

УДК 541.(15+64):542.952

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННОЙ ИОННОЙ ПРИВИТОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова*

Ранее [1, 2] нами было установлено, что в условиях очень глубокой осушки системы можно при комнатной температуре с достаточно высоким выходом осуществить радиационную прививку мономеров, полимеризующихся только по ионному механизму (изобутилен,  $\alpha$ -метилстирол, винил-*n*-бутиловый эфир (ВБЭ) и т. д.).

В литературе нет сведений об изучении кинетики радиационной ионной прививки. В настоящей работе приводятся данные о кинетике радиационной привитой полимеризации ВБЭ к полиэтилену (ПЭ), указывающие на ионный механизм прививки в исследуемой системе. В результате прививки впервые получен модифицированный ПЭ, содержащий привитые цепи поли-ВБЭ. Данная работа представляет практический интерес, так как известно, что полимеры, полученные из непредельных эфиров, обладают адгезионными и биологически-активными свойствами [3].

## Методика эксперимента

Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим методом. Осушку мономера и заполнение ампул производили, как описано ранее [2]. Пленки из нестабилизированного ПЭ, погруженные в тщательно высушенный жидкий мономер, облучали на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$ , затем вынимали, отмывали от гомополимера до постоянного веса, высушивали в вакууме и взвешивали. В условиях опытов полностью отсутствовал пост-эффект. Использовали пленки размером  $10 \times 25 \text{ mm}^2$  и толщиной  $80-100 \text{ } \mu\text{m}$ . Кинетику прививки изучали при комнатной температуре и выше. Гомополимера образовывалось незначительное количество до 15—20% прививки. Мощность дозы изменялась от 1,3 до 30 рад/сек.

Опыты с предварительным облучением проводили также на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$  при мощностях доз 70, 485 и 780 рад/сек. Поглощенная доза изменялась от 10 до 25 Мрад. Ампулы с пленками, откаченными до  $\leq 10^{-5} \text{ mm}$ , облучали при комнатной температуре или при  $-196^\circ$ . В некоторых опытах облученные при  $-196^\circ$  пленки нагревали до  $20^\circ$  и выдерживали при этой температуре  $\sim 5$  мин., затем снова охлаждали до  $-196^\circ$ . В ампулы с облученными пленками конденсировали тщательно высушенный ВБЭ. Время размораживания облученного образца с конденсированным мономером было 5 мин. или  $\sim 4$  часа. Все операции проводили в вакууме. После размораживания ампулы выдерживали не менее 2 час. и вскрывали. Пленки вынимали и обрабатывали, как описано выше.

## Результаты и их обсуждение

Поскольку радиационная привитая полимеризация является гетерогенным процессом, необходимо было подобрать условия, при которых прививка не лимитируется диффузией, что важно для правильной интерпретации кинетических данных [4].

Общее уравнение кинетики прививки, зависящей от диффузии (диффузия в плоскость пленки), записывается в виде уравнения, видоизменен-

ного нами для случая мономолекулярного обрыва цепи [5]

$$\frac{k_p v_{\text{пр}}}{k_p [M] v_{\text{ин}}} = \frac{\text{th} \left\{ \left[ \frac{k_p v_{\text{ин}}}{k_o D} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{l}{2} \right) \right\}}{\left[ \frac{k_p v_{\text{ин}}}{k_o D} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{l}{2} \right)}, \quad (1)$$

где  $v_{\text{пр}}$  — скорость прививки;  $v_{\text{ин}}$  — скорость инициирования;  $D$  — коэффициент диффузии мономера через пленку;  $[M]$  — средняя концентрация мономера в пленке;  $k_p$  и  $k_o$  — константы скорости роста и обрыва цепи;  $l$  — толщина пленки.

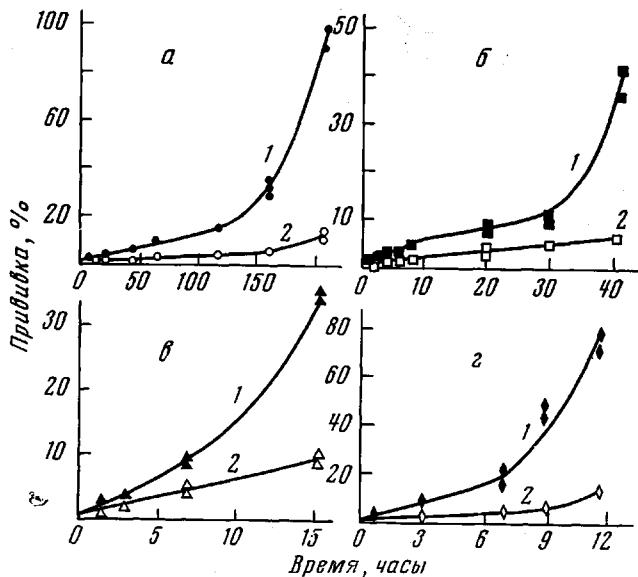


Рис. 1. Кинетические кривые прививки ВБЭ к ПЭ  
Мощность дозы, рад/сек:  $a - 1,3$ ;  $b - 6,7$ ;  $c - 18,1$ ;  $d - 30$ ;  
1 — ПЭНД; 2 — ПЭВД

Согласно уравнению (1), левая часть уравнения будет равна единице, если в правой части

$$\left[ \frac{k_p v_{\text{ин}}}{k_o D} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{l}{2} \right) \leqslant 0,1 \quad (2)$$

Только при этом условии концентрация мономера, а поэтому и скорость прививки практически одинаковы по всей толщине пленки, т. е. прививка не будет контролироваться диффузией. Оценить левую часть уравнения (2) при прививке ВБЭ к ПЭ можно, приняв константу скорости свободно-ионного роста цепи ВБЭ  $k_p = 10^8 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  [6],  $k_o = 10^{11} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  [7-9],  $D = 10^{-7} \text{ см/сек}$  [5, 10],  $v_{\text{ин}} = 7,2 \cdot 10^{-5} G_{\text{ин}} I$ , где  $I$  — мощность дозы, рад/сек,  $G_{\text{ин}}$  — радиационно-химический выход инициирующих центров, равный  $\sim 1$  [11]. Для используемых в работе мощностей доз от 1,3 до 30 рад/сек и толщине пленки 80–100 мкм проведенный расчет по уравнению (2) показывает, что прививка действительно не лимитируется диффузией. Тогда скорость прививки будет определяться обычным уравнением для случая мономолекулярного обрыва цепи

$$v_{\text{пр}} = (k_p / k_o) v_{\text{ин}} [M] \quad (3)$$

На рис. 1 представлены кинетические кривые прививки ВБЭ к ПЭ высокого (ПЭВД) и низкого давления (ПЭНД) при различных мощностях доз. Видно, что прививка на ПЭНД идет с большей скоростью, чем на

ПЭВД. Эту разницу можно объяснить более высоким выходом инициирующих центров в ПЭНД по сравнению с ПЭВД, вероятно, из-за различия степени кристалличности этих двух видов ПЭ. Кроме того, на кривых для ПЭНД четко выражены два участка: начальный — с постоянной скоростью прививки и второй — с резко увеличивающейся скоростью, отвечающие соответственно стационарному и нестационарному процессам.

Анализ начальных участков кривых позволил установить, что показатель  $n$  зависимости начальной скорости прививки от мощности дозы (рис. 2) практически равен единице как для ПЭНД, так и для ПЭВД, что указывает на мономолекулярный обрыв цепи, присущий для ионного механизма процесса. Значение  $n = 1$  в данном случае весьма однозначно

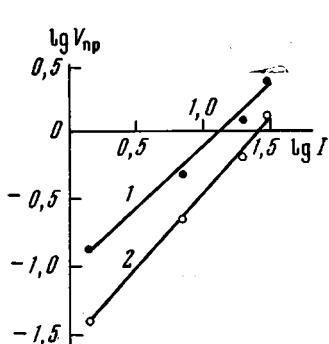


Рис. 2

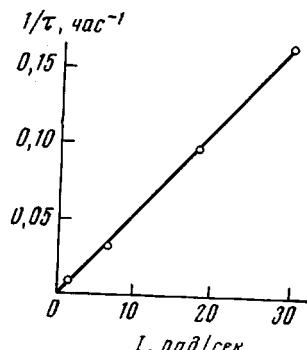


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости прививки ВБЭ к ПЭНД (1) и ПЭВД (2) от мощности дозы

Рис. 3. Зависимость периода ингибиования от мощности дозы

Рис. 4. Зависимость величины прививки от дозы при 18 (1, 4), 38 (2, 5) и 55° (3, 6); 1—3 — ПЭНД; 4—6 — ПЭВД

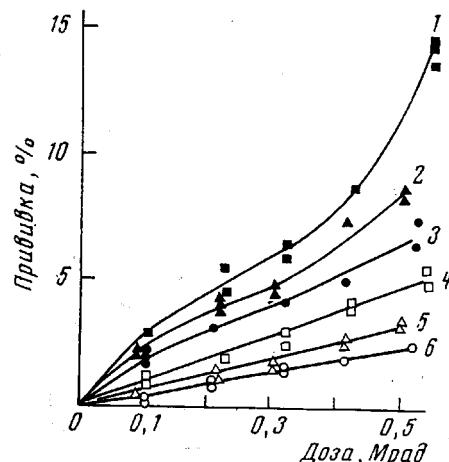


Рис. 4

подтверждает ионный механизм радиационной прививки, ибо для радиальных процессов привитой полимеризации в аналогичных системах (полимер — жидкий мономер)  $n$  может быть близок к единице только для нестационарных процессов, обусловленных гель-эффектом. В данном же случае процесс на начальном участке стационарный и не контролируется диффузией (уравнение (3)).

Начальные радиационно-химические выходы  $G_{(-\infty)}$  составляют для ПЭНД  $\sim 2 \cdot 10^3$  молекул/100 эв и для ПЭВД  $\sim 10^3$  молекул/100 эв и практически не зависят от мощности дозы в исследованном интервале.

Из рис. 1 видно, что скорость прививки ВБЭ на ПЭНД (кривые 1), вначале постоянная, после некоторого периода резко увеличивается. Отношение скоростей прививки на конечном участке кривых к начальным скоростям достаточно большое ( $\sim 10$  и более), что позволяет рассматривать

начальный участок как период ингибиования, обусловленный наличием весьма незначительных количеств высокоеффективного ингибитора, каковым для данной системы может быть вода [1, 8, 9].

Поскольку для высокоеффективного ингибитора [12]

$$\tau = \alpha [\text{H}_2\text{O}] / v_{\text{ин}} \quad (4)$$

( $\tau$  — период ингибиования,  $\alpha$  — коэффициент), а  $v_{\text{ин}} \sim G_{\text{ин}} I$ , то справедливость предположения об ингибиовании прививки очень незначительными следами воды (порядка  $10^{-5}$  моль/л и ниже) подтверждается тем, что зависимость  $1/\tau$  от  $I$  прямолинейна (рис. 3). Поэтому можно сделать вывод, что радиационно-химический выход инициирующих центров, пропорциональный  $(1/\tau I)$  ( $G_{\text{ин}} \sim 1/\tau I$ ), есть величина постоянная в исследованном интервале мощностей доз.

Экспоненциальное нарастание скорости привитой полимеризации после периода ингибиования (рис. 1, кривые 1) указывает на автокаталитический характер процесса [13], обусловленный, вероятно, генерацией активных центров также и на привитых цепях поли-ВБЭ. Тогда прививка может быть описана уравнениями нестационарной кинетики, а скорость прививки после периода ингибиования будет определяться уравнением автоускорения

$$v_{\text{пр}} = k_p \frac{G_{\text{ин}}}{G_{\text{ин}}^n} (e^{G_{\text{ин}}^n I t} - 1) [M], \quad (5)$$

где  $G_{\text{ин}}^n$  — радиационно-химический выход инициирующих центров на привитых цепях.

Ионный механизм процесса подтверждается также полученными значениями энергии активации. На рис. 4 показан ход кинетических кривых при разных температурах. Энергия активации прививки отрицательна как для ПЭНД, так и для ПЭВД и соответственно равна  $-2,5$  и  $-3,4$  ккал/моль.

Эффективная энергия активации для мономолекулярного процесса равна

$$E = E_{\text{ин}} + (E_p - E_0) \quad (6)$$

Поскольку в данном случае прививка не лимитируется диффузией, можно полагать, что  $E_{\text{ин}}$  равна нулю. (Для диффузионно-контролируемых процессов прививки  $E_{\text{ин}}$  равняется энергии активации диффузии.) Таким образом, эффективная энергия активации прививки равна  $E_p - E_0$ . Так как  $E_p$  одинакова для разных видов ПЭ, то различие в эффективной энергии обусловлено разницей в  $E_0$ , что можно объяснить особенностями структуры ПЭНД и ПЭВД.

Прививка мономера методом предоблучения в любых примененных нами условиях очень небольшая ( $1,5$ — $2$  %);  $G \approx 10$  молекул/100 эв и не зависит от мощности дозы в пределах от 70 до 780 рад/сек. Малый радиационно-химический выход прививки методом предоблучения в вакууме также указывает на ионный характер процесса, так как прививка мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму, в подобных условиях идет в весьма значительных количествах [14].

Совокупность экспериментальных данных показала, что радиационная прививка ВБЭ к ПЭ происходит по ионному механизму.

## Выводы

- На примере системы полиэтилен — винил-*n*-бутиловый эфир исследована кинетика радиационной ионной привитой полимеризации. Получены привитые полимеры полиэтилена с поливинилбутиловым эфиром.

- Установлено, что начальная скорость прививки зависит от мощности дозы в степени, равной единице, а радиационно-химический выход приви-

той полимеризации и инициирующих центров не зависит от мощности дозы.

3. Показано, что кинетические кривые имеют период ингибирования, связанный с присутствием следов воды.

4. Установлено, что энергия активации равна  $-2,5$  ккал/моль для полиэтилена низкого давления и  $-3,4$  ккал/моль для полиэтилена высокого давления.

5. Степень прививки и радиационно-химический выход привитой полимеризации по методу предоблучения в вакууме очень мал.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IX 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Викт. И. Спицын, Докл. АН СССР, **198**, 883, 1971.
2. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., **A14**, 2091, 1972.
3. Химия ацетилена, под ред. М. Ф. Шостаковского, «Наука», 1968.
4. A. Chapiro, A. Matsumoto, J. Polymer Sci., **57**, 743, 1962.
5. G. Odian, R. L. Kruse, J. Polymer Sci, **C22**, 691, 1969.
6. Tsutomu Naruse, Zenichiro Kuri, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **70**, 580, 1967.
7. F. Williams, Kanae Hayashi, K. Ueno, K. Hayashi, S. Okamura, Trans. Faraday Soc., **63**, 1501, 1967.
8. F. Williams, Large Radiation Sources Industr. Processes, Proc. Sympos., Munich, 1969.
9. D. J. Metz, Addit. and Condens. Polymer Processes, Washington, 1969, p. 202.
10. J. W. McCall, W. P. Slichter, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1861, 1958.
11. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, **35**, 1161, 1961.
12. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
13. J. Dobó, A. Somogyi, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **56**, 863, 1959.
14. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, N. Y., 1962.

---

#### KINETICS OF THE RADIATION-INDUCED IONIC GRAFT COPOLYMERIZATION

*V. Ya. Kabanov, L. P. Sidorova*

#### Summary

The kinetics of the radiation-induced ionic grafting have been studied for the case of grafting of vinyl-*n*-butyl ether on high- and low-pressure polyethylene at room temperature with thorough drying of monomer and the whole system. The ionic mechanism of grafting is confirmed by the monomolecular chain termination, the negative activation energy value and the highly effective inhibition of grafting by water traces.