вакуума $\sim 2 \cdot 10^{-2} \text{ mm rt. st.}$ и выдерживали при этом давлении в течение 20 мин. Далее си-

* Удельная поверхность образцов полимера определена методом БЭТ по азоту сотрудником кафедры адсорбции МГУ Б. Г. Аристовым, за что авторы выражают ему сердечную благодарность.

стему быстро заполняли хлором до рабочего давления, после чего включали циркуляционный насос. С момента введения хлора отсчитывали время «темновой» реакции. Продолжительность этого периода была одинакова во всех опытах и составляла 10 мин. После окончания опыта хлор быстро удаляли перегораживанием в ловушку,

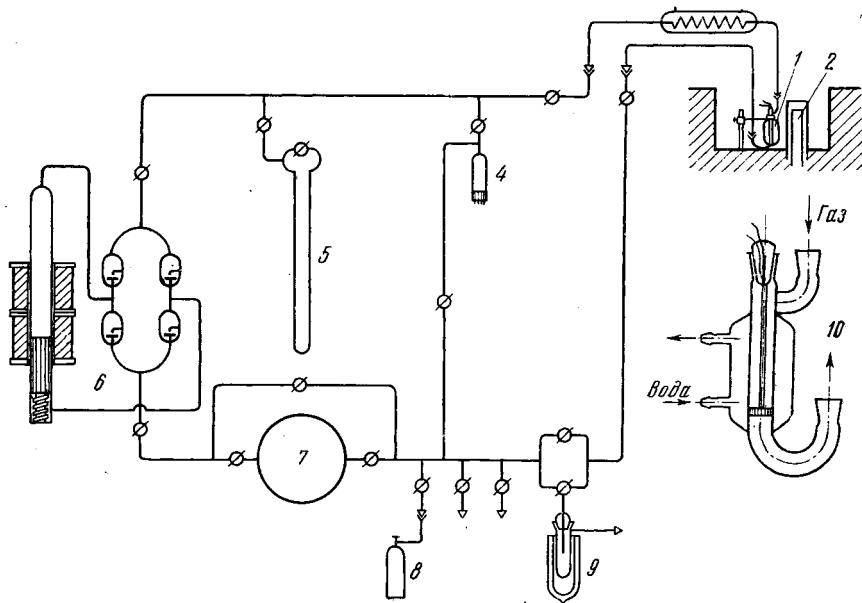


Рис. 1. Схема кинетической установки:

1 — реактор, 2 — источник излучения Co^{60} , 3 — холодильник, 4 — манометрическая лампа ЛТ-2, 5 — ртутный манометр, 6 — циркуляционный насос, 7 — стеклянный шар, 8 — баллончик с хлором, 9 — ловушка, 10 — схема реактора

охлаждаемую жидким азотом, и откачкой вакуумным насосом. Рабочий объем системы составлял 5 л, так что во всех случаях содержание HCl в системе не превышало 1 %. Хлорированный полимер дегазировали в вакуумном сушильном шкафу и далее анализировали на содержание хлора методом сожжения в колбе с кислородом.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Экспериментальные данные показывают, что под действием γ -излучения в объеме полимера развивается цепная реакция хлорирования. Об этом говорит высокий радиационно-химический выход G порядка 10^4 — 10^6 атом $\text{Cl}/100$ эв и высокая чувствительность реакции к примесям кислорода в хлоре. Наряду с радиационной реакцией весьма вероятна параллельная термическая реакция, так как реакция хлорирования сильно экзотермична. Кроме того, нами отмечена «темновая» реакция хлорирования, которая идет при комнатной температуре в темноте при контакте полимера с хлором. Характерно, что при темновом хлорировании менее чем за 5 мин. в полимер входит большая часть хлора. В дальнейшем идет медленное хлорирование с постоянной скоростью (типичные кинетические кривые радиационного и темнового хлорирования представлены на рис. 2). Например, в ПП при 600 мм рт. ст. хлора входит через 5 мин. более 4 % хлора, а спустя 2 часа содержание хлора в полимере увеличивается лишь до 6 %.

Эффект быстрого темнового хлорирования, по-видимому, связан с поверхностными явлениями, а именно, с наличием нестойких перекисных соединений и радикалов на поверхности пор и с тем, что за счет адсорбции снижается энергия активации диссоциации молекул хлора, адсорбированных на поверхностях пор. Тепло начавшейся реакции непосредственно способствует термической диссоциации молекул хлора. Скорость темнового хлорирования практически постоянна при давлениях 200—600 мм

рт. ст. и не зависит от давления в периоды времени, превышающие 5 мин. Эффективная константа скорости «темновой» реакции равна $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ мин $^{-1}$ при 20°. Скорость начального быстрого хлорирования пропорциональна давлению хлора и слабо зависит от температуры, а эффективная

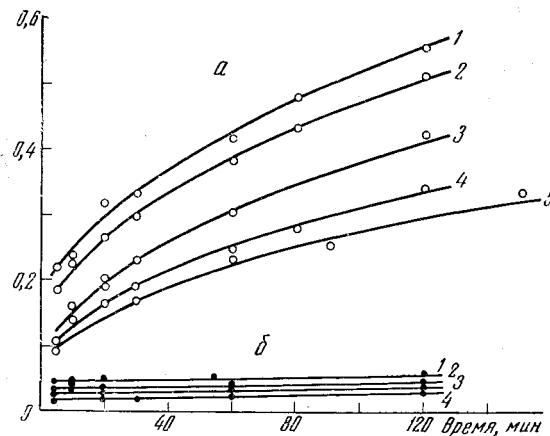


Рис. 2. Кинетические кривые радиационного и темнового хлорирования полипропилена при комнатной температуре:

α — кинетические кривые изменения концентрации хлора в полимере при различных мощностях доз облучения (рад/сек): 1 — 31; 2 — 15,2; 3 — 8,3; 4 — 4,2; 5 — 1,8 (давление хлора 600 мм рт. ст.); *β* — темновое хлорирование полипропилена при разных давлениях хлора (мм рт. ст.): 1 — 600; 2 — 500; 3 — 350; 4 — 200
По оси ординат: концентрация хлора в полимере, г/г полимера

константа скорости начального участка составляет $\sim 10^{-2}$ мин $^{-1}$. Интерпретация кинетических данных связана с серьезными затруднениями. Во-первых, неясно, в какой области протекает реакция: в кинетической или диффузионной, во-вторых, сам полимер представляет собой сложную систему, состоящую из аморфной и кристаллической фаз, в-третьих, в ходе хлорирования могут меняться растворимость и коэффициент диффузии хлора. Наиболее надежным способом определения области протекания реакции было бы изучение зависимости скорости реакции от средней толщины стенок пор полимера. Для этого необходимо иметь набор образцов полимера с различной удельной поверхностью и примерно одинаковой плотностью. Такого исследования мы не проводили.

Попытаемся определить область протекания реакции путем сопоставления некоторых литературных и опытных данных. Предварительно оценим средний размер толщины стенок пор. Если считать поры цилиндрическими, то в качестве удовлетворительной модели полимера можно рассматривать систему цилиндрических колец с толщиной стенки l [11].

Нетрудно показать, что $l_{cp} = 2 / S_{ud} d$, где S_{ud} — удельная поверхность, d — плотность полимера. В нашем случае $S_{ud} = 2,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $d = 0,9 \text{ г}/\text{см}^3$ и $l_{cp} = 2 / S_{ud} d \approx 10^{-4} \text{ см}$. Сравнение опытных данных о плотности и удельной поверхности исходного и хлорированного полимера показывает, что в процессе хлорирования поверхность единицы объема остается постоянной. Отсюда можно считать, что хотя при хлорировании объем полимера увеличивается, явной закупорки пор не наблюдается.

Пудов и др. [12] изучали окисление кислородом изотактического ПП в твердой фазе при 130°. По их данным максимальная скорость поглощения кислорода при 600 мм рт. ст. пленкой толщиной $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ составляет $\sim 6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{г}\cdot\text{мин}$, и реакция не лимитируется диффузией. В наших опытах наблюдалась максимальная скорость поглощения хлора $\sim 3 \cdot$

10^{-4} моль/г·мин. Здесь, по-видимому, реакция может лимитироваться диффузией, но возможна и чисто кинетическая ее характеристика.

Будем считать, что реакция не лимитируется диффузией и попытаемся при помощи формальной кинетики получить некоторые константы радиационно-химической реакции. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что кристалличность хлорированного полимера практически не меняется до содержания хлора 15–20 вес.% (рис. 3). Таким образом, на первой стадии реакции хлорируется только аморфная фаза, которая в исходном полимере составляет 35%.

В дальнейшем хлорируется кристаллическая фаза. Удалось получить образцы с максимальным общим содержанием хлора ~ 45%. Исходя из общего содержания хлора во всем полимере рассчитывали концентрацию хлора в аморфной фазе по формуле:

$$\frac{c}{(100 - c)(100 - \alpha)} \frac{g}{\text{г полимера}},$$

где c — среднее содержание хлора в полимере, вес.%; α — степень кристалличности, вес.%. Концентрацию полимера полагали равной концентрации нехлорированных мономерных звеньев, а скорость хлорирования — равной скорости поглощения хлора:

$$W = - \frac{d[\text{RH}]}{dt} = \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{d[\text{RCI}]}{dt},$$

$$[\text{RH}] = [\text{RH}]_0 - [\text{Cl}_2], \quad [\text{RCI}] = [\text{Cl}_2]$$

где $[\text{RH}]_0$ — начальная концентрация полимера, равна $1/42$ моль/г, $[\text{Cl}_2]$ — количество поглощенного хлора (г-ат/г), $[\text{RCI}]$ — концентрация хлорированных звеньев в полимере, причем на хлорированное звено приходится один атом хлора.

Мы изучали зависимость скорости хлорирования при комнатной температуре от давления при постоянной мощности дозы, от мощности дозы при постоянном давлении и от температуры при постоянном давлении и мощности дозы. Из экспериментальных данных можно заключить следующее. Скорость хлорирования прямо пропорциональна давлению хлора (P) в области давлений 100–600 мм рт. ст. при всех степенях превращения, пропорциональна мощности дозы (I) в степени 0,85. Истинный радиационно-химический выход слабо зависит от мощности дозы облучения: $g \sim I^{-0,15}$ при мощностях доз 1,8–15,2 рад/сек (рис. 4, б). Можно считать обрыв цепей близким к линейному. Обращает на себя внимание линейная зависимость g от общей дозы D в логарифмическом масштабе (рис. 4, а). Наклон прямых одинаков для всех мощностей доз и равен 0,5; следовательно, $g \sim D^{-0,5} \sim t^{0,5} t^{-0,5}$ (t — время облучения). Если учесть, что $g = W/I$ [13], то $g \sim W$ при $I = \text{const}$. В нашем случае $W \sim t^{-0,5}$ при $I = \text{const}$, т. е., скорость реакции убывает обратно пропорционально корню квадратному из времени. Наличие такой закономерности весьма характерный признак внутридиффузионной кинетики.

Изменение концентрации полимера во всех случаях хорошо подчиняется уравнению реакции первого порядка (рис. 5) (обрабатывали кривые, проведенные по экспериментальным точкам).

Таким образом, можно написать эмпирическое уравнение для скорости реакции:

$$W = - \frac{d[\text{RH}]}{dt} = k k_p I P [\text{RH}],$$

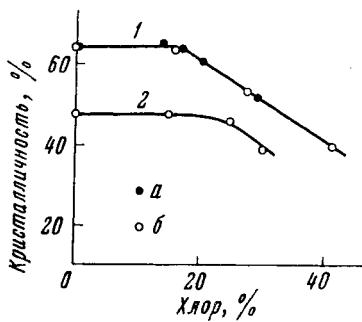


Рис. 3. Изменение кристалличности ПП при хлорировании в твердой фазе:

1 — ПП с исходной кристалличностью 65%; 2 — ПП с исходной кристалличностью 45%. Полимеры хлорировали в «кипящем» слое (а) и в воде (б)

где I — мощность дозы облучения (рад/сек), k_p — константа растворимости хлора в ПП, k — константа скорости реакции, P — давление хлора (мм рт. ст.).

Из графиков зависимости $\lg[RH] = -0,436k't + \lg[RH]_0$ можно получить эффективные константы $k' = kk_p PI$ при переменной мощности дозы I и $P = \text{const}$ или при $I = \text{const}$ и переменном давлении. В обоих случаях графики подобны графикам рис. 5. Далее, построив графики зависимости k' от I , определяем по наклону прямой $kk_p P$ и, наконец, kk_p (рис. 6).

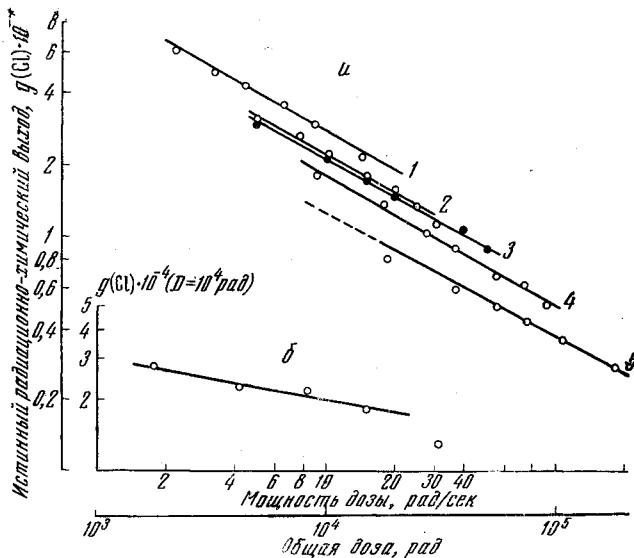


Рис. 4. Зависимость истинного радиационно-химического выхода g от общей дозы облучения (а) и мощности дозы облучения (б):

а — мощность дозы облучения (рад/сек): 1 — 1,8; 2 — 4,2; 3 — 8,3; 4 — 15,2; 5 — 31

Как видно из рис. 6, зависимость k от мощности дозы линейна при мощностях доз 1,8—15,2 рад/сек. Из зависимостей скорости реакции от давления и мощности дозы получаем произведение констант $kk_p 7,2 \cdot 10^{-5}$ и $7,6 \cdot 10^{-5} \text{ рад}^{-1} \cdot \text{ат}^{-1}$ соответственно.

Из рис. 6 видно также, что k' — сложная величина. Можно полагать, что наряду с радиационной протекает быстрая реакция с константой $\sim 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Уже указывалось на относительно быструю реакцию в начальный момент темнового хлорирования. Под действием облучения начальная скорость становится еще больше. Это видно из рис. 5. Точка А на оси ординат отвечает концентрации полимера после предварительного темнового хлорирования. Пересечения прямых с осью ординат соответствуют концентрации полимера в начальный момент реакции при облучении. Пересечения лежат значительно ниже точки А. Как и в случае темнового хлорирования, этот эффект, видимо, связан с поверхностными явлениями и термической цепной реакцией с длинными цепями.

Растворимость хлора в ПП неизвестна. Однако из литературы можно взять для константы растворимости хлора ориентировочное значение на основе констант растворимости других газов в полимерах, например, CO_2 в поливинилхлориде. Константы растворимости хлора и CO_2 не должны сильно отличаться друг от друга, поскольку эти газы характеризуются близкими размерами молекул и высокими критическими температурами.

По японским данным [14], константа растворимости CO_2 в поливинилхлориде составляет $\sim 1,5 \text{ см}^3 / \text{см}^3 \cdot \text{ат} \approx 7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot \text{ат} \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$.

ат. Используя это значение k_p , получим для эффективной константы скорости радиационно-химической реакции хлорирования аморфной фазы значение $k \approx 10^{-3}$ л/моль·рад ≈ 1 г/моль·рад при комнатной температуре. Кинетические кривые хлорирования ПП при разных температурах показаны на рис. 7.

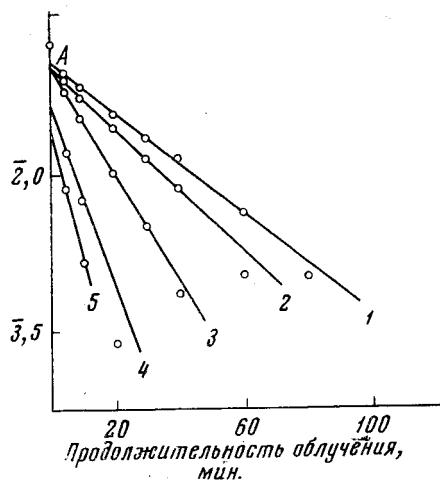


Рис. 5

Рис. 5. Определение эффективных констант (k') реакции хлорирования аморфной фазы ПП при различных мощностях доз (рад/сек):

1 — 1,8; 2 — 4,2; 3 — 8,3; 4 — 15,2; 5 — 31. Точка А — концентрация полимера после предварительного темнового хлорирования

По оси ординат: $\lg [RH]_{\text{альб}}$

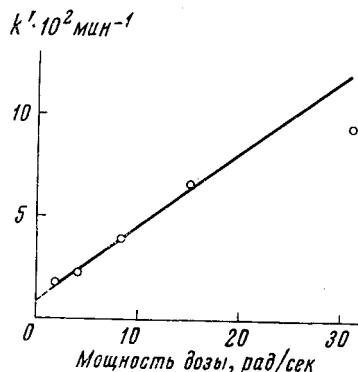


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость k' от мощности дозы облучения

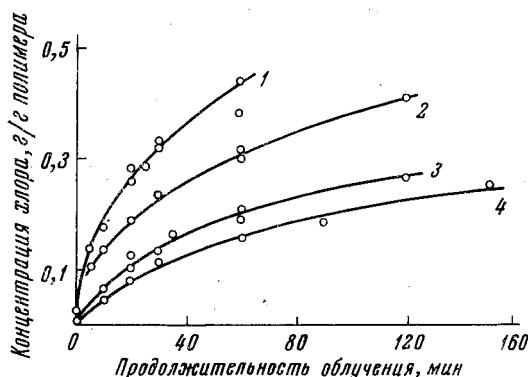


Рис. 7. Кинетические кривые хлорирования ПП (давление хлора 106 мм, мощность дозы 15,2 рад/сек) при различных температурах:

1 — 55°, 2 — 38°, 3 — 20°, 4 — 0°

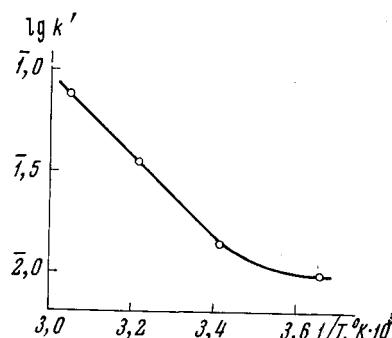
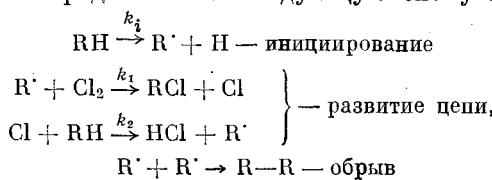


Рис. 8. Температурная зависимость логарифма эффективной константы k' для реакции радиационного хлорирования аморфной фазы ПП

Наблюдаемая энергия активации реакции при давлении хлора 106 мм рт. ст. и мощности дозы 15,2 рад/сек в интервале температур 55—20° составляет ~ 9 ккал/моль (рис. 8).

В интервале 20—0° энергия активации резко снижается до ~ 3 ккал/моль, причем в данном случае энергия активации характеризует зависимость от температуры произведения констант $k k_p$. Следовательно, $k^0 k_p^0 \exp [-E_{\text{эфф}} + \Delta H_p] / RT$ и $E_{\text{наб}} = E_{\text{эфф}} - \Delta H_p$, где ΔH_p — теплота растворения хлора в полимере, $E_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия активации радиационного процесса. Если $\Delta H_p \approx 5$ ккал/моль, то $E_{\text{наб}} = E_{\text{эфф}} +$

$+\Delta H_p \approx 14$ ккал/моль. Для цепного процесса энергия активации велика и, вероятно, характеризует диффузионный процесс. На основании общих соображений можно предположить следующую схему цепного процесса:



Рекомбинацию макрорадикалов ($R\cdot$) можно объяснить на базе миграционной модели рекомбинации в присутствии газа [15].

На основании этой модели рекомбинации встречаются двух радикальных состояний и их уничтожение происходит в результате скачкообразного перемещения валентности на величину λ . В случае цепной реакции хлорирования, по-видимому, можно считать, что перемещение валентности на полимере осуществляется за счет стадий развития цепи. Тогда, по Багдасарьяну [16], скорость рекомбинации радикалов равна:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} \approx 4\pi\lambda D_\eta [R\cdot]^2,$$

где D_η — коэффициент диффузии валентности.

Если миграция валентности лимитируется реакцией $R\cdot + Cl_2$, то по порядку величины $D_\eta \sim \lambda^2 k_1 [Cl_2]'$. Кроме того, в процессе хлорирования интенсивно связывается растворенный хлор, поэтому очень вероятно установление квазистационарного состояния, т. е. $k_1[R\cdot][Cl_2]' \approx k_g, \{[Cl_2]_0' - [Cl_2]'\}$, откуда для скорости рекомбинации радикалов получаем выражение:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} \approx 4\pi\lambda^3 \frac{k_1 k_g [Cl_2]_0'}{k_g + k_1 [R\cdot]} [R\cdot]^2,$$

где $[R\cdot]$ — концентрация полимерных радикалов, $k_g = aD / l^2$ — константа скорости диффузии газа [17], a — постоянная, D — коэффициент диффузии газа, l — толщина стенок пор, $[Cl_2]'$ и $[Cl_2]_0'$ — текущая и равновесная концентрация хлора в полимере соответственно, k_1 — константа скорости лимитирующей стадии.

Из формулы видно, что брутто-реакция рекомбинации может иметь второй, первый или промежуточный порядок по концентрации радикалов и линейно зависит от давления газа (по закону Генри $[Cl_2]_0' = k_p P$). Если $k_g \ll k_1 [R\cdot]$, то скорость рекомбинации отвечает реакции первого порядка по концентрации радикалов.

В наших опытах при малых интенсивностях облучения все же, видимо, создается большая концентрация радикалов, и может иметь место случай такого мнимого линейного обрыва. Радикалы полимера как бы застревают в массе полимера и не способны вести цепь из-за недостатка хлора, особенно при малых давлениях. С этой точки зрения скорость хлорирования будет определяться скоростью диффузии хлора в полимере: $d[Cl_2]/dt = k_1[R\cdot][Cl_2]' \approx k_g k_p P$, т. е. проницаемостью хлора, так как $k_p k_g \sim k_p D$. Тогда определенная нами энергия активации 9 ккал/моль является энергией активации проницаемости хлора и по величине сопоставима с известными из литературы для других газов [8, 18]. При больших давлениях и низких мощностях доз вероятен кинетический режим $k_1[R\cdot] \ll k_g$. При этом, вероятно, процесс может лимитировать одна из стадий развития цепи, например, та же стадия $R\cdot + Cl_2$, но уже вследствие медленного химического взаимодействия радикала с хлором. При установлении стационарного состояния будет наблюдаться квадратичный обрыв цепей на радикалах. Изложенные выше рассуждения объясняют линейную зависимость скорости реакции от мощности дозы на основе

квадратичного обрыва, осложненного диффузией газа. Однако, поскольку диффузионный механизм реакции однозначно еще не доказан, хотя и подтверждается косвенными данными, то можно обсудить другой вариант линейного обрыва цепей.

В свое время Семенов [19] предположил образование комплекса $[R' HCl]$, который представляет собой малоактивный свободный радикал. Исчезновение R' в результате образования комплекса с HCl можно рассматривать как линейный обрыв цепей. Комплекс далее исчезает в результате взаимодействия с атомом хлора с образованием продуктов реакции. Кренцель [20] также считает такой процесс весьма вероятным. Ослабление зависимости скорости реакции от мощности дозы можно объяснить значительным вкладом термического инициирования в общую скорость инициирования.

Нетрудно показать, что при различном соотношении скоростей термического и радиационного инициирования порядок реакции по интенсивности облучения может меняться от единицы до нуля при линейном обрыве цепей. Авторы полагают, что наиболее вероятен диффузионный механизм.

Выводы

1. Изучена реакция хлорирования изотактического полипропилена в твердой фазе под действием γ -излучения.
2. Показано, что в твердой фазе развивается цепная реакция с радиационно-химическим выходом $G \approx 10^5$ атом Cl/100 эв.
3. Установлено, что на первой стадии реакции хлорируется в основном аморфная фаза полимера.
4. Сделана попытка интерпретации кинетических данных. Показано, что скорость хлорирования аморфной фазы пропорциональна давлению хлора и концентрации полимера в первой степени и интенсивности облучения в степени, близкой к единице, при малых интенсивностях облучения. Дано объяснение наблюдаемого линейного обрыва цепей на основе миграционной модели рекомбинации макрорадикалов в присутствии газа.

Поступила в редакцию
31 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Джагапанян, Л. М. Якименко, А. И. Гершениович, В. И. Зеткин, В. Е. Поспелов, Авт. свид. 149773, 1961; РЖХим, 1963, 9T50.
2. L. Wuckel, L. Sawatschenko, A. Seidel, Symposium on Radiation Chemistry, Tihany, Hungary, 1962.
3. Б. А. Кренцель, Д. Е. Ильина, С. А. Адылов, Пласт. массы, 1963, № 6, 3.
4. L. Wuckel, L. Sawatschenko, A. Seidel, Z. Chem., 2, 371, 1962.
5. Пат. США 2913449, 1959; РЖХим, 1961, 14П132.
6. Англ. пат. 799952; Chem. Abstrs., 53, 2691, 1959.
7. T. Ohshika, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 64, 1299, 1961.
8. T. Ohshika, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 62, 1781, 1959.
9. T. Campbell, D. Lyman, J. Polymer Sci., 55, 469, 1961.
10. F. Weidinger, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961.
11. Г. Н. Герасимов, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Высокомолек. соед., 5, 479, 1963.
12. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
13. С. Я. Шефецкий. Механизмы радиационно-химических реакций. Госхимиздат, М., 1962, стр. 133.
14. B. Takeda, B. Yamaguti. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 62, 1897, 1959.
15. Я. С. Лебедев, А. И. Михайлов. XX Междунар. конгресс по теоретической и прикладной химии, М., 1965; Я. С. Лебедев. Всес. конф. по применению радиоспектроскопии в химии, М., 1965; Я. С. Лебедев, Сб. Радиационная химия полимеров, Изд. «Наука», М., 1966.
16. Х. С. Багдасарьян, Элементарные процессы химии высоких энергий, Изд. «Наука», 1965, стр. 236.

17. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 6, 522, 1965.
18. A. W. Myers, V. Stannett, M. Szwarc, J. Polymer Sci., 35, 285, 1959.
19. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Л., 1934.
20. Б. А. Кренцель, Хлорирование парафиновых углеводородов, Изд. «Наука», 1964, стр. 11, 89.

SOLID STATE CHLORINATION OF POLYPROPYLENE BY IONIZING IRRADIATION

R. V. Dzhagatspanyan, B. M. Korolev, V. I. Zetkin, M. T. Philippov

Summary

At solid state chlorination of polypropylene caused by γ -irradiation there is chain reaction in volume of polymer ($G \approx 10^5$ chlorin at./100 ev). At the first stage of the reaction only amorphous phase of polymer is chlorinated. The reaction rate is proportional to chlorine pressure and polymer concentration. Chain termination is close to linear. It is supposed intradiffusional mechanism of the reaction.