

УДК 541.(64+15):542.952

**РАДИАЦИОННАЯ ИОННАЯ ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

B. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова

Разработка методов модификации полимеров с помощью ионной прививки представляет большой научный и практический интерес. В настоящее время почти все работы в этой области проводятся без использования радиационных методов. Осуществление ионной прививки часто представляет значительные трудности и далеко не всегда может быть выполнено, так как для ее проведения необходимо каким-либо образом создать в полимере ионные активные центры, для чего часто прибегают к довольно сложным приемам [1, 2]. Естественно, что одним из простых и универсальных путей для этого является использование ионизирующей радиации, под влиянием которой образуются в полимере центры ионной природы. Давно было установлено, что при низких температурах можно осуществить радиационную ионную полимеризацию [3, 4]. В ряде работ [5—7] была исследована радиационная ионная привитая сополимеризация в набухших полимерных пленках при низких температурах. Например, в работах [6, 7] проведена радиационная прививка изобутилена на поливинилхлоридную пленку путем облучения последней в растворе изобутилена в хлороформе при -78 и -196° . Однако проведение радиационной ионной прививки при низких температурах неудобно и не всегда возможно. Попытки же привить с использованием радиации при комнатной температуре ряд мономеров, полимеризующихся только по ионному механизму (α -метилстирол, изобутилен и т. д.), как правило, были неудачны: прививка не превышала долей процента.

Мы предположили, что радиационную ионную привитую сополимеризацию можно осуществить при комнатной температуре, если использовать тщательно высушенные мономеры. Указанное предположение вытекает из того, что целый ряд мономеров при очень глубокой осушки полимеризуется под действием ионизирующей радиации по свободно-ионному механизму с константой скорости роста цепи $\sim 10^6$ — 10^8 л./моль сек, что на несколько порядков выше, чем при радикальном механизме. Однако константа обрыва цепи на примесях (особенно H_2O , NH_3) также весьма велика ($\sim 10^{10}$ л./моль сек). Предполагают, что инициаторами ионной полимеризации являются ион-радикалы, образующиеся при облучении мономеров [8—11].

Цель данной работы — изучение возможности проведения радиационной ионной привитой сополимеризации при комнатной температуре в условиях глубокой осушки системы. Для исследования выбраны мономеры, полимеризующиеся только по ионному или ионно-координационному механизму: α -метилстирол (α -МС), винил- n -бутиловый эфир (ВБЭ), изобутилен (ИБ), эпихлоргидрин (ЭХГ) и винилциклогексан (ВЦГ). В качестве полимеров взяты полиэтилен (ПЭ), тефлон (ТФ) и поливинилхлорид (ПВХ).

Экспериментальная часть

Использовали пленки нестабилизированного ПЭ высокого и низкого давления толщиной 80—100 мк, ориентированного ПЭ толщиной 30—40 мк (ориентацию производили при комнатной температуре до пяти-шестикратной вытяжки), тефлона (ТФ) толщиной 10 мк и непластифицированного ПВХ толщиной 500 мк.

α -МС промывали несколько раз раствором KOH, затем дистиллированной водой до pH = 7—8, сушили прокаленным $CaCl_2$ и перегоняли в токе сухого аргона при 57°/15 мм.

После перегонки сушили гидридом кальция. Свежеперегнанный α -МС имел т. кип. 162°, n_D^{20} 1,5350. ВБЭ промывали несколько раз водой, сушили в течение суток KOH, перегоняли над свежим KOH в токе сухого аргона при 94°. После перегонки сушили гидридом кальция, т. кип. 94°, n_D^{20} 1,4026. ЭХГ перегоняли в токе сухого аргона при 117°, сушили гидридом кальция, т. кип. 117°, n_D^{20} 1,4381. ВЦГ, используемый в работе, был тщательно очищен. Хранили в атмосфере сухого аргона над металлич-

ческим натрием в сосуде Шленка*. ИБ (99,96%) ректифицирован, дважды высушен над щелочью, после чего содержание основного вещества согласно хроматографическому анализу (на хроматографе ХТ-2М) составляло 100%.

После обычной очистки мономеры подвергали тщательному высушиванию в два этапа: сначала предварительно высушивали гидридом кальция, а затем производили специальную сушку окисью бария, металлическим натрием или молекулярными ситами в высоковакуумной системе.

α-МС, ВБЭ и ЭХГ сушили гидридом кальция в склянке с притертой пробкой или в запаянной ампуле с отростком, снабженным тонкостенной перегородкой в виде шарика или зигзагообразного капилляра. ВЦГ и ИБ сушили СаН₂ только в запаянных ампулах с отростком. Мономеры выдерживали над гидридом кальция не менее суток.

Окись бария получали разложением нитрата бария [12]. Измельченную окись бария помещали в ампулу, припаянную к вакуумной системе посредством отростка и предварительно тщательно прогревую. Загрузку осуществляли через вскрытый отросток, который затем быстро запаивали. Окись бария прокаливали при 500° в течение 7–12 час. в вакууме $\leq 10^{-5}$ мм и отпаивали при давлении $\leq 10^{-5}$ мм.

Затем в ампулу с BaO конденсировали мономер, высушенный в запаянной ампуле над гидридом кальция. Для этой цели ампулу с BaO и ампулу с мономером припаивали к стеклянной вакуумной системе отростками с тонкостенными перегородками. Систему тщательно прогревали в течение длительного времени, удаляя из ампулы с мономером и СаН₂ выделившийся водород до давления $\leq 10^{-5}$ мм. Перегонку мономера в ампулу с BaO осуществляли через отросток с тонкостенной перегородкой, разбиваемой бойком. После сушки окисью бария мономер перегоняли через отросток в ампулу с новой порцией окиси бария. Все операции переноса мономера из одной ампулы в другую осуществляли в изолированных, тщательно прогретых, высоковакуумных системах при давлении $\leq 10^{-5}$ мм. Сушку мономера проводили последовательно 1–3 порциями окиси бария. Сушка каждой порцией BaO длилась не менее одной недели.

Для сушки мономеров применяли также цеолиты типа CaA и NaA. Цеолиты с размером зерен 0,25–0,5 мм сушили сначала в муфельной печи при 300–400° в течение 4–5 час. Далее их использовали как окись бария. Следует отметить, что при высушивании цеолитами на их поверхности происходит частичная полимеризация мономеров, при этом резко уменьшается их эффективность как осушителей; поэтому этот метод нами почти не использовался.

Сушку мономеров металлическим натрием производили следующим образом: ампулу с мономером, высушенным предварительно гидридом кальция в склянке, и кусочками металлического натрия обезгаживали до давления $\leq 10^{-5}$ мм. Ампулу отпаивали от вакуумной системы и выдерживали не менее одного месяца. Перед употреблением мономера из ампулы удаляли выделившийся водород.

В некоторых опытах повторно использовали высушенный и уже облученный с образцами пленок мономер. В этом случае облучаемая ампула имела отросток с тонкостенной перегородкой, при разбивании которой происходила переконденсация мономера после облучения в ампулу, содержащую другие образцы пленок.

Все пленки промывали в бензоле в течение суток, затем сушили в вакууме сутки, помещали в ампулы для облучения и в ампулах хранили в экскаторе над пятиокисью фосфора (2–7 суток). Вес пленок 0,02–0,05 г. В ампулы с пленками конденсировали высушенный мономер (4–5 мл). Перед облучением пленки выдерживали в мономере 6 час.

Облучение образцов проводили на γ-источнике Co⁶⁰ при мощности дозы 7–8 рад/сек при комнатной температуре. Мощность дозы определяли ферросульфатным дозиметром. После облучения пленки удаляли из ампулы и промывали бензолом (прививка α-МС, ВБЭ и ЭХГ), циклогексаном (прививка ВЦГ) или хлороформом (прививка ИБ). Промывка длилась 80 час., затем пленки сушили в вакууме до постоянного веса. Величину прививки рассчитывали по формуле $[(P - P_0) / P_0] \cdot 100\%$, где P — вес пленки после прививки, P_0 — вес пленки до прививки. Гомополимер выделяли осаждением метиловым спиртом, очищали трехкратным переосаждением из бензольного раствора метиловым спиртом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Радиационно-химический выход прививки определяли по формуле

$$G_{(-\infty)} = \frac{N \Delta P 100}{6,24 \cdot 10^{13} D M (P_0 + \Delta P) \rho}, \text{ мол}/100\text{ гв},$$

где N — число Авогадро; ΔP — вес привитого слоя, г; D — поглощенная доза, в радах; M — молекулярный вес мономера; ρ — плотность полимера.

Инфракрасные спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Обсуждение результатов

Как видно из таблицы, при глубоком высушивании действительно удастся привить целый ряд мономеров к полимерным материалам разной химической природы. Таким образом можно значительно расширить круг

* Авторы благодарят В. И. Клейнера, любезно предоставившего очищенный ВЦГ.

мономеров, которые применяются для проведения радиационной прививки. Степень осушки имеет решающее значение. Даже длительная сушка активным гидридом кальция не приводит к большой прививке. Очень сильным высушивающим агентом оказалась свежеприготовленная окись бария. Большое значение имеет способ приготовления активной окиси бария и ее тренировка в высоковакуумной системе. Мономеры не полимеризуются на окиси бария в отличие от цеолитов даже при длительном хранении. Хорошее высушивание мономеров достигается при длительном стоянии над металлическим натрием, однако мономеры при этом постепенно полимеризуются. Кратковременное высушивание не приводит к желаемым результатам. Кислород оказывает ингибирующее действие на прививку. Предварительное облучение мономера над высушивающим агентом практически

Радиационная ионная привитая сополимеризация *

Опыт №	Мономер	Условия сушки мономера	Дозированная доза, Мрад	ПЭ высокого давления (80—100 мк)		ПЭ низкого давления (100 мк)		Ориентированный ПЭ (30—40 мк)		ТФ (10 мк)	
				Прививка %	G(—м)	Прививка %	G(—м)	Прививка %	G(—м)	Прививка %	G(—м)
14	α-МС	Сырой СаН ₂ в склянке	3,0	0,4	10	0,7	20	—	—	—	—
8		СаН ₂ ***	3,0	3,4	100	—	—	—	—	—	—
28		СаН ₂ ***	0,5	0,8	130	2,9	470	2,8	390	1,9	320
28 **		Мономер после облучения в опыте 28	0,5	1,3	220	4,0	640	3,4	490	4,0	640
9		BaO в склянке	3,0	1,5	45	—	—	—	—	—	—
11		»	0,5	0,7	110	—	—	—	—	—	—
13		1 порция BaO***	0,5	0,9	140	4,0	650	2,0	350	3,3	620
13 **		Мономер после облучения в опыте 13	0,5	1,4	240	7,0	1080	3,3	530	4,2	700
3		3 порции * BaO***	3,0	29,3	650	—	—	—	—	—	—
4		»	0,5	14,5	2100	—	—	2,2	350	—	—
12		»	0,55	15,0	2030	10,3	1400	2,25	350	3,2	470
12 **		Мономер после облучения в опыте 12	0,5	15,2	2150	9,7	1450	2,10	340	4,9	300
16		Металлический натрий ***	0,5	17,3	2500	—	—	3,3	500	2,8	500
25	ВБЭ	СаН ₂ ***	0,5	1,0	5	1,3	250	2,3	480	2,0	430
19		2 порции BaO***	0,5	8,2	1160	18,9	2850	8,9	1300	3,9	650
31		Металлический натрий ***	0,5	15,2	2150	21,7	3300	20,0	3500	4,7	750
36	ИБ	1 порция BaO***	0,5	0,4	160	0,6	200	—	—	—	—
37		2 порции BaO***	0,5	1,5	500	1,55	500	0,7	200	0,8	235
38		3 порции BaO***	0,5	1,65	550	1,80	600	0	0	0,7	210

* Данные в таблице являются средним значением трех измерений.

** Опыты, в которых использован мономер, уже облученный с другими образцами полимерных пленок.

*** Вакум.

не увеличивает прививку. Наша опыты показали, что большое значение имеет длительность выдерживания мономеров над высушивающим веществом. Интересным оказалось поведение полимеров по отношению к ионной прививке. Так, например, α-МС лучше прививается на ПЭ высокого давления, а ВБЭ на ПЭ низкого давления. Для ИБ такой разницы не наблюдалось. Прививка на ориентированный ПЭ и ТФ шла, как правило, значительно хуже.

Значительная прививка достигается, когда содержание воды в системе снижается до определенного уровня. Если принять для полимеризации по свободноионному механизму $K_p = 3,6 \cdot 10^6, 8,4 \cdot 10^7$ и $1,5 \cdot 10^8$ соответственно для α-МС [8], ВБЭ [13] и ИБ [10], радиационно-химический выход ионов в твердом теле $G_{\text{ионов}}$ в 8—10 раз выше, чем в жидкости, т. е. равным ~ 1 , константу обрыва цепи K_i на примесях (например H_2O) для всех мономеров равной $\sim 10^{10} \text{ л/мол}\cdot\text{сек}$, то содержание воды в системе, при котором происходит прививка указанных мономеров на полиэтилен высокого

давления в количестве 17, 15 и 1,8%, будет равно соответственно $\sim 10^{-6}$, 10^{-5} и $10^{-3}\%$. Расчет по уравнению

$$[\text{H}_2\text{O}] = (G_{\text{ионов}} / G_{(-\infty)}) (K_p / K_t) [\text{M}]$$

Таким образом, ориентировочный расчет показывает, что требования к степени осушки мономеров являются весьма жесткими.

В данной работе удалось осуществить прививку ИБ на ПВХ в количестве около 3% после сушки мономера тремя порциями BaO. К ПВХ был также привит ВБЭ в количестве 7%. В этом случае мономер сушили металлическим натрием.

С практической точки зрения весьма важно то, что при проведении радиационной ионной прививки до 15—20% в использованных условиях почти не образуется гомополимера (< 1%), несмотря на то, что прививка проводится в жидком мономере. Заметная гомополимеризация начинается только после 15—20% прививки. Указанное явление объясняется более высокой разницей в выходе инициирующих центров при облучении твердой и жидкой фаз по сравнению с прививкой по радикальному механизму,

а также уменьшением ингибирующего действия следов воды при росте полимерной цепи в твердой фазе по сравнению с жидкой. Мономер можно многократно использовать.

На рисунке приведены ИК-спектры привитых сополимеров. Так же как и при радикальном механизме, прививка происходит в аморфных областях ПЭ. Об этом говорит исчезновение пика 1080 cm^{-1} (скелетные колебания в аморфной фазе) после прививки, а также уменьшение интенсивности полосы 1303 cm^{-1} в привитом сополимере (колебание $\gamma_w \text{ CH}_2$ аморфной фазы [13]).

По-видимому, прививка частично захватывает и кристаллические области, об этом говорит изменение дублета $720—730 \text{ cm}^{-1}$ в ПЭ.

Поли-ПВЭ, привитый к ПЭ, построен по типу «голова к

ИК-спектры исходных и привитых пленок:

1, 9 — ПЭ высокого давления, 2, 10 — ПЭ низкого давления, 3, 11 — ПЭ низкого давления с привитым поли-ВБЭ (19,6%), 4 — ПЭ высокого давления с привитым поли-ВБЭ (6,1%), 5, 12 — ПЭ высокого давления с поли- α -МС (21,1%), 6 — ПЭ, ориентированный с привитым поли-ВБЭ (8,5%), 7 — ТФ с привитым поли-ВБЭ (3,8%), 8 — ВБЭ

хвосту», так как при построении по типу «голова к голове» должны были наблюдаться в ИК-спектре полосы групп $-\text{CH}_2-$ ($730—750 \text{ cm}^{-1}$), а также фрагмента $-\text{CH}-\text{CH}-$ ($1116—1130 \text{ cm}^{-1}$) [14], чего нет в спектре.

В ИК-спектре привитого сополимера ПЭ с поли-ВБЭ при сравнительно больших процентах прививки (19,6%) наблюдается полоса при 1735 cm^{-1} , указывающая на наличие карбонильных групп; возможно, что концевые группы в привитом сополимере являются сложноэфирными группировками [15].

Выводы

- Установлено, что при тщательном высушивании мономеров и всей системы можно осуществить радиационную привитую сополимеризацию при комнатной температуре с использованием мономеров, полимеризующихся только по ионному механизму.

2. Показано, что при радиационной ионной привитой сополимеризации до 15—20% прививки образуется очень мало гомополимера (< 1%) даже при проведении ее в жидкой фазе мономера.

3. Радиационную ионную привитую сополимеризацию при комнатной температуре можно осуществлять с полимерами разной химической природы.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Greber, Makromolek. Chem., 101, 104, 1967.
2. М. А. Ямпольская, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 152, 1968.
3. W. Davison, S. Pinner, R. Worrall, Chem. Ind., 38, 1274, 1957.
4. А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Э. В. Кристальный, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 124, 632, 1959.
5. A. Chapiro, A. M. Jendrychowska-Bonamour, M. Daniel Roussel, Compt. rend., 262C, 1132, 1966.
6. A. Chapiro, A. M. Jendrychowska-Bonamour, Compt. rend., 265C, 484, 1967.
7. A. M. Jendrychowska-Bonamour, Europ. Polymer J., 4, 627, 1968.
8. K. Ueno, Ff. Williams, K. Hayashi, S. Okamura, Trans. Faraday Soc., 63, 1478, 1967.
9. Ef. Williams, Large Radiation Sources Industrial Processes, Proceedings Symposium, Munich, 1969.
10. R. B. Taylor, Ef. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 91, 3728, 1969.
11. К. Хаяси, С. Окамура, Международный симпозиум по полимерам, 1967 года, изд-во «Мир», 1968, стр. 249.
12. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Брауера, Изд-во иностр. лит., 1956.
13. T. Naruse, K. Fueki, Z. Kuri, Kogyo Kagaku Zassi., 70, 580, 1967.
14. C. Liang, S. Krimm, G. Sutherland, J. Chem. Phys., 25, 543, 1956.
15. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.

RADIATION-INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION AT ROOM TEMPERATURE

V. Ya. Kabanov, L. P. Stedorova

Summary

The radiation-induced grafting of monomers polymerizable only by the ionic mechanism (α -methylstyrene, vinyl *n*-butyl ether and isobutylene) onto polyethylene, teflon and poly(vinyl chloride) has been carried out, the monomers and the whole system being thoroughly dried. Up to 15—20% grafting, practically no homopolymer is formed in spite of the process occurring in liquid phase. The grafting percentage depends strongly on the degree of drying of monomers and the whole system. Drying was carried out under deep vacuum using specially prepared barium oxide. The radiation-chemical yield is equal to 10^2 — 10^3 .
