

Выводы

1. Методом ингибиторов и по скорости инициированного окисления измерена константа скорости распада на радикалы гидроперекиси полизтилена в растворе и в твердой фазе; константа одинакова для процесса в растворе и в твердой фазе: $k_i = 1,6 \cdot 10^{14} \exp(-35\ 000/RT)$ сек⁻¹. Высказано предположение об образовании радикалов в результате мономолекулярного распада по О—О-связи.

2. Брутто-распад гидроперекиси полизтилена в растворе и в твердом полизтилене происходит по реакции первого порядка; константа скорости этого распада равна $k_p = 8,5 \cdot 10^{15} \exp(-35\ 000/RT)$ сек⁻¹. Доля гидроперекиси, распадающейся на радикалы, равна $\sim 10^{-3}$.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
2. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Т. Г. Подлипная, Высокомолек. соед., Б11, 761, 1969.
3. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А11, 1812, 1969.
4. J. C. W. Chien, E. I. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 381, 1968.

УДК 678.742:541(15+64)

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАДИАЦИОННОГО СПИВАНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ *n*-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

И. П. Ким, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов

Как известно, полизобутилен (ПИБ) под действием ионизирующего излучения только лишь деструктирует. Ранее было показано, что введение в ПИБ небольших количеств *n*-дивинилбензола (ДВБ) приводит к эффективному радиационному спиванию этого полимера, при этом образуется вулканизационная структура с параметрами трехмерной сетки, соответствующей спищим эластомерам. Сшивание ПИБ в этом случае происходит, видимо, за счет инициирования полимеризации ДВБ активными центрами, образующимися при радиолизе ПИБ. Выяснение природы этих центров и явилось целью настоящей работы.

В работе использовали перегнанный ДВБ, очищенный от растворителя и стабилизатора (n_D^{35} 1,5837, т. пл. 29°). Пленки ПИБ толщиной ~ 50 мк выдерживали в парах ДВБ при комнатной температуре в запаянных стеклянных ампулах, предварительно откаченных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Количества введенного в полимер мономера определяли по привесу; оно составляло порядка 15–20 вес.%. Пленки ПИБ, содержащие ДВБ, облучали в светонепроницаемых чехлах при 77°К γ -лучами Co^{60} дозой 5 Мрад при мощности дозы 4,2 Мрад/час. Облученные образцы размораживали до комнатной температуры — одни медленно (в течение 3–5 час.), другие быстро (помещая образцы в водяную баню с температурой 50°). В размороженных таким образом образцах определяли степень спшивания и выход гель-фракции по набуханию в циклогексане [2].

В табл. 1 приведены данные о выходе гель-фракции и поперечных связей в зависимости от скорости размораживания образца. Как видно из этой таблицы, выход гель-фракции примерно одинаков для разных скоростей размораживания и в случае облучения непосредственно при комнатной температуре, однако концентрация поперечных связей ($N_{\text{п.с.}}$) сильно зави-

сит от скорости разогревания. Последнее обстоятельство может указывать на интенсивное протекание пост-радиационной реакции, время которой в случае быстрого разогревания ограничивалось несколькими секундами, тогда как при медленном разогревании оно составляло часы.

Для выяснения природы активных центров, ответственных за наблюдаемую пост-радиационную реакцию, были проведены ЭПР исследования γ -облученной системы ПИБ — ДВБ, а также исследование действия света на процессы спшивания в этой системе. При этом оказалось, что если образец, облученный в светонепроницаемом чехле при 77°K , подвергнуть дей-

Таблица 1

Выход гель-фракции и $N_{\text{п.с}}$ в зависимости от скорости размораживания образцов

Содержание ДВБ в ПИБ, %	Облучение непосредственно при комнатной температуре		Облучение в жидким азоте			
			быстрое размораживание		медленное размораживание	
	гель-фракция, %	$N_{\text{п.с}} \cdot 10^{-18}, \text{с}^{-1}$	гель-фракция, %	$N_{\text{п.с}} \cdot 10^{-17}, \text{с}^{-1}$	гель-фракция, %	$N_{\text{п.с}} \cdot 10^{-18}, \text{с}^{-1}$
14	55	2	52	4	66	1
17	65	8	65	5	70	5
23	70	30	46	3	60	4

Таблица 2

Выход гель-фракции и $N_{\text{п.с}}$ в зависимости от температуры образца перед отбеливанием
(Пленка ПИБ содержит 17% ДВБ, облучена дозой 5 Мрад)

Показатель	Temperatura, °C					
	-160	-100	-60	-20	0	20
Гель-фракция, %	0	0	20	58	70	70
$N_{\text{п.с}}, \text{с}^{-1}$	0	0	10^{16}	$8 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{19}$	$5 \cdot 10^{19}$

ствию видимого и УФ-света лампы ДРШ-500 (или желтого света через фильтр ЖС-12 с $\lambda \geqslant 450 \text{ мкм}$) в течение 30 мин. при 77°K , то при последующем разогревании спшивания не наблюдается, гель-фракция не образуется. С другой стороны, спектр ЭПР радиолизованных при 77°K образцов (дублет с расщеплением $\Delta H \approx 20 \text{ э}$) обусловлен макрорадикалами ПИБ, и структура его при разогревании образца практически не меняется вплоть до полного исчезновения радикалов при температуре $\sim 300^{\circ}\text{K}$. Эти эксперименты позволяют сделать два важных вывода для понимания механизма спшивания в системе ПИБ — ДВБ.

Облучение системы ПИБ — ДВБ при 77°K γ -лучами Co^{60} не приводит к образованию спшивок. Трехмерная вулканизационная структура образуется лишь при последующем размораживании облученной смеси. Выход гельфракции, образующейся за счет такого пост-эффекта, того же порядка, что и при облучении непосредственно при комнатной температуре (50—70%), а концентрация поперечных связей при этом может оказаться даже выше.

Отбеливание видимым и УФ-светом активных центров, инициирующих процессы спшивания при размораживании облученной системы ПИБ — ДВБ, возможно, свидетельствует об их ионной природе. Можно предположить,

что ионы, стабилизировавшиеся при низкотемпературном радиолизе системы ПИБ — ДВБ, участвуют в процессе инициирования полимеризации ДВБ. Вообще же роль ионов в процессах сшивания каучуков была отмечена, например, в работе [3].

Для выяснения температурной области, в которой начинают эффективно протекать реакции пост-радиационного сшивания, был проведен следующий эксперимент. Серию γ -облученных пленок ПИБ, содержащих 17 вес.% ДВБ, медленно размораживали со скоростью 40—60 град/час. По достижении определенной температуры образцы отбеливали при 77° К видимым и УФ-светом в течение 30 мин., затем медленно размораживали до комнатной температуры для определения содержания гель-фракции и концентрации поперечных связей. В табл. 2 приведены данные этого эксперимента; как видно, гель-фракция начинает появляться лишь при предварительном разогреве выше —100°, при этом концентрация поперечных связей монотонно возрастает. Количество образующейся гель-фракции зависит от многих параметров: содержания ДВБ, эффективного времени реакции (скорость разогревания), дозы предварительного облучения и других. На основании этих данных можно сделать следующий вывод.

Реакция пост-радиационного сшивания начинает эффективно протекать в области температур, близких к температуре стеклования полимера ($T_c = -80^\circ$), что указывает, по-видимому, на необходимость молекулярной подвижности сегментов полимерных цепей.

Приведенные в настоящей работе данные о природе активных центров реакций сшивания системы ПИБ — ДВБ носят пока предварительный характер. В дальнейшем мы надеемся получить более полную информацию при сопоставлении данных о действии света различного спектрального состава на эти реакции, измерениями фотопроводимости, а также другими методами идентификации ионных состояний в радиолизованном веществе.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. И. Гольданскому за постоянное внимание к работе.

Выводы

Радиационное сшивание полизобутилена (ПИБ) в присутствии *n*-дивинилбензола (ДВБ) в случае γ -облучения при 77° К происходит в результате пост-радиационных реакций, эффективно протекающих в области температур, близких к температуре стеклования полимера. Активные центры, инициирующие пост-сшивание, оказались светочувствительными. Структура спектра ЭПР системы ПИБ — ДВБ при разогревании практически не меняется. Это позволило предположить, что сшивание после низкотемпературного (77° К) облучения системы ПИБ — ДВБ инициируется центрами ионной природы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Ким, И. М. Баркалов, Е. В. Егоров, Химия высоких энергий, 4, 81, 1970.
2. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 4, 39.
3. Г. Ф. Новиков, В. Т. Козлов, Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, Тезисы докладов совещания по радиационному модифицированию полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 80.