

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 5

1979

УДК 541(64+15+128).

РАДИАЦИОННАЯ ГАЗОФАЗНАЯ ПРИВИВКА КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Крицкая Д. А., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н.,
Дьячковский Ф. С.*

Изучены кинетические особенности прививочной полимеризации мономеров аллильного (аллиловый спирт, аллил-, диаллиламины и сульфиды) и винильного (акриловая и метакриловая кислоты, их метиловые эфиры, метиленвинилкетон, 2- и 4-винилпиридины, акрилонитрил) типа на полимеры-порошки: ПЭ, ПП, СЭП, ПС с целью получения функционального покрова. Радиационно-химический выход прививки аллильных мономеров не меняется вплоть до 1–2 вес.% (10–20 молекул/100 эВ поглощенной энергии) и не зависит от мощности дозы при изменении ее от 0,6 Мрад/час до 6,5 Мрад/мин. Последнее свидетельствует об отсутствии квадратичного обрыва цепей. С использованием радиоактивных изотопов ^{14}C в метилметакрилате и ^3H в аллиловом спирте показано, что доля гомополимеров в условиях газофазной прививки не превышает 10 вес.%. Рассматриваются также некоторые реакции, приводящие к образованию полифункционального покрова на поверхности привитых полимеров.

В последние годы получило развитие новое направление в катализе комплексами переходных металлов — их закрепление на поверхности носителей [1–5]. Интерес к этой проблеме в теоретическом аспекте связан с теми особенностями (в сравнении с аналогичными гомогенными катализаторами), которые вносит закрепление активного центра — по существу создание нового лигандного окружения. В практическом отношении такой подход приводит к созданию новых катализитических систем и к совершенствованию технологических процессов, в частности полимеризации. При этом макромолекулярные носители в отличие от неорганических обладают целым рядом специфических особенностей: широким набором функциональных групп, позволяющих закреплять самые различные катализитические центры, контролируемой растворимостью в реакционной среде, широким диапазоном удельной поверхности и размеров пор и т. д. Носители такого рода могут оказывать определенное влияние на активность катализатора и на свойства получаемых продуктов.

При конструировании полимерных носителей представляется весьма желательным локализация определенных функциональных групп на развитой поверхности полимерной подложки. Весьма удобным для этих целей представляется метод радиационной газофазной прививочной полимеризации, детально исследованный в работах Цетлина и сотр. [6–9]. Существо метода заключается в облучении гамма-, рентгеновскими лучами или ускоренными электронами полимера-подложки, контактирующего с газообразным мономером. Под действием излучения на поверхности полимера-подложки образуются активные центры (свободные радикалы, ионы), на которых протекает прививочная полимеризация газообразного мономера. Особенностью такого процесса является то, что в результате практически не образуется гомополимер, и весь вновь образованный полимерный слой хи-

мически связан с исходной подложкой. Несомненными достоинствами этого метода является возможность использования в качестве полимерных подложек практически любых полимеров, а также широкая вариация прививаемых мономеров, содержащих необходимые функциональные группы. Кроме того, в отличие от применяемых методов прививочной полимеризации с целью модификации структуры и свойств исходных полимеров [10] для создания макромолекулярных носителей необходима прививка сравнительно небольших количеств мономера (образование одного монослоя вещества с $M=100$ на полимерной подложке с удельной поверхностью $10 \text{ м}^2/\text{г}$ эквивалентно прививке 1,5 вес. %). Наконец, необходимость осуществления прививочной полимеризации лишь на поверхности носителя в принципе дает возможность использовать для ее инициирования не только глубоко проникающее излучение, но и плазму тлеющего разряда, что значительно расширяет практические возможности метода.

В задачу настоящего исследования входило изучение особенностей прививочной полимеризации ряда мономеров с функциональными группами, способными к химической фиксации компонентов комплексных катализических систем.

Мономеры — аллиловый спирт (АС), аллил- и диаллиламины и сульфиды, акриловая (АК) и метакриловая (МАК) кислоты, метиловые эфиры АК и МАК, метилвинилкетон, 2- и 4-винилпиридины, акрилонитрил — очищали и высушивали обычными методами и перед использованием перегоняли в вакууме; константы соответствовали литературным. В качестве полимера-подложки использовали полиэтилен-порошок высокой плотности с удельной поверхностью $S_{уд}$, измеренной по низкотемпературной адсорбции азота, равной $2-4 \text{ м}^2/\text{г}$ и мелкодисперсный полиэтилен высокой плотности, полученный на гомогенных катализаторах, с $S_{уд}=10-13 \text{ м}^2/\text{г}$. Применили также сополимер этилена с пропиленом (СЭП), содержащий 5 мол. % пропилена и полистирол (ПС), полученный радикальной полимеризацией ($S_{уд}=130 \text{ м}^2/\text{г}$).

Прививочную полимеризацию инициировали γ -облучением изотопа ^{60}Co ($I=40-550 \text{ рад}/\text{сек}$), ускоренными электронами с энергией 3,5 МэВ ($I=0,1-10 \text{ Мрад}/\text{мин}$) (измерение дозы в этом случае проводили как по плотности тока в пучке, так и по выделению H_2 в облученном ПЭ), а также плазмой газового разряда.

Прививку мономеров, инициируемую γ -излучением, проводили в вакуумированных и запаянных стеклянных ампулах с сообщающимися камерами (камера-питатель и камера-реакционный сосуд) с раздельным терmostатированием. Для предотвращения гомополимеризации мономера в камере-питателе применялась ее радиационная защита и, как правило, в мономер вводили ингибитор. Концентрацию прививаемого мономера в реакционном сосуде (в котором помещалось 3–100 г полимера-подложки) задавали разницей температуры в камерах. В камере-реакционном сосуде поддерживалась температура на 20–60° выше, чем в камере-питателе. Это предотвращало капиллярную конденсацию паров прививаемого мономера и его растворение в полимере-подложке, что в свою очередь исключало возможность гомополимеризации и обеспечивало прививку лишь к поверхности полимера-подложки. При инициировании прививочной полимеризации ускоренными электронами использовали как стеклянные, так и алюминиевые ампулы (с окном из тонкой алюминиевой фольги), которые располагались непосредственно на пути рассеянного пучка электронов. Разогрев полимера-подложки при этом не превышал 10°.

В опытах с использованием плазмы газового разряда полимер-порошок, помещенный в стеклянный реакционный сосуд, имеющий форму полой гантели, многократно пересыпали через область разряда. Давление газа в разряде составляло 1–10 тор, средняя мощность не превышала 0,1 Вт/см², время обработки плазмой 10–30 мин.

Определение количества адсорбированного мономера и привитого полимера проводили в зависимости от способа инициирования, температуры, упругости пара, величины адсорбции и прививки несколькими методами: прямым взвешиванием полученного продукта или расходуемого мономера, измерением десорбции непрореагированного мономера в градуированный объем, калориметрией расхода мономера, химическими способами определения функциональных групп (OH, NH₂, S, N₂, C=O, COOH), ИК-спектроскопией, введением радиоактивной метки. Точность определения различными методами составляла ±(5–20) %. Меченный по тритию в гидроксильной группе аллиловый спирт получали, действуя на аллилат натрия меченой водой ($A_{уд}=1,39 \cdot 10^8 \text{ имп}/\text{мин} \cdot \text{мл}$), а меченный по ^{14}C в метоксигруппе метилметакрилат — проводя этерификацию МАК $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$. Радиоактивность измеряли с помощью сцинцилляционного спектрометра SL-300.

Прививочная полимеризация мономеров аллильного типа. Макромолекулярные носители с гидроксильным, амино- и сульфогидрильным покровом

могут быть получены прививкой к полимерам-порошкам мономеров аллильного типа: аллилового спирта (АС), аллиламина (АА) и диаллиламина (ДАА), аллилсульфида.

Кривые накопления привитых полиаллилового спирта (ПАС) и полиаллиламина (ПАА) с дозой облучения в серии последовательных опытов на одной и той же подложке (ПЭ) представлены на рис. 1. Вплоть до 1–2 вес. % ПАС и ПАА радиационный выход прививки G не меняется и составляет соответственно ~ 20 и 10 молекул/100 эВ поглощенной энергии. Интересно отметить также, что $G_{\text{ПАС}}$ заметно не меняется и при значительном изменении $S_{\text{уд}}$ (от 2 до $13 \text{ м}^2/\text{г}$).

На рис. 2 представлена зависимость выхода привитого ПАС от дозы облучения при различных мощностях дозы. Как следует из этих данных, $G_{\text{ПАС}}$ не зависит от мощности дозы при изменении ее от 0,25 до $6,5 \text{ Мрад/мин}$ и равен 20 молекул/100 эВ. Это явление, как показано в ряде

Таблица 1

Определение доли гомополимеров, образующихся при прививке *
к полиэтилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}^3\text{H}$ или $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^{14}\text{CH}_3$

Продукт	$A_{\text{уд}} \cdot 10^{-6}$ имп/мин·г	Степень прививки, вес. %		
		по взвешиванию	по анализу функциональных групп ***	по определению радиоактивности
Аллиловый спирт ($-\text{O}^3\text{H}$) ПЭ – пр-ПАС (O^3H) до экстракции **	52,0 0,93	1,8	1,53	1,90
ПЭ – пр-ПАС (O^3H) после экстракции	0,82	1,6	1,36	1,64
MMA (^{14}C) ПЭ – пр-ПММА (^{14}C) до экстракции	17,5 2,2	— 13,0	— —	— 12,5
ПЭ – пр-ПММА (^{14}C) после экстракции	2,0	12,0	—	11,1

* Условия прививки: инициирование γ -излучением Co^{60} ; для прививки аллилового спирта: $I=0,5 \text{ Мрад/час}$, доза — 10 Мрад , 20° ; для прививки MMA: $I=0,2 \text{ Мрад/час}$, доза — 1 Мрад , 50° .

** Экстракция бензолом в аппарате Сокслета в течение 24 час.

*** По методу Берлея.

работ [11–13], характерно и для радиационной гомополимеризации мономеров аллильного ряда в жидком состоянии. Независимость G в широком диапазоне мощностей доз ($0,6 \text{ Мрад/час}$ — $6,5 \text{ Мрад/мин}$) свидетельствует о том, что в системе отсутствует квадратичный обрыв цепей, а это предоставляет широкие возможности эффективного использования для прививки аллильных мономеров самых различных источников ионизирующих излучений.

В процессе газофазной радиационной прививки энергия ионизирующего излучения поглощается практически лишь подложкой, в связи с чем, как уже отмечалось, доля гомополимера невелика и составляет обычно несколько процентов от привитого. Проведение прививки АС, меченного тритием в гидроксильной группе, позволило получить меченный ПЭ – пр-ПАС, анализ которого до и после экстракции кипящим бензолом дал возможность количественно определить конкурирующее протекание гомополимеризации АС в условиях эксперимента.

Как видно из табл. 1, доля гомополимеров АС в условиях радиационной газофазной прививочной полимеризации не превышает 10% от общего количества привитого ПАС. Следует отметить, что такой метод экстракции может дать несколько завышенные результаты, так как при этом может происходить частичная экстракция фракции низкомолекулярного ПЭ с при-

витым ПАС. Для сравнения в табл. 1 приведены аналогичные данные по оценке доли гомополимера в процессе прививки метилметакрилата (ММА) меченного по ^{14}C в метоксигруппе. Как видно, и в этом случае доля гомополимера менее 10 вес. %.

В ИК-спектре привитых полимеров наряду с основными полосами, принадлежащими полиэтилену, появляются дополнительные полосы поглоще-

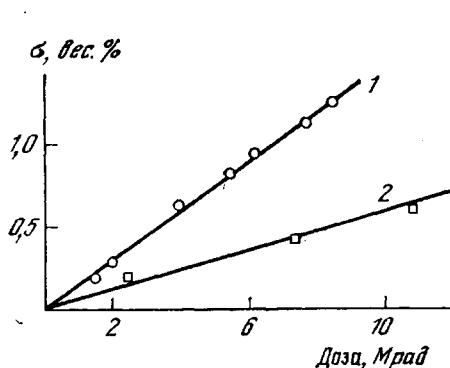


Рис. 1

Рис. 1. Накопление привитых ПАС (1) и ПАА (2) в зависимости от дозы облучения: (20° , $I=0,6 \text{ Мрад/час}$)

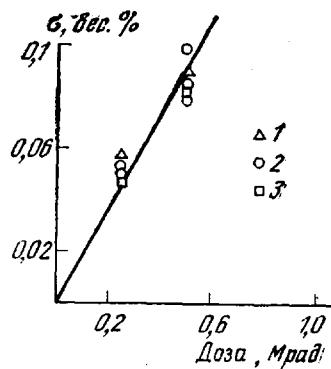


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость накопления привитого ПАС от дозы облучения при мощности дозы 0,25 (1), 1,3 (2) и 6,5 (3) Мрад/мин и температуре 20°

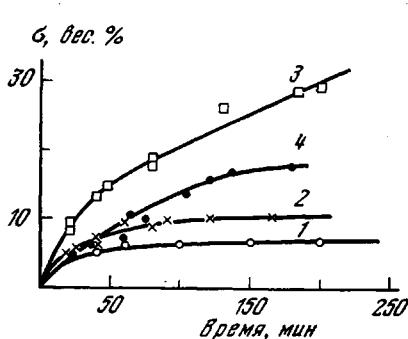


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика плазмоиницированной постпрививки ПАК (1, 2, 3) и ПМАК (4) при 22 (1, 4), 35 (2) и 50° (3); $r_{\text{не}}=7 \text{ тор.}$, время обработки плазмой 10 мин.

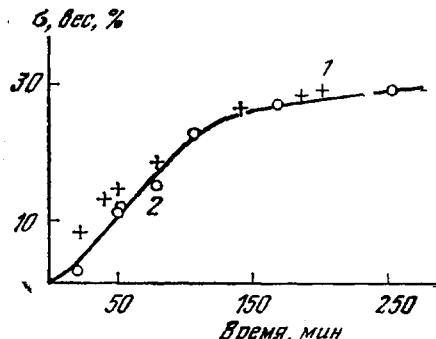


Рис. 4

Рис. 4. Сопоставление кинетики плазмоиницируемой (1) (время обработки плазмой 10 мин., $r_{\text{не}}=7 \text{ тор.}$) и γ -постполимеризации (2) АК на ПЭ (доза 4 Мрад); 50°

ния привитых фрагментов. Так, у ПЭ — пр-ПАС имеется дополнительная широкая полоса средней интенсивности с максимумом 3400 см^{-1} (валентные колебания гидроксильной группы). Диффузный характер ее может свидетельствовать об ассоциативном взаимодействии гидроксильных групп. В ИК-спектре ПЭ — пр-ПАА такими дополнительными полосами являются: широкая с максимумом 3380 см^{-1} (валентные колебания ассоциированной NH_2 -группы) и 1070 см^{-1} (деформационные колебания N—H). Прививка ДАА наряду с образованием линейных привитых фрагментов, по-видимому, сопровождается частичной циклизацией (о чем свидетельствует дефицит по двойным связям в привитых фрагментах). Характерными полосами поглощения ПЭ — пр-ПДАА являются: 3380 (валентные колебания ассоциированной группы N—H), 1612 (деформационные колебания N—H), 914 , 1640 см^{-1} (концевые винильные связи).

Из других аллильных мономеров, пригодных для создания макромолекулярных носителей рассматриваемого типа, были выбраны аллил- и диаллилсульфиды. Основные кинетические закономерности их прививочной полимеризации подобны соответствующим закономерностям для АС и АА (табл. 2). Следует только отметить, что все операции с носителями такого рода должны проводиться в инертной атмосфере, так как сульфидрильные группы легко окисляются «спонтанно» кислородом воздуха (автоокисление) с образованием меж- и внутримолекулярных сульфидных связей.

Прививочная полимеризация АК и МАК. Радиационная прививка АК и МАК к полиэтилену изучена сравнительно подробно. В плане рас-

Таблица 2

Характеристика прививочной полимеризации некоторых мономеров

Полимер-подложка	Мономер	T, °C		I, рад/ сек	Доза, Мрад	Степень прививки, %	G, молекул/ 100 эВ
		под- ложка	мо- номер				
ПЭ	CH ₂ =CHCH ₂ SH	40	20	80	2,4	0,4	23
	(CH ₂ =CH-CH ₂) ₂ S	--	--	220	10,0	1,2	11
	»	--	--	300	13,0	1,4	9
	CH ₂ =CHCOCH ₃	--	--	42	1,5	4,2	400
	»	--	--	63	1,0	3,6	510
СЭП	CH ₂ =CHCOOCH ₃	--	--	220	6,0	12,5	200
	CH ₂ =CHCOOCH ₃	--	--	--	6,0	5,0	100
ПП	»	--	--	--	5,0	5,0	115
ПС	»	--	--	--	4,0	1,3	35
ПЭ	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	50	20	60	1,0	13,0	1300
	CH ₂ =CHC≡N	--	--	300	5,5	10,0	350
ПП	»	--	--	40	0,9	3,4	710
ПЭ	CH ₂ =CH(C ₅ H ₄ N)	70	50	80	5,0	20,0	310
СЭП	CH ₂ =CH(2-C ₅ H ₄ N)	--	--	220	40,0	1,2	2
ПЭ	CH ₂ =CH(4-C ₅ H ₄ N)	--	--	80	5,0	2,0	30
ПП	»	--	--	--	5,0	1,8	28
ПЭ	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₂ (OH)	--	--	--	1,0	5,0	380

сматриваемой проблемой эти мономеры представляют интерес по следующим причинам: инициирование различными источниками ионизирующих излучений, высокий радиационный выход прививочной полимеризации, возможность прививки методами, основанными на эффекте последействия, специфический характер карбоксильной группы, включающей два реакционноспособных центра. Как наиболее интересную особенность прививочной полимеризации этих мономеров из жидкой фазы на ПЭ некоторые исследователи отмечают [14] резкое увеличение (на несколько порядков) радиационного выхода спивок в ПЭ — пр-ПАК и ПЭ — пр-ПМАК.

На рис. 3 приведены зависимости выхода привитых ПАК и ПМАК от времени выдерживания ПЭ, обработанного плазмой гелиевого разряда в течение 10 мин, в парах мономера при разных температурах. Как видно, скорость плазмоинициированной постполимеризации довольно быстро спадает до незначительной, так что основная масса привитой ПАК образуется в течение 20—40 мин. Начальная скорость при этом заметно растет при повышении температуры процесса. Было показано, что на выход полимера в постполимеризации влияют время обработки плазмой, ее мощность, давление гелия в разряде.

На рис. 4 данные по плазмоинициированной постпрививке АК на ПЭ сопоставлены с данными по γ -постпрививке ее на ПЭ. Из сопоставления видно, что действие плазмы на ПЭ в течение 10 мин и γ -облучения дозой 4 Мрад по способности инициировать прививочную постполимеризацию АК весьма близки. В связи со сложностью спектра радиационного действия

плазмы на ПЭ более глубокое сопоставление механизмов инициирования не представляется возможным.

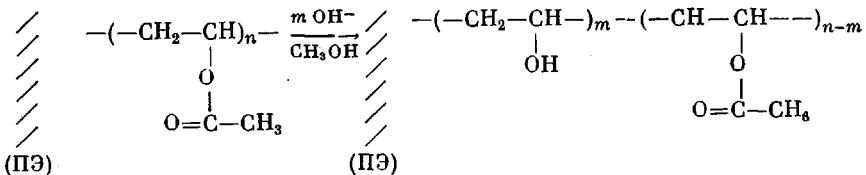
Как известно из литературных данных [9], прививочная полимеризация АК на вытянутых ПЭ-пленках сопровождается образованием стереорегулярных структур в привитых фрагментах. По мере увеличения толщины привитого слоя упорядоченность в изотактической структуре ПАК заметно ухудшается. Проведенное нами изучение ИК-спектров образцов ПЭ (порошок) — пр-ПАК (γ - и плазмоиницирование) показало, что даже при небольших (1–2 вес. %) степенях прививки не наблюдается образования стереорегулярных структур в привитой ПАК.

Прививочная полимеризация винильных мономеров на ПЭ, ПП, ПС, СЭП. В табл. 2 приведены данные по газофазной радиационной прививке на порошки ПЭ, ПП, СЭП и ПС ряда мономеров с функциональными группами, позволяющими закреплять различные катализитические центры. Как видно, G изменяется в широких пределах (от единиц до нескольких сотен молекул на 100 эВ), степень прививки — от 0,5 до $20 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Таким образом, метод газофазной прививочной полимеризации позволяет синтезировать макромолекулярные носители с функциональным «протонолитическим» покровом ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$ и другие группы), а также полимерные носители, содержащие функциональные группы или атомы с неподеленной парой электронов ($>\text{C}=\text{O}$, $\geqslant\text{N}$, $>\text{S}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и т. п.).

Макромолекулярные носители с полифункциональным покровом. В тех случаях, когда в процессе прививочной полимеризации не удается получить функциональный покров нужного состава (из-за низкой упругости паров прививаемого мономера, трудностей синтеза, из-за воздействия функциональной группы на кратную углерод-углеродную связь и т. п.), могут быть применены методы полимераналогичных превращений в привитых фрагментах.

Как известно, функциональные группы полимеров обладают целым рядом специфических особенностей в реакциях химических превращений [15]. Полимераналогичные превращения в привитых фрагментах осложняются еще и тем, что из-за ограничений в растворимости полимера-подложки, а также для сохранения функционального покрова эти реакции протекают, как правило, в суспензии полимера. С другой стороны, локализация функциональных групп лишь на поверхности полимера-подложки в значительной степени облегчает протекание таких реакций и повышает степень превращения функциональных групп. Так, ПЭ — пр-поливинилацетат в сравнительно мягких условиях (метиловый спирт, 20–60°, время реакции 0,5–5 час., добавка метилата натрия) омыляется до фрагментов поливинилового спирта



При варировании условий гидролиза можно достичь отношения $m/n = 0,95$. При этом в ИК-спектре продукта практически исчезают полосы валентных колебаний эфирной С—О—С (1030 и 1250 см^{-1}) и карбонильной (1745 см^{-1}) групп (последняя становится малоинтенсивной); появляется широкая полоса средней интенсивности с максимумом при 3460 см^{-1} (валентные колебания ассоциированной ОН-группы). Полимеры с гидроксильным покровом могут быть также легко получены восстановлением кето-фрагментов, например в случае ПЭ — пр-полиметилвинилкетона. Проведение реакции в инертной атмосфере в циклогексане при 70° и интенсивном перемешивании с избытком эфирной суспензии LiAlH_4 позво-

ляет достичь $m/n=0,90$. Восстановление привитых нитрильных фрагментов (ПЭ — пр-полиакрилонитрил, ПП — пр-полиакрилонитрил и др.) приводит к получению полимерных носителей с первичными и вторичными аминогруппами, однако степень превращения нитрильных групп при этом низка. Регулируя условия проведения реакций, можно получать полимерные носители с бифункциональным и полифункциональным покровами, что часто необходимо в полифункциональном катализе.

Из других интересных вариантов такого типа следует отметить возможность получения бифункционального покрова (привитой сополимер акрилгидроксамовой кислоты с ММА) под действием гидроксилаамина на ПЭ — пр-ПММА. Реакция протекает с хорошими выходами в таких же условиях, как и в случае гомополимера ПММА [16].

Как будет показано в последующих публикациях, получаемые полимерные носители сmono- и полифункциональным покровами предоставляют широкие возможности для иммобилизации (закрепления) комплексных катализаторов.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Manassen, Platinum Metals Rev., 15, 142, 1971.
2. N. Kohler, F. Dawans, Rev. Inst. france petrole, 27, 105, 1972.
3. D. Commereuc, G. Martino, Rev. Inst. france petrole, 30, 89, 1975.
4. Z. M. Michalska, D. E. Webster, Platinum Metals. Rev., 18, 65, 1972.
5. А. Д. Помогайло, А. П. Лисицкая, Н. С. Горькова, Ф. С. Дьячковский, Докл. АН СССР, 219, 1375, 1974.
6. Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., A9, 1627, 1967.
7. Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., A10, 2611, 1968.
8. А. В. Власов, Л. И. Малахова, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Высокомолек. соед., B11, 557, 1969.
9. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
10. Г. Беттгер, Д. У. Трэгер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970.
11. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Нефтехимия, 3, 683, 1963.
12. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Кинетика и катализ, 6, 797, 1965; 7, 27, 214, 1966.
13. С. А. Долматов, Л. С. Полак, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 82.
14. D. Campbell, A. Charlesby, Europ. Polymer J., 9, 301, 1973.
15. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967.
16. W. Kern, R. C. Schulz, Angew Chemie, 69, 153, 1957.

RADIATION GASEOUS PHASE GRAFTING AS A METHOD FOR THE PRODUCTION OF MACROMOLECULAR CARRIERS FOR COMPLEX CATALYSTS

Kritskaya D. A., Pomogailo A. D., Ponomarev A. N., Dyachkovskii F. S

Summary

The kinetic features of the graft polymerization of monomers of allyl (allyl alcohol, allyl and diallyl amines, sulfides) and vinyl (acrylic and methacrylic acids, their methyl ethers, methylvinylketone, 2- and 4-vinylpyridine, acrylonitrile) on powder polymers: PE, PP, CEP, PS with the purpose of obtaining functional covering. Radiative chemical yield does not change up to 1–2 weight % of the grafting of allyl monomers and consists of 10–20 molecules/100 eV of the absorbed energy and is independent of a dose power when varying it from 0.25 to 6.5 Mrad/min. The latter testifies the absence of the square break of chains. By using radioactive ^{14}C isotopes in methyl methacrylate and ^3H in allyl ether it has been shown that the part of homopolymers under the grafting conditions does not exceed 10 weight %. Reactions are considered that lead to the formation of polyfunctional covering at the surface of polymers.