

УДК 66.095.26:678=13:678.01:54:678.(742+744)

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИТОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ**

В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, Викт. И. Спицын

Целью данной работы являлась модификация полиэтилена путем радиационной привитой сополимеризации с бифункциональным мономером глицидилметакрилатом (ГМА), а также выяснение некоторых кинетических закономерностей привитой сополимеризации. Выбор мономера определялся наличием в нем реакционно-способных эпоксидных групп. В литературе, за исключением краткой работы [1], нет сведений о прививке ГМА к полиэтилену. Нами более подробно были исследованы закономерности привитой радиационной полимеризации ГМА, позволяющие сделать некоторые заключения о механизме процесса прививки.

Методика эксперимента

ГМА синтезировали из метакрилата натрия, полученного нейтрализацией метакриловой кислоты NaOH и эпихлоргидрина [2]. Мономер очищали вакуумной перегонкой в токе аргона и использовали фракцию с т. кип. 88°/15 мм, n_D 1,0720. Образцы приготавливали из пленки полиэтилена высокого давления (т. пл. 110°, индекс расплава 0,94 г / 10 мин, характеристическая вязкость в декалине 0,75) толщиной 60 мк. Облучение проводили в ампулах, куда заливали мономер и погружали пленку (три образца размером 5 × 25 мм в каждой ампуле). Образец дезаэрировали пропусканием аргона и запаивали в токе аргона. Выход прививки определяли по привесу ацетоном (12 час.) в аппарате Сокслета до постоянного веса и последующего высушивания в вакууме.

Облучение проводили γ -излучением Co^{60} . Мощность дозы определяли ферросульфатным методом. ИК-спектры снимали на приборе ИКС-14 в интервале длин волн 1750–700 см⁻¹, а спектры ЭПР — на радиоспектрометре РЭ-1301. При изучении процесса прививки количество гомополимера не учитывали.

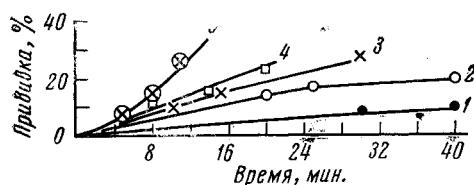


Рис. 1. Зависимость прививки от времени при разных мощностях доз (рад/сек):
1 — 1,2; 2 — 4,1; 3 — 7,6; 4 — 10,8; 5 — 16,4

Рассмотрение кинетических кривых (рис. 1) показывает, что для значений мощности дозы в интервале 1,2–10,8 рад/сек скорость прививки достигает предела. Начиная с мощности дозы 16,4 рад/сек, наблюдается автоускорение привитой полимеризации (рис. 1, кривая 5). В этом случае прививка подчиняется уравнению (рис. 2):

$$\lg(P_m + a) = \lg a + kt,$$

где P_m — выход привитого сополимера; a — отношение выходов радикалов из полиэтилена и ГМА; k — константа; t — продолжительность прививки, выведенная в предположении, что в реакции сополимеризации участ-

Обсуждение результатов

Рассмотрение кинетических

кривых (рис. 1) показывает, что для значений мощности дозы в интервале 1,2–10,8 рад/сек скорость прививки достигает предела. Начиная с мощности дозы 16,4 рад/сек, наблюдается автоускорение привитой полимеризации (рис. 1, кривая 5). В этом случае прививка подчиняется уравнению (рис. 2):

$$\lg(P_m + a) = \lg a + kt,$$

где P_m — выход привитого сополимера; a — отношение выходов радикалов из полиэтилена и ГМА; k — константа; t — продолжительность прививки, выведенная в предположении, что в реакции сополимеризации участ-

вуют ветви привитого полимера [3]. Из рис. 3, а видно, что n в уравнении $v = kI^n$ (где v — скорость прививки; k — константа скорости; I — мощность дозы) для данного интервала мощностей дозы равен 0,66. Отличие n от величины 0,5, соответствующей бимолекулярному обрыву кинетических цепей, можно было бы объяснить или недостижением стационарного состояния вследствие гель-эффекта, или наличием некоторой доли мономолекулярного обрыва кинетических цепей. Нами проведены опыты в условиях, когда образующийся гомополимер хорошо растворим в растворителе, т. е. гель-эффект исключен; в этих условиях $n = 1,0$. Следовательно,

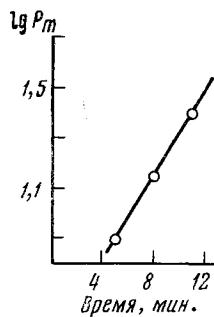


Рис. 2

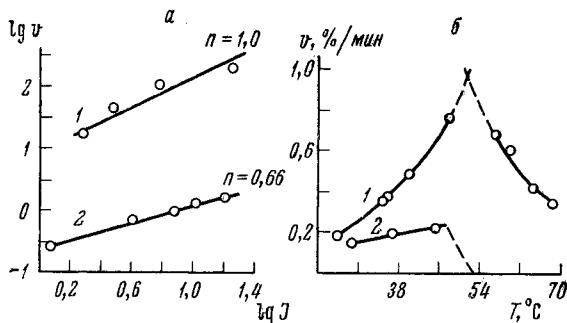


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика прививки в случае автоускорения (график построен по кривой 4 рис. 1)

Рис. 3. Зависимость скорости прививки:

а — от мощности дозы: 1 — 57%-ный раствор ГМА в этилате; 2 — ГМА; б — от температуры: 1 — чистый ГМА, 2 — 20%-ный раствор ГМА в бензоле. Мощность дозы 3,7 рад/сек

высокий порядок n в исследуемой системе, по-видимому, следует отнести не к гель-эффекту, а к мономолекулярному обрыву кинетических цепей.

На рис. 3, б приведена зависимость скорости привитой полимеризации от температуры в интервале 26—68°. Перегиб на температурной кривой (рис. 3, б, кривая 1) не связан с гель-эффектом, так как в случае прививки в 20%-ном бензольном растворе ГМА в данном интервале температур также наблюдается спад кривой в области 50—52° (рис. 3, б, кривая 2). Понижение скорости прививки и перегиб на кривой в области 40—50° С

Прививка ГМА на полиэтилен из газовой фазы

Мощность дозы, рад/сек	Доза, Мрад	Температура пленки, °C	Температура мономера, °C	Давление пара мономера, мм	Мощность дозы, рад/сек	Доза, Мрад	Температура пленки, °C	Температура мономера, °C	Давление пара мономера, мм
0,6	0,1	93	60	28	15,5	0,2	75	55	23
24	0,6	104	75	48	15,5	0,85	80	48	17

наблюдались также для некоторых других систем [4]. Как показано в работе [5], в области 40—50° в полиэтилене происходят изменения, приводящие к интенсивной гибели полимерных радикалов. Рассчитанная из рис. 4 величина энергии активации (E) для реакции привитой полимеризации ГМА равна 2,9 ккал/моль в интервале 26—52° и 3,3 ккал/моль в интервале 52—68°. Значительное понижение скорости прививки в области 40—50° объясняется, по-видимому, началом интенсивной гибели радикалов в указанном интервале температур. Для реакции прививки из разбав-

ленного раствора ГМА в бензоле $E = 0,6$ ккал/моль. Радикационно-химический выход прививки из чистого ГМА достаточно высок (рис. 5).

Для уменьшения реакции гомополимеризации в процессе прививки мы изучали прививку на полиэтилен из газовой фазы, предварительно изменили давление пара ГМА в интервале 35—75° (рис. 6) [6]. Облучение

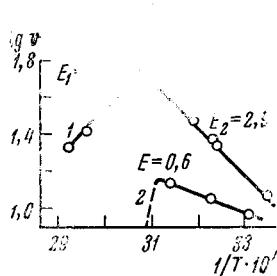


Рис. 4

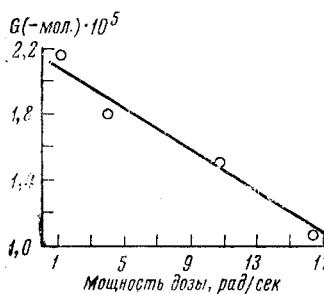


Рис. 5

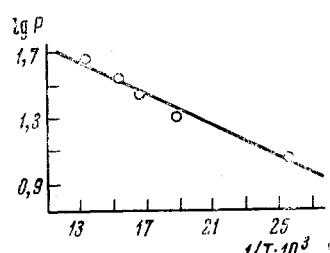


Рис. 6

Рис. 4. Определение энергии активации (E , ккал/моль) прививки чистого ГМА (1) и 20%-ного раствора ГМА в бензоле (2). Мощность дозы 3,7 рад/сек

Рис. 5. Радикационно-химический выход прививки ГМА к полиэтилену

Рис. 6. Давление пара ГМА

проводили в стеклянных ампулах (рис. 7), в верхнюю часть которых помещали пленку, в нижнюю — мономер. В период облучения ампула находилась в электрической печи, и ее нижняя часть защищалась свинцовым экраном толщиной 10 см. Ампулу откачивали до $10^{-5} - 10^{-6}$ мм. Условия эксперимента представлены в таблице. Прививка во всех опытах не превышала 0,8%. Низкий выход прививки объясняется высокой температурой верхней части ампулы. Понижение температуры в нижней части ампулы приводит к значительному падению упругости пара мономера.

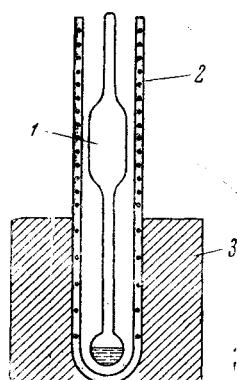


Рис. 7. Прибор для привитой сополимеризации из газовой фазы:

1 — стеклянная ампула; 2 — пленка; 3 — свинцовый экран

На рис. 8 приведены ИК-спектры исследуемых веществ. В спектре привитого сополимера присутствуют полосы поглощения, характеризующие эпоксидное кольцо ($850 - 750, 912$ и 1265 см^{-1}) [7]. Из спектров видно значительное уменьшение интенсивности полосы 1645 см^{-1} в спектре привитого сополимера, соответствующей колебаниям связи $>\text{C}=\text{C}<$, что подтверждает механизм прививки по винильным группам. Полоса 730 см^{-1} в дублете спектра непривитого полиэтилена, характеризующая его кристалличность, присутствует и в привитом сополимере, а полоса 1308 см^{-1} , характеризующая аморфную фазу [8], исчезает. Это показывает, что прививка идет

главным образом в аморфных областях полиэтилена. Таким образом, сопоставление спектров позволяет заключить, что эпоксидное кольцо устойчиво к γ -облучению в данных условиях.

Спектры ЭПР (рис. 9) γ -облученных при -196° ГМА и полиглицидилметакрилата (ПГМА) практически совпадают со спектрами γ -облученных в тех же условиях метилметакрилата и полиметилметакрилата соответственно [9—11]. Выходы радикалов, рассчитанные из спектров ЭПР, равны $G_{\text{ГМА}} = 2,1, G_{\text{ПГМА}} = 2,2$ и близки к величинам выхода мономера и полимера метилметакрилата ($G_{\text{мономера}} = 0,7, G_{\text{полимера}} = 2,5$ [9, 11]). ПГМА для исследования спектра ЭПР был получен облучением мономера

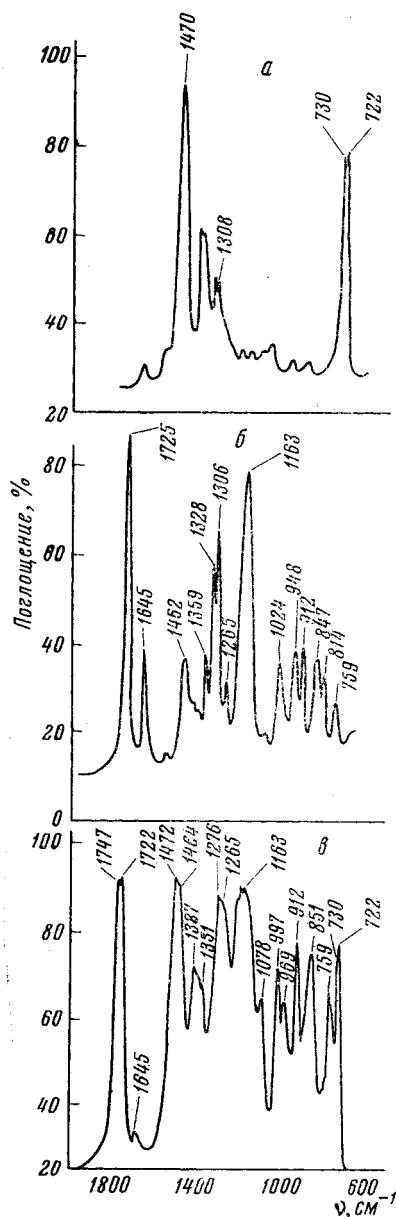


Рис. 8. ИК-спектры полиэтилена (а), чистого ГМА (б) и привитого сополимера (18% прививки) (в)

дозой 2,7—3 Мрад при мощности дозы 3,7 рад/сек. Спектр облученного при -196° ПГМА (рис. 9) характеризуется плохо разрешенной сверхтонкой структурой, общей для многих полиметакрилатов [12]. Спектр ПГМА, снятый при 25° (рис. 9), совпадает по форме со спектром нагревного до той же температуры полиметилметакрилата [13]. Нагретый до комнатной температуры ГМА не дает сигнала ЭПР. В работе [14] установлено, что в процессе полимеризации некоторых эпоксидодержащих соединений под действием перекисей образуются радикалы типа $R-CO-CH_2$. Полученные данные по спектрам ЭПР ГМА и ПГМА показывают, что в условиях радиационной привитой сополимеризации указанных соединений с полиэтиленом радикала $R-CO-CH_2$ не образуется, т. е. эпоксидное кольцо сохраняется при использованных дозах облучения.

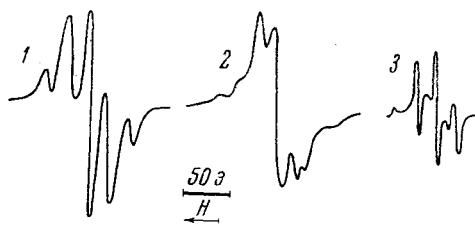


Рис. 9. Спектры ЭПР γ -облученных при -196° ГМА (1), ПГМА (2) и нагревного до комнатной температуры ПГМА (3). Доза 4,4 Мрад, мощность дозы 3,7 рад/сек

Выводы

1. Методом радиационной сополимеризации получены привитые полимеры полиэтилена с полиглицидилметакрилатом.
2. Установлено на основании кинетических измерений, что при прививке из чистого мономера наблюдается зависимость скорости сополимеризации от мощности дозы в степени 0,66, а в случае прививки из раствора ГМА в этилацетате показатель степени равен 1,0.
3. Показано существенное понижение скорости прививки в области температур $40-50^{\circ}$. Энергия активации прививки для интервала $26-52^{\circ}$

равна 2,9 ккал/моль, а для интервала 52—68,5° — 3,3 ккал/моль. Перегиб на температурной кривой связан с началом интенсивной гибели радикалов в указанном интервале температур. Начиная с температуры 40—50°, скорость рекомбинации радикалов может превосходить скорость прививки, которая, возможно, определяется диффузией мономера к реакционным центрам.

4. При помощи ИК-спектроскопии установлена устойчивость эпоксидного кольца при γ -облучению при дозах 0,002—0,025 Мрад.

5. Спектры ЭПР глицидилметакрилата (ГМА) и его полимера (ПГМА) совпадают со спектрами облученных при тех же условиях метилакрилата и полиметилакрилата. Определены радиационно-химические выводы радикалов: $G_{\text{ГМА}} = 2,1$; $G_{\text{ПГМА}} = 2,2$.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kazuo, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3635, 1965.
2. И. М. Кононов, М. Ф. Сорокин, А. И. Шувалов. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 42, 94, 1963.
3. J. Dobro, A. Somogyi. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 56, 763, 1959; Ю. Л. Морозов, Диссертация, 1965.
4. G. Zerrenfeld, L. Wuckel, Plaste und Kautschuk, 12, 140, 1965.
5. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496, 1960.
6. Физические методы органической химии, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 378.
7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1965.
8. К. В. Нельсон, Н. Н. Новикова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965.
9. R. Marx, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 62, 767, 1965; R. Marx, M. R. Bensasson, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 57, 673, 1960.
10. J. Hajimoto, N. Tamura, S. Okamoto, J. Polymer Sci., A3, 255, 1965.
11. R. J. Abraham, H. W. Melville, D. W. Openall, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1133, 1958.
12. H. Fisher, J. Polymer Sci., B2, 529, 1964.
13. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., 6, 1605, 1964.
14. A. Oku, M. Okano, R. Oda, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 572, 1964.

STUDY OF RADIATION GRAFT-COPOLYMERIZATION OF GLYCIDYLMETHACRYLATE TO POLYETHYLENE

V. Ya. Kabanov, N. M. Kazimirova, Vikt. I. Spitsyn

Summary

Graft-copolymers of polyethylene with polyglycidylmethacrylate has been prepared by means of radiation polymerization. They contain epoxygroups. IR-spectra of the copolymers have been registrated. The kinetics of radiation grafting at different dose rates and temperatures has been studied. At certain critical temperature the reaction rate is sharply decreased. ESR spectra of glycidylmethacrylate and polyglycidylmethacrylate have been recorded. Their shape and radiation yield are close to polymethylmethacrylate. The vapour pressure of glycidylmethacrylate has been measured. The vapour phase grafting results in low yield of the products probably due to the enhanced temperature of the samples.