

9. А. А. Попов, С. К. Раковский, Л. В. Рубан, Д. М. Шопов, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 982.
10. Л. Г. Галимова, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич., 1973 № 2, 307.
11. Л. В. Рубан, С. К. Раковский, А. А. Попов, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, № 9, 1950.

УДК 541(64+15):542.61

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАДИАЦИОННУЮ АНИОННУЮ ПРИВИВОЧНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ

Кабанов В. Я., Алиев Р. Э.

Значительное количество работ посвящено изучению влияния растворителей на радиационную прививочную полимеризацию по радикальному механизму и показано, что успешное проведение радиационной прививки в высокой степени зависит от правильного выбора растворителя.

Растворитель влияет на радиационную прививочную полимеризацию в большей степени, чем на гомополимеризацию. Это обусловлено тем, что в случае радиационной прививочной полимеризации кроме актов инициирования и передачи цепи важное значение имеет состояние матрицы, в которой происходит рост привитых цепей. В связи с этим существенное значение имеет набухаемость матрицы в растворителе, которая определяет концентрацию мономера в модифицируемом полимере и величину константы обрыва растущей привитой цепи. Растворители, изменяя вязкость матрицы, могут менять константу обрыва цепи на несколько порядков, существенно влияя тем самым на скорость прививочной полимеризации [1, 2].

В настоящее время практически отсутствуют данные о влиянии растворителей на радиационную анионную прививочную полимеризацию, хотя в целом ряде работ, например в [3, 4], показано их влияние на радиационную анионную полимеризацию.

Ранее [5] нами установлено, что радиационная ионная прививочная полимеризация винил-*n*-бутилового эфира к полиэтилену с достаточно высоким выходом происходит практически только в растворителях электроноакцепторного типа (например, в хлорированных углеводородах), что подтверждает катионный механизм прививки.

В работе [6] найдено, что радиационная ионная прививочная полимеризация 2-метил-5-винилпиридина (2М-5ВП) в тщательно осушенней системе протекает по смешанному (анионный + радикальный) механизму.

Целью настоящей работы было изучение влияния растворителей на этот процесс. Исследовано влияние шести растворителей: ТГФ, пиридина, гексаметилфосфортриамида (ГМФА), ДМСО, дихлорэтана и хлористого метиlena на радиационную прививку 2М-5ВП к полиэтилену низкой плотности (ПЭНП). Вышеуказанные растворители характеризуются различными значениями донорного (D_N), акцепторного (A_N) числа и диэлектрической постоянной ϵ [7, 8].

Прививку осуществляли при комнатной температуре на γ -источнике Co^{60} при мощности дозы 5 рад/сек путем облучения пленок ПЭНП толщиной 80 мкм, погруженных в раствор мономера. Ампулы с образцами перед облучением тщательно вакуумировали. Во всех опытах использовали растворы с содержанием 0,3 мол. долей мономера. Методики осушки и прививки мономеров подробно описаны в работах [9–11]. Осушку растворителей проводили аналогичным образом. Прививку 2М-5ВП, очищенного обычным путем, и прививку тщательно осуженного мономера исследовали в строго идентичных условиях. Процент прививки α рассчитывали по уравнению

нию

$$\alpha = \frac{P - P_0}{P_0} \cdot 100,$$

где P_0 и P – вес исходной и привитой пленок соответственно. Погрешность определения α составляла $\pm 0,5\text{--}1,0$.

2М-5ВП в обычных условиях прививается по радикальному механизму, а в тщательно осущеной системе – по смешанному, т. е. $\alpha_{\text{смеш}} = \alpha_{\text{рад}} + \alpha_{\text{анион}}$. Отсюда можно определить долю вклада анионного механизма β в процесс прививочной полимеризации

$$\beta = \frac{\alpha_{\text{анион}}}{\alpha_{\text{рад}} + \alpha_{\text{анион}}}$$

Результаты эксперимента представлены в таблице и на рис. 1.

Из таблицы и рис. 1 видно, что доля вклада анионного механизма растет с увеличением DN и с уменьшением AN , и в случае хлорсодержащих растворителей увеличения прививки практически нет; в то же время отсутствует какая-либо корреляция между β и ε . Следует отметить, что на рис. 1 точка, соответствующая ДМСО, выпадает из кривой зависимости β от DN , что скорее всего обусловлено высоким значением AN для ДМСО. В настоящее время не представляется возможным оценить зависимость доли анионного механизма процесса прививки от параметра, который учитывал бы одновременно как донорное, так и акцепторное число растворителя.

Вышеуказанные данные подтверждают анионный механизм радиационной прививки 2М-5ВП в тщательно осущеной системе.

В настоящей работе исследована кинетика радиационной прививки 2М-5ВП в ТГФ, пиридине и ГМФА при различных концентрациях мономера в каждом из этих растворителей.

Кинетику прививки изучали как для исходного (радикальный процесс), так и для тщательно осущенного (смешанный процесс) мономеров в строго идентичных условиях. Поскольку скорость прививки в случае смешанного процесса равна сумме скоростей радикального и анионного процессов, для получения кинетических кривых чисто анионного процесса производили вычитание кинетических кривых радикального процесса из кинетических кривых смешанного процесса.

На рис. 2 представлены кинетические кривые радикального и анионного процессов прививки 2М-5ВП на ПЭ. Отчетливо видно значительно большее влияние растворителя на прививку для анионного процесса по сравнению с радикальным и совершенно очевидна корреляция между начальными скоростями анионной прививки и донорными числами растворителей (рис. 2, б и таблица).

Показатели n зависимости начальной скорости прививки от концентрации мономера для ТГФ и пиридина (рис. 3, а, б) в случае радикального процесса близки к 1,5, а для анионного процесса – к 2. Порядок реакции по мономеру, равный 2, указывает на то, что инициирование прививочной полимеризации в данном случае осуществляется анион-радикалами, образованными путем захвата сольватированного электрона молекулой мономера. Кинетическая схема радиационной прививочной полимеризации и механизм ее инициирования рассмотрены нами в работе [6]. В случае

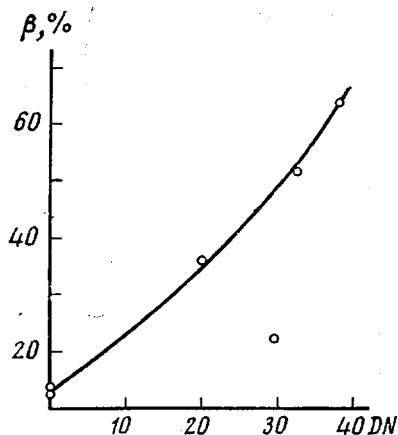


Рис. 1. Зависимость доли вклада анионного механизма от донорного числа растворителя

корреляция между начальными скоростями анионной прививки и донорными числами растворителей (рис. 2, б и таблица).

Показатели n зависимости начальной скорости прививки от концентрации мономера для ТГФ и пиридина (рис. 3, а, б) в случае радикального процесса близки к 1,5, а для анионного процесса – к 2. Порядок реакции по мономеру, равный 2, указывает на то, что инициирование прививочной полимеризации в данном случае осуществляется анион-радикалами, образованными путем захвата сольватированного электрона молекулой мономера. Кинетическая схема радиационной прививочной полимеризации и механизм ее инициирования рассмотрены нами в работе [6]. В случае

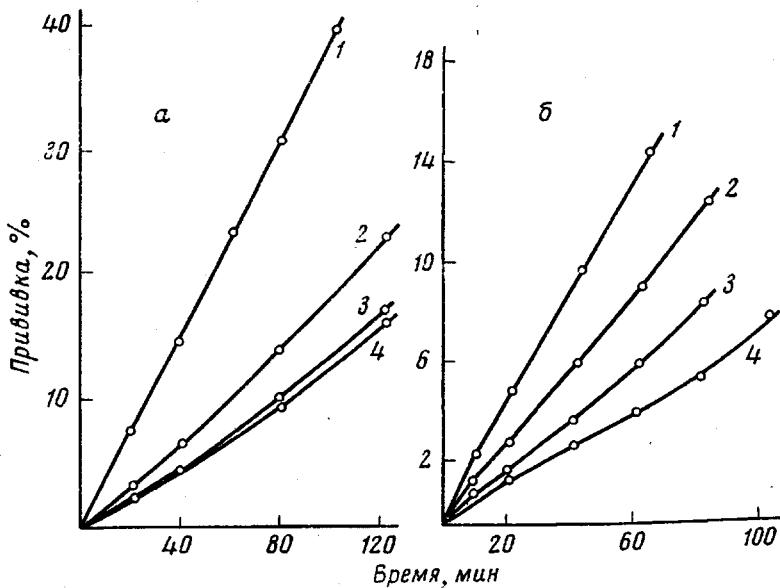


Рис. 2. Кинетические кривые прививки 2М-5ВП к ПЭ по радикальному (а) и анионному (б) механизмам:

1 — чистый мономер; 2—4 — раствор мономера в ГМФА, пиридине и ТГФ соответственно (растворителя — 50 об. %)

ГМФА не наблюдается линейной зависимости между $\lg v$ и $\lg [M]$ (рис. 3, в). Это означает изменение кинетических констант с ростом концентрации мономера. В настоящее время невозможно дать однозначное объяснение этому эффекту. По всей вероятности, в данном случае изменяются донорно-акцепторные и диэлектрические свойства среды, в которой проходит процесс радиационной прививки.

Наличие четкой корреляции между DN растворителей и скоростью радиационной прививки можно объяснить как повышением скорости инициирования, так и понижением скорости обрыва растущих цепей за счет

Радиационная прививка 2М-5ВП к ПЭНП в различных растворителях (доза 27 000 рад)

Растворитель	DN	AN	ϵ	$\alpha_{\text{рад}}$	$\alpha_{\text{смеш}}$	$\beta, \%$
Чистый 2М-5ВП	—	—	—	30,0	55,0	44,3
ТГФ	20,0	8,0	7,6	10,0	16,0	37,5
ДМСО	29,8	19,3	46,7	13,7	17,6	22,1
Пиридин	33,1	14,2	12,3	8,6	17,8	51,7
ГМФА	38,8	10,6	29,6	5,1	14,2	64,0
Дихлорэтан	—	—	10,1	3,5	4,1	14,0
Хлористый метилен	—	20,4	8,9	3,3	3,8	13,0

сольватации противоионов. В первом случае β должна зависеть от радиационно-химического выхода сольватированных электронов для данных растворителей. Для ГМФА $G_{e^-}=1,2$ [12], и высокий выход сольватированных электронов способствует повышению скорости инициирования. В то же время в случае пиридина $G_{e^-}=0,2$ [13], т. е. выход сравнительно мал, но тем не менее здесь наблюдается более высокая скорость анионной прививки по сравнению с ТГФ, где $G_{e^-} \sim 0,8$ [14]. Эти факты указывают на то, что невозможно объяснить повышение скорости радиационной анионной прививочной полимеризации с повышением DN только скоростью иници-

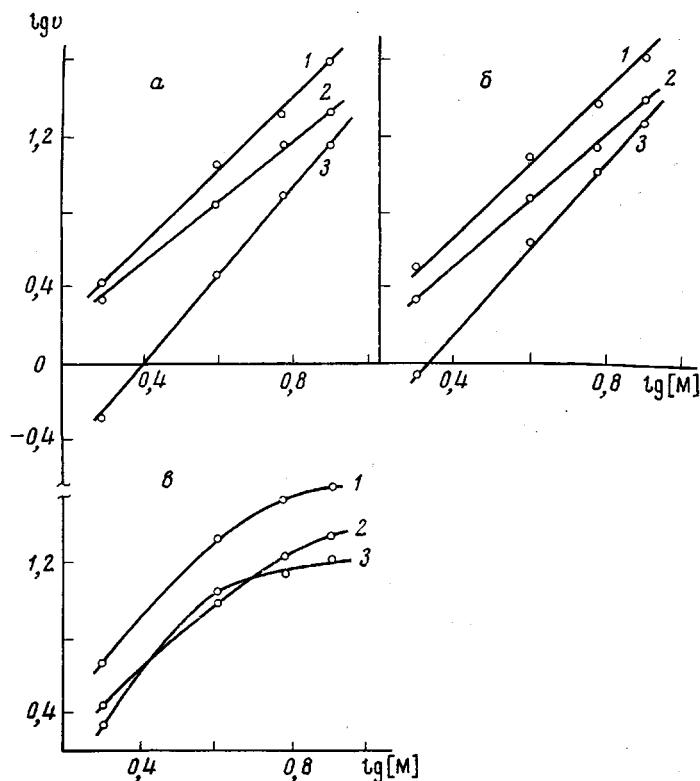


Рис. 3. Зависимость скорости прививки (%/час) 2М-5ВП к ПЭ от концентрации мономера (моль/л) в ТГФ (а), в пиридине (б) и в ГМФА (в) по смешанному (1), радикальному (2) и анионному механизму (3); $n=1,90$ (1), 1,55 (2) и 2,25 (3) (а); 2,0 (1), 1,7 (2) и 2,2 (3) (б)

рования. Существенную роль играет способность растворителей к сольватации противоионов, обрывающих растущие цепи. Сольватация противоионов будет наиболее высокой для растворителей с наибольшими донорными числами, в нашем случае для ГМФА и пиридина [15].

Таким образом, скорость радиационной анионной прививки в различных растворителях коррелирует со степенью донорности этих растворителей. Полученные результаты позволяют правильно подбирать растворители для осуществления модификации полимеров методом радиационной ионной прививочной полимеризации.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Kamel, S. Machi, J. Silverman, *J. Polymer Sci.*, **10**, A-1, 1019, 1972.
2. S. Machi, I. Kamel, J. Silverman, *J. Polymer Sci.*, **8**, A-1, 3329, 1970.
3. Y. Tsuda, *J. Polymer Sci.*, **54**, 193, 1961.
4. Л. П. Межирова, З. С. Смугасевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **5**, 473, 1963.
5. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., **B17**, 31, 1975.
6. В. Я. Кабанов, Р. Э. Алиев, В. И. Спицын, Докл. АН СССР, **235**, 384, 1977.
7. U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.*, **106**, 1235, 1975.
8. V. Gutmann, *Electrochim. acta*, **21**, 661, 1976.
9. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, В. И. Спицын, Докл. АН СССР, **211**, 889, 1973.
10. В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., **B15**, 644, 1973.
11. В. Я. Кабанов, Р. Э. Алиев, Высокомолек. соед., **B17**, 29, 1975.
12. Е. И. Малофеев, А. В. Ванников, Химия высоких энергий, **5**, 371, 1971.
13. С. В. Затонский, В. Е. Рисковец, В. В. Сараева, *Вестник МГУ, Химия*, **15**, 70, 1974.
14. J. P. Keene, T. J. Kett, G. A. Salmon, *Proc. Roy. Soc.*, **287A**, 494, 1965.
15. Х. Райхардт, Растворители в органической химии, «Химия», 1973.