

ветственно (образцы 1 и 2). Значительно больший пластифицирующий эффект оказывает прививка 8%-ного ПС с молекулярным весом $2,0 \cdot 10^4$, чем 90%-ного ПС с молекулярным весом $4,1 \cdot 10^6$. Следует отметить, что T_c привитых сополимеров ПКА с ПС закономерно понижается с увеличением числа привитых цепей.

Таким образом, наибольший эффект структурной модификации кристаллического полимера в результате привитой сополимеризации достигается в результате получения привитых сополимеров с возможно большим числом и соответственно меньшим молекулярным весом привитых цепей, что возможно при проведении привитой сополимеризации в присутствии регулятора.

Выводы

1. Разработан метод получения привитых сополимеров поликаапримида (ПКА) с полистиролом (ПС) с различной длиной и частотой привитых цепей посредством проведения реакции привитой сополимеризации в присутствии регулятора, что позволяет изменять молекулярный вес привитых цепей в 50 раз.

2. Исследовано влияние гомополимеров, длины и частоты привитых цепей на термомеханические свойства привитых сополимеров ПКА с ПС. Показано что пластифицирующий эффект, возникающий в результате привитой сополимеризации, проявляется в реализации высокоэластического состояния. Температура стеклования продуктов привитой сополимеризации определяется числом и длиной привитых цепей.

Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
21 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Зверев, Р. А. Бычков, Т. Ф. Костина, В. С. Клименков, Химич., волокна, 1964, № 3, 15.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Вестник АН СССР, 1963, № 10, 37.
3. Б. П. Морин, Ю. Б. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1463, 1965.
4. В. В. Юркевич, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1969, № 6, 15.

УДК 541.15 : 64

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИВИВКИ АЦЕНАФТИЛЕНА К ПОЛИЭТИЛЕНУ

З. Г. Загорская, Н. С. Тихомирова, В. И. Серенков

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей процесса радиационно-химической прививки аценафтилена к полиэтилену для выяснения механизма процесса. Возможность получения такого нового сополимера была исследована нами ранее [1].

Методика эксперимента

Пленки полиэтилена высокого давления загружали в стеклянные ампулы, заливали раствором мономера в смеси ацетона с водой и облучали на источнике γ -излучений Co^{60} . Концентрация мономера в растворе составляла 5,5%, соотношение ацетона с водой выбрано 2 : 1 соответственно. Все эксперименты осуществляли при по-

стационарном весовом соотношении подложки с раствором, равном 1 : 100. Полученный привитый сополимер отмывали толуолом от непрореагированного аценафтилена и его гомополимера, после чего сушили до постоянного веса. Величину прививки оценивали по изменению веса исходной пленки.

Результаты и их обсуждение

Исследованная кинетическая зависимость образования привитого сополимера от дозы облучения (рис. 1, кривая 4) показывает, что количество образующегося под действием излучения сополимера в некотором интервале доз линейно растет с увеличением дозы, а затем скорость его образования постепенно понижается и при дозах порядка 7 Мрад становится

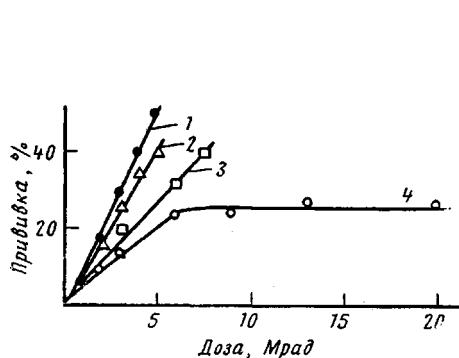


Рис. 1

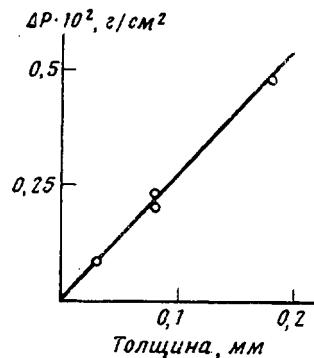


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины прививки от дозы облучения (интенсивность излучения 100 рад/сек):

1 — со сменой раствора и с отмыvkой пленки через 1 Мрад; 2 — без смены раствора, с отмыvkой пленки через 1 Мрад; 3 — со сменой раствора через 1 Мрад, без отмыvkой пленки; 4 — без смены раствора, без отмыvkой пленки

Рис. 2. Зависимость привеса при прививке от толщины пленки, доза 3 Мрад, $I = 100$ рад/сек

блзкой к нулю. Причины понижения радиационно-химического выхода привитого сополимера при больших дозах будут рассмотрены ниже.

Постоянство скорости образования привитого сополимера в начальной стадии процесса при малых дозах объясняется, по-видимому, тем, что при малых степенях превращения процесс образования привитого сополимера протекает в кинетической области, когда скорость диффузии мономера в матрицу существенно превышает скорость конверсии.

Исследование кинетики набухания полиэтилена в ацетоно-водном растворе мономера показало, что скорость набухания полиэтилена в мономере составляет 3%/час. При сравнении этой величины со скоростью прививки, которая равна 1,5%/час (при интенсивности излучения 100 рад/сек), видно, что скорость сорбции мономера полиэтиленом превышает скорость образования привитого сополимера на ранних стадиях процесса в два раза. Таким образом, даже при малых степенях превращения процесс образования привитого сополимера должен протекать главным образом в объеме пленки полиэтилена. Об этом свидетельствует увеличение линейных размеров образцов пленки в результате реакции прививки, а также результаты исследования зависимости привеса при прививке от толщины пленки в условиях предварительного набухания (рис. 2), которые показывают, что в интервале толщин от 0,03 до 0,18 мм привес линейно растет с толщиной и, следовательно, не лимитируется диффузией.

Приведенные данные позволяют считать, что процесс прививки аценафтилена к полиэтилену в диапазоне доз 1—6 Мрад протекает в кинетиче-

ской области и поэтому все приводимые ниже кинетические характеристики изучали именно в этом интервале доз.

С целью получения данных о механизме процесса прививки были исследованы некоторые кинетические характеристики процесса, а именно: влияние интенсивности излучения, температуры и концентрации мономера на скорость прививки аценафтилена к полиэтилену. Скорость процесса прививки определяли на линейном участке кинетической кривой (рис. 1) как величину прививки в единицу времени.

Из рис. 3 видно, что скорость является линейной функцией концентрации вплоть до предельных ее значений. Это позволяет заключить, что про-

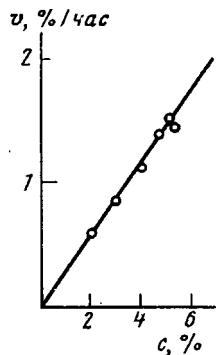


Рис. 3. Зависимость скорости прививки от концентрации мономера, доза 6 Мрад, мощность 100 рад/сек

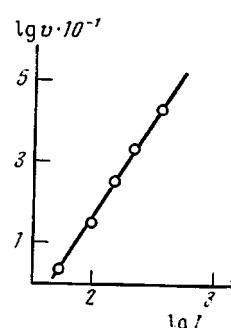


Рис. 4. Зависимость скорости прививки от интенсивности излучения, доза облучения 3 Мрад

цесс прививки аценафтилена к полиэтилену является реакцией первого порядка по концентрации мономера (если допустить постоянство коэффициента распределения мономера между раствором и пленкой).

Исследование температурной зависимости скорости прививки показало, что скорость прививки возрастает с увеличением температуры, причем экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, построенную в координатах уравнения Аррениуса. Величина энергии активации, равная 4 ккал/моль, вычисленная из этих данных, свидетельствует в пользу радикального механизма процесса привитой сополимеризации [2].

Одной из важнейших кинетических характеристик радиационно-химических полимеризационных процессов является зависимость скорости прививки от интенсивности излучения. Исследование этой зависимости показало, что скорость реакции прививки пропорциональна интенсивности излучения в степени 0,5 (рис. 4). Это свидетельствует о бимолекулярном открытии кинетической цепи, который обычно имеет место при радикальном механизме процесса.

Таким образом, полученные экспериментальные данные о кинетике процесса прививки аценафтилена к полиэтилену соответствуют известному кинетическому уравнению $w = kI^{0,5} [M]$. Следует отметить, что такая кинетическая зависимость характерна для процессов, осуществляющихся по радикальному механизму, специальному для жидкофазной радиационно-химической полимеризации виниловых мономеров, если отсутствуют осложняющие факторы [3].

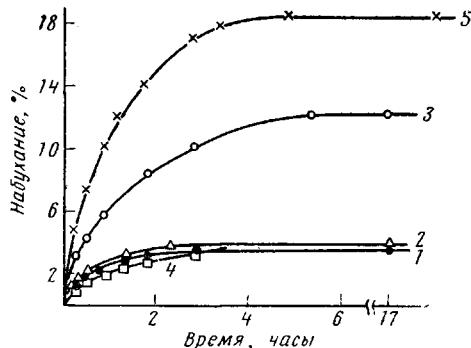
Как было показано из рис. 1, выход, а следовательно, и скорость образования привитого сополимера при дозах, больших 6 Мрад, начинает уменьшаться. Такое изменение скорости процесса прививки при больших дозах может объясняться следующими причинами: 1) понижением концентрации мономера за счет его расходования на получение привитого сопо-

лимера и образование гомополимера, 2) образованием побочных продуктов радиолиза, ингибирующих инициирование и рост цепи, 3) изменением сорбционных свойств матрицы и переходом процесса из кинетической области в диффузионную.

Ниже даются некоторые результаты исследования, проведенные с целью проверки указанных предположений. Так, изучена зависимость количества образованного сополимера от дозы облучения в условиях дробного облучения с периодической сменой раствора мономера и отмыкой матрицы от сорбированных в ней продуктов побочных процессов (гомо-

Рис. 5. Кинетика набухания пленки полиэтилена и привитых сополимеров ее с аценафтиленом:

1 — пленка полиэтилена толщиной 0,2 мм; 2 — 5 — привитый сополимер с величиной прививки 27, 27, 48 и 48% соответственно; 2, 4 — без отмычки, 3, 5 — с отмычкой



полимеризации и радиолиза) (рис. 1, кривые 1—3). Кривые рис. 1 показывают, что скорость прививки в этих условиях резко возрастает, не обнаруживая при этом заметной тенденции к запределиванию. При сравнении данных о приросте выхода привитого сополимера при различных условиях проведения эксперимента с дробным облучением видно, что наибольший эффект дает отмыка матрицы от побочных продуктов.

Следует также отметить, что при исследовании кинетики набухания привитых пленок было обнаружено существенное повышение их сорбционной способности (рис. 5) при удалении гомополимера с поверхности и из объема пленок. По-видимому, образующийся гомополимер как на поверхности, так и в объеме пленки понижает сорбционную способность матрицы, поэтому периодическая отмыка пленки от гомополимера приводит к резкому возрастанию выхода привитого сополимера.

Показано также, что понижение концентрации мономера не является причиной уменьшения выхода с дозой, поскольку после отмычки пленки от гомополимера скорость прививки в том же растворе не обнаруживает тенденции к изменению (рис. 1, кривая 2).

Что касается влияния смены раствора на увеличение выхода привитого сополимера, то, по-видимому, это явление связано с механическим удалением части гомополимера с поверхности пленки при проведении этой операции.

С другой стороны, можно предположить, что в результате радиолиза реакционной смеси в растворе образуются ингибирующие продукты, ускоряющие обрыв растущей цепи, и при смене раствора происходит их удаление. Однако предварительное облучение смеси ацетона с водой дозой 15 Мрад не привело к понижению выхода привитого сополимера из раствора мономера в этой смеси. Эти данные свидетельствуют о том, что продукты радиолиза ацетона и воды не содержат веществ, ингибирующих реакцию прививки.

Таким образом, схему процесса прививки аценафтилена к полиэтилену можно представить следующим образом.

Перед началом облучения система пленка — раствор находится в состоянии равновесной сорбции. В результате инициирования γ -излучением осуществляется процесс прививки. При этом вследствие достаточно высо-

ких скоростей диффузии мономера в пленку основной вклад в измеряемый привес вносит сополимер, образующийся в массе пленки. Процесс реакции прививки в начальной стадии протекает с постоянной скоростью и описывается уравнением $w = kI^{0.5} [M]$. В дальнейшем образующийся в матрице гомополимер препятствует проникновению мономера в объем пленки, в результате чего скорость процесса прививки аценафтилена с полиэтиленом резко понижается.

Выводы

1. Исследованы основные кинетические закономерности процесса прививки аценафтилена к полиэтилену и на основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о радикальном механизме процесса прививки.

2. Установлено, что в диапазоне доз 1—6 Мрад процесс прививки аценафтилена к полиэтилену протекает в кинетической области; с дальнейшим ростом дозы облучения процесс ограничивается диффузией мономера в подложку. Существенную роль в замедлении процесса прививки играет образование гомополимера аценафтилена.

3. Показано, что периодическая отмывка пленки в процессе радиационной прививки аценафтилена к полиэтилену увеличивает выход привитого сополимера.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
25 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Тихомирова, З. Г. Загорская, В. И. Серенков, Г. З. Недова и др., Конференция «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР», Атомиздат, 1968.
2. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, изд-во «Химия», 1967.
3. A. Chapiro, Nucleonics, 19, 65, 1961.

УДК 541.64

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРНИЛА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

*П. А. Виноградов, Л. П. Касторский, К. Е. Гавшинова,
Н. Г. Арсен'ева*

Известно применение тетрахлор-*p*-бензохинона (хлорнила) в качестве вулканизующего агента бессерной вулканизации непредельных каучуков [1—4]. Найдено, что в условиях вулканизации непредельные полимеры дегидрируются под влиянием хлорнила. Количественное дегидрирование различных насыщенных и ненасыщенных полимеров в растворе в ароматических растворителях избытком хлорнила приводит к образованию полиацетилена и его производных [5].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования состава продуктов взаимодействия хлорнила с непредельными полимерами. В процессе вулканизации резиновых смесей хлорнилом образуются тетрахлоргидрохинон и хлористый водород. Последний в присутствии окиси цинка превращается в хлористый цинк. Аналитические определения вы-