

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Я. С. Зарецкий, Л. В. Распопова, В. М. Фрилланд*, Труды III межвузовской конференции по применению пластмасс в строительстве, Казань, 1972, стр. 162.
2. *В. С. Минкин, Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, В. Н. Ястребов*, Высокомолек. соед., *B15*, 24, 1973.
3. *Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович*, Каучук и резина, 1971, № 12, 10.
4. *E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. Pariser*, J. Polymer Sci., *45*, 341, 1960.
5. *A. H. Khan-Khadim, D. A. Smith*, Polymer, *10*, 711, 1969.
6. *Х. Куска, М. Роджерс*, ЭПР комплексом переходных металлов, «Мир», 1970.
7. *Н. С. Гарибьянинов*, Докл. АН СССР, *103*, 1, 1955.
8. *Н. С. Гарибьянинов*, Ж. эксперим. и теорет. физ., *37*, 12, 1959.
9. *Г. Реми*, Курс неорганической химии, «Мир», 1966.
10. *Н. С. Гарибьянинов*, Физика твердого тела, *4*, 2450, 1962.
11. *D. R. Locker, K. A. Gale, B. A. Kulp, P. B. Dorain*, Bull. Amer. Phys. Soc., *11*, 719, 1966.
12. *P. Auzins, J. W. Orton, J. E. Wertz*, Paramagnetic Resonance, Prog. International Conference, Jerusalem, *1*, 90, 1962.
13. *А. И. Ривкинд*, Тезисы докладов совещания по ЭПР, Казань, 1959, стр. 12.

УДК 541(64+15):547.371

## РАДИАЦИОННАЯ АНИОННАЯ ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА К ПОЛИЭТИЛЕНУ И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНУ

*В. Я. Кабанов, Р. Э. Алиев*

В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о радиационной анионной привитой полимеризации акрилонитрила (АН) и 4-винилпиридина (ВП) при комнатной температуре, тогда как радикальная прививка указанных мономеров изучена весьма подробно. В работе [1] радиационную анионную привитую полимеризацию изучали в набухшей, замороженной системе, а в работах [2, 3] исследовали радиационную полимеризацию высущенного АН при пониженных температурах.

Нами проведена радиационная привитая полимеризация АН и ВП к полиэтилену низкой плотности (ПЭНП) и к политетрафторэтилену (ПТФЭ) в условиях очень глубокой осушки мономеров и всей системы. Методика высушивания подробно описана в работах [4, 5].

Прививку осуществляли путем облучения  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  пленок, погруженных в жидкий мономер. Толщина пленок составляла 100  $\mu\text{m}$ . После облучения пленки вынимали и тщательно в течение нескольких суток отмывали от гомополимера. В случае прививки АН пленки отмывали диметилформамидом, а в случае ВП — ацетоном. После отмывки пленки высушивали в вакууме до постоянного веса и взвешивали. Процент прививки определяли по отношению к весу исходной пленки.

Как видно из таблицы, радиационная прививка «сухих» АН и ВП проходит со значительно более высокими скоростями и радиационно-химическими выходами  $G$ , чем исходных мономеров, которые высушивали обычными методами. Разница в прививке «сухих» и «сырых» мономеров увеличивается с понижением мощности дозы, что объясняется сдвигом реакции в кинетическую область из-за понижения скорости инициирования. Небольшая величина прививки на тефлон объясняется небольшой проницаемостью тефлона для мономеров, однако и в этом случае прививка «сухих» мономеров значительно выше. Есть основания полагать, что эта разница между «сухими» и «сырыми» мономерами будет еще более заметной, если значительно снизить мощность дозы.

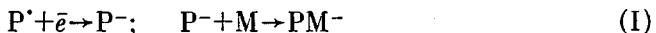
Сильное влияние следов воды на радиационную прививку АН и ВП указывает на протекание ее по анионному механизму, так как указанные мономеры по катионному механизму не полимеризуются [6]. Эффект уско-

рения особенно заметен в случае ВП. Визуально наблюдается значительное различие в скоростях радиационной полимеризации и прививки в случае ВП даже при сравнительно небольшом высушивании. Это, по всей вероятности, объясняется высоким значением константы свободно-анионного роста цепи в случае ВП (в литературе нет данных полимеризации ВП по радиационно-анионному механизму).

#### Прививка мономеров акрилонитрила и винилпиридина к ПЭНП и ПТФЭ

Полимер пленка	Мономер	Мощность дозы, рад/сек	Доза, рад	Прививка, %	$G(-m)$ , моль/100 эв
ПЭНП: неориентированный ориентированный неориентированный	АН: сырой сухой	1,2	21 500	5	$4 \cdot 10^4$
		1,2	21 500	15	$10^5$
	ВП: сырой сухой	0,12	44 000	7	$3 \cdot 10^4$
		0,12	44 000	33	$1,2 \cdot 10^5$
	ВП: сухой	0,12	10 000	5	$5 \cdot 10^4$
		1,2	78 000	52	$4 \cdot 10^4$
		0,12	10 000	47	$3 \cdot 10^5$
		1,2	78 000	162	$7 \cdot 10^4$
	ПТФЭ: сухой	0,12	10 000	0	—
		1,2	78 000	1,5	$0,8 \cdot 10^3$
		0,12	10 000	3	$10^4$
	1,2	78 000	2,5		$1,1 \cdot 10^3$

Есть основание полагать, что в осуществлении радиационно-анионной привитой полимеризации существенную роль играют сольватированные электроны. Эти электроны могут образовываться в данных мономерах из-за сравнительно высокой полярности последних. Механизм процессов прививки можно представить следующим образом:



( $\bar{e}$  — сольватированный электрон,  $P$  — полимер,  $M$  — мономер).

Согласно механизму I, инициирование прививки осуществляется карбанионом, образующимся при захвате электрона свободным радикалом матрицы [7]. По механизму II вначале образуется анион-радикал за счет захвата сольватированного электрона мономером. В случае АН захват сольватированного электрона мономером в водной среде с образованием отрицательного иона происходит с константой скорости  $6 \cdot 10^2$  л/моль·сек [8]. В литературе отсутствуют данные для ВП. Димерный радикал, реагируя с радикалом матрицы, дает карбанион, инициирующий рост цепи. Согласно механизму III, рост цепи происходит по анион-радикальному механизму. В настоящее время не представляется возможным сделать однозначный выбор между всеми тремя механизмами. По-видимому, в зависимости от природы полимера и условий опыта может преобладать тот или иной механизм.

Анализ ИК-спектров привитых сополимеров не выявил различий в ИК-спектрах полимеров, полученных в условиях радикального и ионного механизмов. Обычно ПАН, полученный анионной катализитической полимеризацией, содержит звенья  $-C=N-$ , и отсутствие их в случае анионно-радиационной полимеризации объясняется, по-видимому, течением процесса по свободно-анионному механизму. Полоса поглощения ПЭ, соответствующая кристаллическим областям ( $1894\text{ см}^{-1}$ ), практически не меняется при прививке, а полосы  $1080$  и  $1065\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\nu_{CC}$  в аморфных областях ПЭ, меняют свою интенсивность; это указывает на то, что ионная прививка, так же как и радикальная, происходит в аморфных областях ПЭ, а радиационная прививка, по-видимому, начина-

ется на границах аморфных и кристаллических областей в ПЭ, где выход инициирующих центров относительно высок и велика доступность мономера [9].

Таким образом, радиационная анионная привитая полимеризация открывает принципиальную возможность значительного повышения скорости и радиационно-химического выхода прививки. Одним из важных практических следствий этому является снижение дозы излучения, необходимого для получения заданного процента прививки, что имеет существенное значение при проведении прививки на вещества с малой радиационной стойкостью.

Институт физической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
26 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Jendrichowska-Bonatour, Europ. Polymer J., 6, 1491, 1970.
2. Л. П. Толстухова, Н. В. Брянцева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., B14, 567, 1972.
3. J. Shigeo, A. Satsuki, N. Keiho, J. Polymer Sci., B11, 81, 1973.
4. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., A14, 2091, 1972.
5. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., B15, 644, 1973.
6. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966, стр. 456, 543.
7. M. Shiro, J. Willard, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2184, 1968.
8. K. Chambers, E. Collinson, F. Dainton, W. Seddon, F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc., 63, 1699, 1967.
9. W. Kusumoto, T. Yamamoto, M. Takayanagi, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1173, 1971.

УДК 541.(64+15):542.952

#### ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАДИАЦИОННУЮ ИОННУЮЮ ПРИВИТУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

*В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова*

Значительное количество работ посвящено изучению влияния растворителей на радиационную привитую полимеризацию по радикальному механизму. Многочисленными исследованиями показано, что в этом случае большое значение для протекания прививки имеет степень набухания матрицы в растворителях.

Ранее было показано [1—4], что в условиях глубокой осушки мономеров можно осуществлять радиационную привитую полимеризацию по ионному механизму. Представляло интерес изучить влияние разных растворителей на этот процесс. В литературе, за исключением работы [5], практически полностью отсутствуют сведения по влиянию растворителей на радиационную свободно-ионную полимеризацию при комнатной температуре.

В настоящей работе изучено влияние шести растворителей: циклогексана, 1,2-дихлорэтана, хлористого метилена, нитробензола, тетрагидрофурана (ТГФ) и пиридина, различающихся своей полярностью и донорно-акцепторными свойствами на радиационную ионную прививку к полиэтилену (ПЭ) винил-*n*-бутилового эфира, полимеризующегося только по ионному механизму.

Радиационную прививку проводили прямым методом путем облучения пленок ПЭ, погруженных в раствор мономера, на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы 13,2 rad/сек. Во всех опытах использовали растворы с содержанием 0,3 мол. долей мономера. После опыта пленки вынимали, отмывали от гомополимера в аппарате Сокслета при 40° смесью бензол — метиловый спирт (1:1) в течение 10 час. и затем высушивали в вакууме. Более длительная отмывка не изменяла веса пленки. Далее рассчитывали процент прививки от веса исходной пленки и радиационно-химический выход  $G(-m)$ .