

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПАРОФАЗНОЙ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ
ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА
НА КРЕМНЕЗЁМАХ**

Н. И. Лицов, А. А. Качан

Образование химической связи между поверхностью твердого тела и полимером является весьма существенным для получения наполненных систем с оптимальными свойствами, новых типов ионообменников, комбинированных полупроводниковых систем и т. п. В последние годы широкое развитие получил радиационно-химический метод привитой полимеризации винильных мономеров на минеральных подложках из газовой фазы [1]. Значительный интерес представляет использование энергии УФ-света, так как в этом случае инициирование производится квантами меньшей энергии и благодаря избирательности поглощения света открываются новые возможности для исследования механизма и кинетики привитой полимеризации [2]. Между тем в литературе имеется весьма мало данных о газофазной фотохимической привитой полимеризации на минеральных окислах. В настоящей работе изучены кинетические закономерности привитой фотополимеризации акрилонитрила на аэросиле.

В качестве подложки был выбран аэросил 380, спрессованный под давлением 1 $\text{т}/\text{см}^2$ в таблетки 8·27 мм весом 30 мг . Кинетику сорбции и фотополимеризации акрилонитрила исследовали гравиметрическим методом. Перед опытом таблетки аэросила прокаливали на воздухе 2 часа при 600° С для удаления органических загрязнений. Дальнейшую обработку производили в сорбционной трубе в вакууме ($1 \cdot 10^{-4}$ тор) при 300° С. Инициирование привитой полимеризации осуществляли поверхностными радикалами, образующимися при фотовосстановлении хинонов, предварительно адсорбированных на очищенную поверхность аэросила [3]. Образцы освещали светом ($\lambda > 300 \text{ нм}$) ртутной лампы ПРК-2. Изменение интенсивности облучения достигалось при помощи откалиброванных сеток.

Опыты показали, что облучение длинноволновым УФ-светом аэросила с адсорбированным акрилонитрилом приводит к полимеризации мономера лишь в присутствии инициатора. Образование ПАН было подтверждено также ИК-спектроскопически. Кривая накопления полимера, непосредственно полученная в кинетических опытах, представлена на рис. 1, кривая 1. Из рисунка видно, что в отличие от газофазной радиационно-химической привитой полимеризации выход полимера при длительном облучении достигает максимального значения. При этом количество привитого ПАН оказывается равным количеству мономера, адсорбированного до начала облучения. Очевидно, полимеризация идет в сорбционном слое, непосредственно связанном с поверхностью окисла. Когда исходная поверхность оказывается покрыта полимером, привитая полимеризация прекращается. Данные по исследованию давления пара акрилонитрила на скорость полимеризации показывают, что действительно скорость реакции определяется концентрацией мономера не в паровой фазе, а в сорбционном слое (рис. 1, кривая 2). Видно, что уже при относительно небольших упругостях (60 тор) выход полимера достигает предельных значений.

Прямое доказательство сорбционного механизма было получено при изучении зависимости выхода ПАН от температуры при постоянной концентрации мономера в сорбционном слое. Как видно из рис. 2, в этих условиях при повышении температуры до 40° С выход ПАН увеличивается, что отвечает обычным закономерностям. То, что фотосенсибилизированная полимеризация акрилонитрила на аэросиле является привитой, подтверждается опытами по экстрагированию. Так, образцы с ПАН кипятили в ДМФ 5 час., остаток после экстрагирования высушивали до постоян-

ного веса, прокаливали и определяли количество привитого полимера. Оказалось, что вымывается не более 20% общего количества ПАН. Чтобы исключить возможность объяснения наличия неэкстрагированного ПАН за счет стерических затруднений удаления полимера из таблетки, был проведен следующий контрольный опыт. В вакууме производили сорбцию макромолекул ПАН из раствора в ДМФ на предварительно очищенный SiO_2 и после откачки растворителя прессовали таблетку. Последующее экстрагирование показало, что ПАН полностью вымывается из такого образца. Исследование зависимости скорости привитой полимеризации

от интенсивности облучения показало, что порядок реакции по интенсивности света в области температур 20–40° С равен 0,5. Такая зависи-

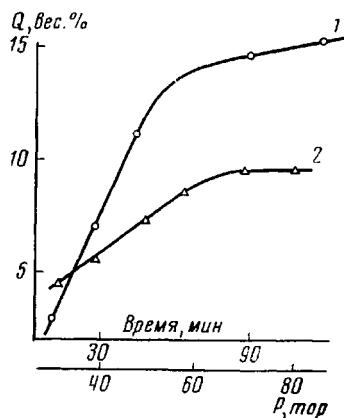


Рис. 1. Зависимость накопления Q привитого ПАН (80 тор) от времени (1) и упругости пары мономера P (облучение 45 мин.) (2) при 25°

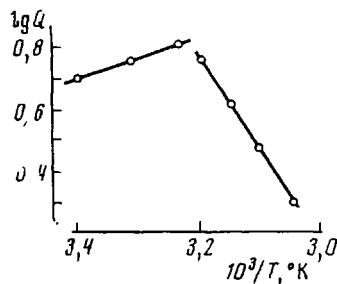


Рис. 2. Зависимость количества привитого ПАН от температуры при заданной величине адсорбции паров мономера (6,0 вес. %)

мость характерна для цепных процессов с бимолекулярным обрывом кинетических цепей и обычно является признаком радикального механизма реакции [4]. Полимеризация ингибируется кислородом. Общая энергия активации, определенная по наклону прямых (рис. 2), изменяется от 3,0 (в области 20–40° С) до –13,5 ккал/моль (> 40°). Наблюданное явление изменения значения и знака энергии активации при повышении температуры было отмечено в работах по фотохимической [5] и радиационно-химической [6] полимеризации некоторых мономеров в массе. Авторы дают самые различные объяснения этому факту. В нашем случае уменьшение скорости привитой полимеризации акрилонитрила при повышении температуры может быть в значительной степени обусловлено известной способностью хинонов ингибировать радикальную полимеризацию [4]. Кроме того, не исключена возможность обрыва кинетических цепей в результате их взаимодействия при повышенных температурах с OH-группами аэросила, как это предполагается в работе [1]. Было установлено, что эффект пост-полимеризации отсутствует.

В работе [3] показано, что хинон, адсорбированный на аэросиле, под действием УФ-света восстанавливается за счет фотопереноса H-атомов поверхностных гидроксильов SiO_2 . Можно полагать, что образующиеся при этом радикалы SiO^\cdot инициируют привитую полимеризацию. То, что на предварительно облученных образцах аэросила, содержащих инициатор, процесс не происходит, свидетельствует о том, что радикалы SiO^\cdot в условиях эксперимента быстро дезактивируются. Отсутствие пост-эффекта на облученном ионизирующими излучением аэросиле послужило основанием для предположения [1], что инициирование радиационно-химической привитой полимеризации производится другими радикалами, природа которых не установлена. Приведенные выше данные позволяют считать, что

и в радиационно-химическом процессе инициирование привитой полимеризации может происходить на радикалах SiO^\cdot в момент их образования.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
16 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
2. А. А. Качан, В. А. Шрубович, Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров, «Наукова думка», 1973.
3. Н. И. Лицов, Л. А. Негиевич, А. А. Качан, Ж. физ. химии, 49, 1160, 1975.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1971.
5. А. А. Качан, А. Я. Темкин, Высокомолек. соед., Б9, 70, 1967.
6. Л. А. Булыгина, Е. В. Волкова, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 122; А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, А. В. Фокин, П. В. Зимаков, там же, стр. 114.

УДК 541 (64 + 127 + 14)

КИНЕТИКА ФОТООКИСЛЕНИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРА

Е. М. Слободецкая, О. Н. Карпухин, В. В. Америк

Пространственно-затрудненные фенолы находят широкое применение в качестве термостабилизаторов [1], однако известно, что и сами фенолы, и продукты их превращения являются фотохимически активными веществами и сенсибилизируют превращения полимеров [2]. Поэтому при исследовании фотоокисления полимеров в присутствии фенолов надо учитывать не только ингибирующее действие антиоксиданта, но и его инициирующую способность. Надо учитывать, кроме того, инициирующую активность продуктов превращения ингибиторов. Так, например, в работе [3] показано, что образующийся при окислении ионола метиленхинон может дегидрировать декан, увеличивая при этом скорость инициирования.

В нашей работе [4] было изучено фотопревращение термостабилизатора метилокса (метиловый эфир β -(4-окси-3,5-ди-трет.бутилфенил)пропионовой кислоты) в ПП. Было показано, что при фотоокислении метилокса образуется два разных фотохимически активных продукта А и В. А поглощает свет в более длинноволновой части спектра, чем метилокс, и многие его характеристики (форма спектра поглощения, квантовый выход фоторазрушения) соответствуют 2,6-ди-трет.бутил-4-метилметиленхинону (МХ). Продукт А сенсибилизирует фоторазрушение метилокса. Под действием света продукты А и В разрушаются с разными квантовыми выходами, при больших дозах облучения оба продукта расходятся практически полностью, и образец «просветляется», переставая поглощать свет с $\lambda > 220 \text{ нм}$.

В настоящей работе рассматриваются особенности кинетики фотоокисления ПП, содержащего метилокс и возможные продукты его превращения. Показано, что после израсходования фенола концентрация гидроперекиси в ПП изменяется в соответствии с кинетической схемой фотоокисления чистого ПП [5], содержащего некоторую концентрацию гидроперекиси.

В работе использовали ориентированные прозрачные пленки толщиной 20 мкм из чистого изотактического ПП производства Московского нефтеперерабатывающего завода. Характеристики пленок и условия их приготовления описаны в работе [4]. В пленки ПП метилокс вводили в парах по методике [4]. Образцы облучали монохро-