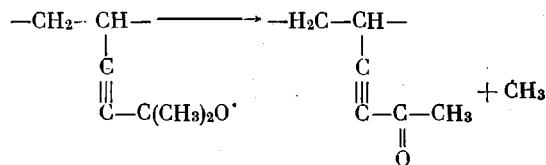


лебаниям группы C=O, образовавшейся вследствие диспропорционирования макрорадикала



Полярографические исследования (рисунок) дополнительно указывают на участие групп —O:O— сополимеров в химических превращениях. Так, в перекисностирольном сополимере (10% АПП-3), выделенном при конверсии 25%, получена волна высотой 25 мкм (кривая 3) с полуволновым потенциалом $E_{1/2}=1,92$ в, а при конверсии 80% — высотой 16 мкм (кривая 4).

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
5 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., *Б10*, 530, 1968.
2. В. А. Пучин, Диссертация, 1970.
3. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский, Н. Н. Кукарина, Высокомолек. соед., *А11*, 789, 1969.
4. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, Г. А. Блох, Каучук и резина, *12*, 6, 1966.
5. А. П. Григорьев, Практикум по технологии полимеризационных пластических масс, «Высшая школа», 1964.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. В. Вырский, Н. А. Правикова и др., Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
7. Р. Д. Колесникова, Л. П. Егельская, Препартивная газовая хроматография легких углеводородов, «Химия», 1970.
8. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Т. И. Юшмакова, И. Д. Калихман, Е. Н. Байбордин, М. Ф. Шостаковский, Высокомолек. соед., *А11*, 700, 1969.
9. I. S. Silbert, D. Swern, Analyt. Chem., *30*, 258, 1958.

УДК 541.64:547 (538.141+313.2)

ПОЛУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА СО СТИРОЛОМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

*P. A. Тертерян, С. С. Лещенко, С. Д. Лившиц,
Ю. Л. Лелюхина, Н. С. Соболева, В. Н. Монастырский,
В. Л. Карпов*

В настоящее время повышение радиационной стойкости полиэтилена (ПЭ) достигается тремя способами: введением в ПЭ добавок, представляющих собой мономерные вещества с ароматическими кольцами, смешением ПЭ с полистиролом (ПС) и прививкой стирола на ПЭ: Общим для всех трех способов является введение в ПЭ тем или иным путем веществ, содержащих ароматические кольца, что позволяет в два-три раза повысить стойкость ПЭ к радиационному воздействию. Это понятно, поскольку известно, что ПС, являясь одним из наиболее радиационностойких высокополимеров (радиационно-химический выход реакции спшивания для ПС в ~100 раз меньше, чем для ПЭ), а также и другие ароматические соединения осуществляют защиту с помощью «эффекта губки» [1], при этом в первых двух случаях имеет место внешняя защита, т. е. за счет добавок, не входящих

в состав макромолекул полимера, в третьем случае — внутренняя. По-видимому, последний вид защиты является более эффективным, поскольку в этом случае легче осуществляется перенос энергии [1], кроме того, при этом исключаются такие нежелательные явления, как неоднородность распределения внешнего компонента, его миграция и т. п. Однако известен ряд недостатков и у привитых сополимеров, связанный с сопутствующим сополимеризацией образованием гомополимера и неоднородностью продуктов.

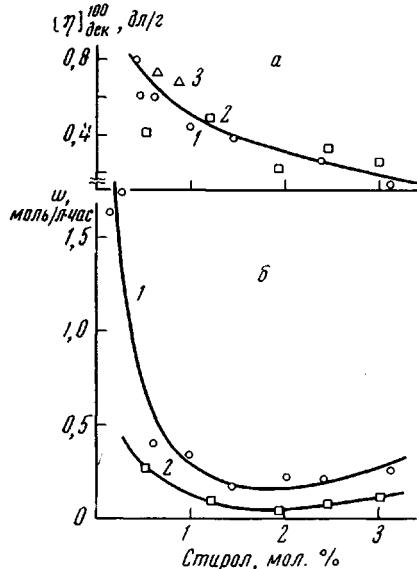


Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ (а) и скорости сополимеризации w (б) от содержания стирола в реакционной смеси при 1500 (1, 3) и 1000 kG/cm^2 (2) в растворе (1, 2) и в блоке (3)

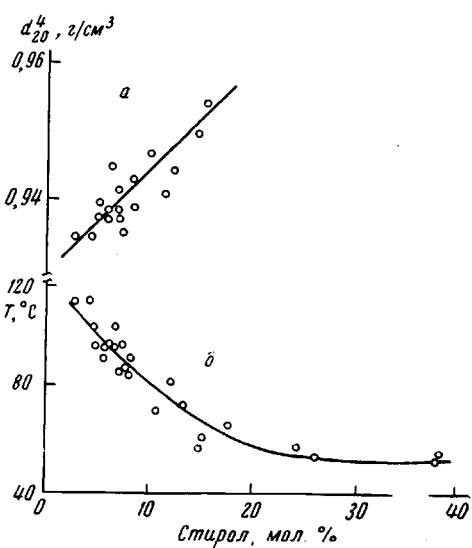


Рис. 2. Зависимость плотности (а) и температуры плавления сополимеров этилена со стиролом (б) от содержания звеньев стирола в сополимерах

В связи с вышеизложенным представлялась перспективной возможность повышения радиационной стойкости ПЭ путем введения в макромолекулу последнего звеньев стирола непосредственно в процессе полимеризации этилена, т. е. путем статистической сополимеризации. Это осуществлялось радикальной сополимеризацией этилена со стиролом под высоким давлением.

В литературе отсутствуют сколько-нибудь подробные сведения о радикальной сополимеризации этилена со стиролом. Имеется лишь ряд работ [2—5], предлагающих различные способы получения сополимеров этих мономеров, а также некоторые сведения об их радиационной сополимеризации [6]. В обзоре Эрлиха и Мортимера [7] приведены константы сополимеризации для данной пары мономеров, рассчитанные ими по полуэмпирической схеме $Q-e$ и по данным патента [4]. В литературе не содержится сведений о радиационной стойкости сополимеров этилена со стиролом.

Мы изучали сополимеризацию этилена со стиролом при давлении 1000 — 1500 kG/cm^2 путем проведения опытов в реакторе периодического действия, представляющем собой качающийся автоклав, снабженный подводом и отводом сжатого газа, термостатирующей рубашкой, манометром и термопарой.

Экспериментальная часть

Схема установки и методика проведения опытов аналогичны описанным в работе [8].

Использовали химически чистые перекись трет-бутила (ПБ) с содержанием основного вещества 99%, бензол и стирол. Последний для очистки от ингибитора (*n*-трет-бутилпирокатехина) обрабатывали 5%-ным раствором щелочи, затем промы-

вали водой до нейтральной реакции и сушили над окисью алюминия. Получали стирол, не содержащий ингибитор и имеющий n_D^{25} 1,5437. Этилен имел тот же состав, что и в работе [8].

Продукты сополимеризации растворяли в бензole (при небольшом нагреве), осаждали в ацетон или метанол, отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Отсутствие полимера в фильтрате, а также в ацетоновых и метанольных экстрактах (проверяли путем выпаривания последних), свидетельствовало об отсутствии в продуктах сополимеризации ПС, кото-

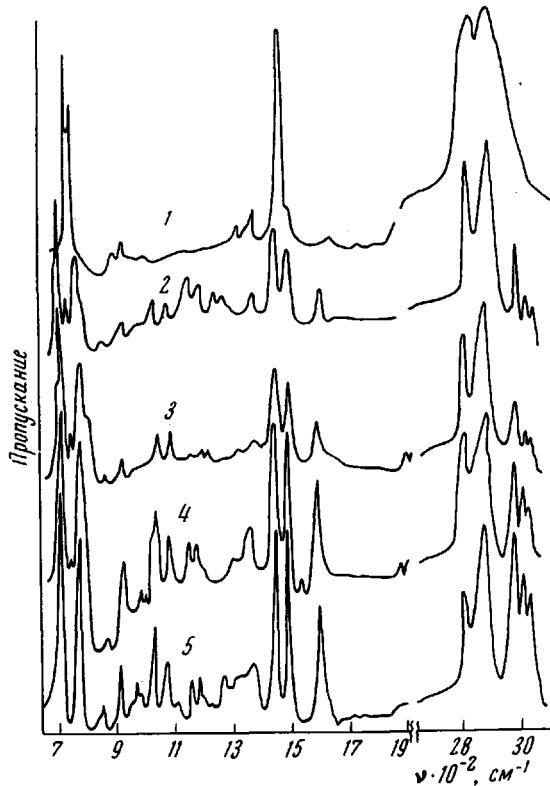


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры сополимеров этилена со стиролом при содержании звеньев стирола 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4) и 100 мол. % (5)

Рис. 4. Зависимость содержания гель-фракции Г от дозы облучения при содержании стирола в сополимере 0 (1), 7 (2), 15 (3), 17 (4) и 38 мол. % (5)

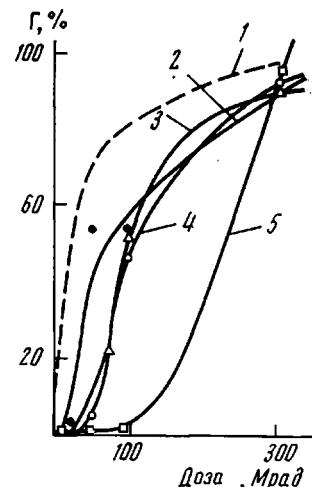


Рис. 4

рый, как известно, растворим в указанных растворителях. Состав сополимеров определяли по результатам элементного анализа на углерод и водород. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 с призмой LiF; образцы готовили путем прессования таблеток с КВг. Для исследования радиационностойких свойств сополимеров последние в виде пленок подвергали воздействию у-излучения Co^{60} в вакууме с последующим определением их физико-механических свойств и гель-фракции (путем экстрагирования в аппарате Сокслета кипящим ксилолом в атмосфере азота).

Результаты и их обсуждение

Результаты синтеза сополимеров этилена со стиролом в реакторе периодического действия представлены в таблице. Наиболее подробно исследована сополимеризация при 1500 атм в растворе бензола: присутствие последнего обуславливает протекание процесса в гомогенной фазе, поскольку в нем достаточно хорошо растворяются оба мономера и образующийся сополимер, максимальное же давление (для данного аппарата) обеспечивает получение сополимеров с возможно большим молекулярным весом.

Концентрацию стирола варьировали в сравнительно небольшом диапазоне (0,3–4 мол. %), однако при этом получали сополимеры с весьма широким диапазоном составов — от 3 до 40 мол. % содержания звеньев стирола (10–70 вес. %). Это свидетельствует об очень высокой активности стирола

Сополимеризация этилена со стиролом в растворе в бензоле

Опыт, №	Исходная концентрация мономеров, моль/л		Содержание стирола в мономерной смеси, мол. %		Время реакции, часы	Выход сополимера, ε_{dA}	Конверсия мономеров, вес. %	Содержание звеньев стирола в сополимере	T _{пл.} , °C	Механические свойства	
	стирол	этилен	в начале процесса	в конце процесса							
1	0,038	13,9	0,27	0,17	1,0	7,6	1,9	37,0	1,2	198	530
2	0,038	13,9	0,27	0,08	2,0	10,5	4,6	64,8	0,76	102—105	243
3	0,038	13,9	0,27	0,05	2,1	35,4	9,0	74,0	8,3	112—115	266
4	0,076	13,9	0,54	0,40	1,2	9,1	2,3	25,4	1,8	87—89	115
5	0,076	13,9	0,54	0,41	3,0	9,8	2,5	24,2	2,0	95—97	430
6	0,076	13,9	0,54	0,35	2,0	13,4	3,4	34,6	2,7	94—97	—
7	0,076	13,9	0,54	0,39	2,0	13,4	3,4	27,7	2,8	90—93	98
8	0,076	13,9	0,54	0,30	3,0	14,7	3,7	41,5	2,9	90—92	445
9	0,076	13,9	0,54	0,0	1,0	60,6	15,3	100,0	13,4	112—115	236
10	0,138	13,7	1,01	0,92	2,0	3,4	0,8	8,4	0,6	73—76	555
11	0,138	13,7	1,01	0,93	2,0	5,6	1,4	8,4	1,1	71—73	566
12	0,138	13,7	1,01	0,74	3,0	12,1	3,3	38,4	2,1	12,0	53
13	0,044	15,0	0,28	--	1,0	49,5	11,5	100,0	6,8	82—85	—
14	0,088	14,9	0,56	--	2,0	104,0	24,0	100,0	19,4	—	125
15	0,132	14,8	0,84	0,36	3,0	46,7	10,9	70,0	8,9	179	510
16	0,176	14,6	1,12	0,86	2,0	23,4	5,4	30,9	2,4	185	520
17	0,264	14,4	1,68	1,21	3,0	21,9	5,1	34,6	3,0	84—85	—
18	0,352	14,3	2,24	1,79	3,0	26,7	6,1	28,4	4,0	66—67	350
19	0,440	14,2	2,80	1,98	3,0	30,1	6,8	36,4	4,3	—	—
20	0,590	14,0	4,04	2,23	3,0	42,4	9,4	47,8	3,4	54—55	—
21	0,088	13,1	0,67	0,32	3,0	25,4	6,8	54,5	5,6	53—54	—
22	0,176	12,9	1,34	1,07	3,0	10,7	2,8	21,6	1,8	92	—
23	0,264	12,8	2,03	1,80	3,0	6,2	1,6	12,0	0,8	60	—
24	0,352	12,6	2,71	2,20	3,0	12,2	3,1	20,0	1,4	59	—
25	0,440	12,5	3,39	2,66	3,0	15,3	3,9	23,2	1,3	—	—
									70,0	38,0	0,25
										56	—

П р и м е ч а н и е. Условия: $[\text{ПТБ}] = 5,4 \cdot 10^{-3}$ (опыты 1—12); $3,88 \cdot 10^{-3}$ (опыты 13—20) и $3,82 \cdot 10^{-3}$ моль/л (опыты 21—25); $[\text{бензол}] = 2,0$ (опыты 1—12) и $2,3$ моль/л (опыты 13—25); температура 130 (опыты 1—12) и 140° (опыты 13—25); давление 1500 (опыты 1—20) и 1000 кГ/см² (опыты 21—25).

по сравнению с этиленом: входит стирол в сополимер в концентрациях, на порядок превышающих его концентрации в исходной реакционной смеси.

Такое поведение стирола при сополимеризации с этиленом, естественно, должно приводить к изменению его исходной концентрации в мономерной смеси даже при осуществлении процесса на небольшую глубину. Исходя из количества образующегося сополимера и его состава, нами были рассчитаны конечные концентрации стирола в реакционной смеси. Эти результаты (таблица) свидетельствуют о значительном снижении концентрации стирола в процессе сополимеризации, в некоторых случаях доходящем до полного исчерпания стирола в системе (опыт 9), что в конечном итоге может приводить к образованию полиэтилена (опыты 13, 14). Однако в подавляющем большинстве опытов проведены в условиях, предотвращающих образование гомополимера этилена (а также и стирола, как будет показано ниже), что обусловлено прежде всего присутствием в системе стирола в течение всего опыта. Это подтверждается данными об исходной и конечной концентрации стирола (таблица), которые при этом позволяют судить о неоднородности образующихся сополимеров, обусловленной изменением соотношения мономеров в ходе процесса.

Ввиду существенного изменения исходных концентраций второго компонента для установления зависимости состава сополимера от соотношения

мономеров, по-видимому, правильнее пользоваться средними значениями концентрации сомономера, рассчитанными на основании исходной и конечной концентраций сомономера. Из данных по содержанию звеньев стирола в сополимере следует, что изменение давления в интервале 1000–1500 атм не влияет на состав образующихся сополимеров.

Другой аспект сополимеризации — выход продукта, конверсия и скорость процесса. Эти вопросы тесно связаны с закономерностью по составу: хотя общая конверсия процесса невелика и в большинстве опытов не превышает 10% (таблица), конверсия по стиролу, как правило, составляет

Рис. 5. Термомеханические кривые сополимеров, содержащих 2 мол.% стирола и облученных дозами 0 (1), 100 (2), 200 (3), 300 (4) и 400 Мрад (5)

Рис. 6. Зависимость прочности на разрыв (а) и относительного удлинения (б) сополимеров от дозы облучения при содержании стирола в сополимере 0 (1), 6 (2), 9 (3), 17 (4) и 26 мол.% (5)

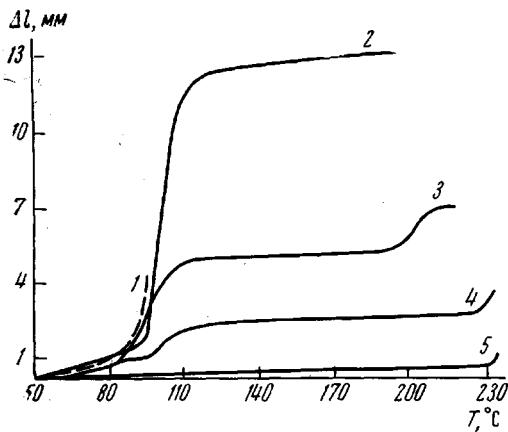


Рис. 5

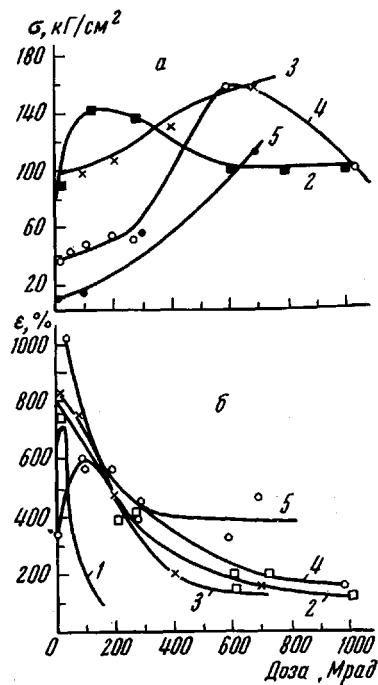


Рис. 6

несколько десятков процентов и на порядок превышает конверсию по этилену. Скорость сополимеризации (рис. 1) резко снижается с введением в систему стирола; кривые зависимости скорости процесса от концентрации в системе стирола как при 1000, так и при 1500 атм проходят через минимум при содержании стирола ~2 мол.%. Такая картина изменения скорости процесса соответствует теоретическим представлениям о кинетике процессов сополимеризации при наблюдаемой разнице в активностях мономеров.

Полученные сополимеры этилена со стиролом при небольшом содержании последнего (до 10 мол.%) представляют собой твердые термопластичные вещества, сходные по своей природе с ПЭ высокого давления; при дальнейшем возрастании содержания звеньев стирола сополимеры становятся мягкими и мазеобразными, при этом существенно ухудшаются их механические свойства (таблица). Как видно из рис. 2, с увеличением содержания звеньев стирола в сополимере снижается его температура плавления и возрастает плотность.

Обнаружено, что при небольшом содержании звеньев стирола сополимеры растворяются только в кипящих бензole и ксиоле, а также в декалине при 100°. С увеличением содержания стирола сополимеры приобретают растворимость в диоксане, гептане, четыреххлористом углероде и циклогексане. Все синтезированные сополимеры этилена со стиролом не рас-

творялись в ацетоне, ДМФА, метаноле и метилэтилкетоне. Если учесть, что в перечисленных растворителях хорошо растворяется ПС, можно с достаточным основанием считать, что в условиях проведенных опытов ПС не образуется, и полученные продукты представляют собой истинные сополимеры. Последнее подтверждается также ИК-спектрами сополимеров различного состава, представленными на рис. 3. В спектрах сополимеров наблюдается полоса при 720 см^{-1} , характерная для звеньев $-\text{CH}_2-$ полиэтиленовых последовательностей, и полосы при 1500 и 1600 см^{-1} , соответствующие колебаниям бензольных колец в составе макромолекул, причем с увеличением содержания звеньев стирола в сополимере интенсивность последних возрастает, а интенсивность полосы при 720 см^{-1} снижается. Таким образом, с помощью ИК-спектра можно количественно определять состав сополимеров этилена со стиролом.

Сополимеры различного состава, полученные как в растворе в бензоле, так и в блоке, подвергали воздействию γ -лучей дозами $5-1000 \text{ Мрад}$. О спшиваемости судили по образованию гель-фракции облученных сополимеров. Введение в полиэтиленовую цепь звеньев стирола существенно тормозит процесс спшивания цепей под воздействием γ -лучей: если для ПЭ гель-точка располагается в области $0,5-1 \text{ Мрад}$, то сополимеры характеризуются гель-точкой, лежащей в области $10-35 \text{ Мрад}$, в зависимости от содержания в них звеньев стирола. Как видно из рис. 4, увеличение содержания звеньев стирола в сополимерах способствует замедлению процесса спшивания.

Из рис. 5 видно, что по мере увеличения степени спшивания сополимеров наблюдается типичная картина повышения теплостойкости полимерного материала. Сшивание макромолекул сополимеров обусловливает соответствующие изменения механических свойств. Как видно из рис. 6, при облучении сополимеров с увеличением дозы до 1000 Мрад прочность сополимеров возрастает, правда, в некоторых случаях кривая зависимости проходит через максимум, что, по-видимому, объясняется деструкцией полимера. Эластичность сополимеров, судя по изменению относительного удлинения при разрыве (рис. 6), с увеличением дозы снижается, однако изменение это происходит не так резко, как это наблюдается для ПЭ: если снижение до $100\%-ного$ удлинения для ПЭ достигается уже при дозе $\approx 150 \text{ Мрад}$, то у сополимеров это снижение происходит по гораздо более пологой кривой и достигается при $700-1000 \text{ Мрад}$.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 468.
2. Пат. США 2200429, 1940.
3. Пат. США 2467234, 1948.
4. Бельг. пат. 636577, 1963, Chem. Abstrs., 61, 16274, 1964.
5. Пат. США 3271121, 1966, РЖХим, 1968, 3C146.
6. P. Colombo, H. Steinberg, D. Macchia, J. Polymer Sci., B1, 483, 1963.
7. P. Ehrlich, I. A. Mortimer, Advances Polymer Sci., 7, 368, 1970.
8. Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., A10, 1673, 1968.
9. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.