

УДК 541(64+15):547.36

**РАДИАЦИОННАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КАТИОННАЯ
ПРИВИВЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛ-*n*-БУТИЛОВОГО
ЭФИРА НА ПОЛИВИНИЛХЛОРИД В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ**

Кудрявцев Вал. Н., Кабанов В. Я.

Исследована гравиметрическим методом радиационная катионная прививочная полимеризация винил-*n*-бутилового эфира на ПВХ-пленки в интервале температур $-60 - +10^\circ$. Для осуществления прививки пленки ПВХ, набухшие в 50%-ном растворе мономера в бензоле, облучали на γ -источнике ^{60}Co дозой 10 кГр. Наблюдали максимум прививки в области расстекловывания набухшей реакционной системы. Область стеклования определяли методами термомеханического анализа и термостимулированного тока. При исследовании прививки в области стеклования в зависимости от дозы облучения обнаружено, что скорость прививки выше 10 кГр заметно уменьшается еще до полного истощения исходного мономера внутри пленки. Данна возможная интерпретация наблюдаемым в работе явлениям.

Радиационная полимеризация в области температуры стеклования органической матрицы изучена достаточно подробно и наиболее полно освещена в работах [1, 2]. Исследования, касающиеся влияния структурных переходов в полимерной матрице на радиационную прививочную полимеризацию, немногочисленны и относятся к радикальным процессам. В работах [1, 3] показано, что в области расстекловывания полимерной матрицы радиационная радикальная прививочная полимеризация протекает с максимальной скоростью. Однако следует отметить, что в этих исследованиях использовали полимеры, которые практически не набухают в мономерах или содержат их малые добавки. В настоящее время отсутствуют работы по влиянию структурных переходов на радиационную прививку мономеров, которые полимеризуются только по ионному механизму.

Нами была исследована радиационная прививочная полимеризация винил-*n*-бутилового эфира (ВБЭ) на ПВХ-пленки в широком интервале температур. Хорошо известно [4, 5], что радиационная прививочная полимеризация винилалкиловых эфиров протекает только по катионному механизму в осущененной реакционной системе. Предварительно нами исследовано набухание ПВХ в мономере и определена температура стеклования T_c набухшей системы методами термомеханического анализа и термостимулированного тока. Радиационную прививочную полимеризацию изучали гравиметрическим методом.

Для настоящих исследований использовали промышленные пленки непластифицированного ПВХ толщиной 200 мкм. Пленки хранили в экскаторе над пятиокисью фосфора. ВБЭ очищали известным в литературе способом [6]. В связи с крайне медленной (>20 сут) набухаемостью пленок ПВХ при 25° в чистом ВБЭ мы применяли 50%-ный раствор мономера в бензоле. В этом растворе равновесное набухание, равное 44 вес.%, устанавливалось за ~ 5 ч. При охлаждении равновесно-набухших пленок до -60° степень набухания не изменялась. Очищенный мономер и его раствор в бензоле хранили над металлическим натрием.

Термомеханические кривые снимали в диапазоне температур от -150 до 100° на универсальном приборе УИП-65М, разработанном в ЦКП АН СССР для исследования температурных характеристик полимеров. Измерения проводили при скорости нагревания $0,08$ град/с и постоянной нагрузке $0,1$ МПа. Метод термостимулированного тока, примененный в настоящей работе, является модифицированным и отличается от общепринятого [7] тем, что в нем вместо внешнего электрического поля используется градиент температуры по образцу [8]. Для снятия кривых термостимулированного тока образцы получали на γ -источнике ^{60}Co дозой 5 кГр при мощности дозы 5,5 Гр/с и температуре -175° , а затем нагревали до комнатной температуры со скоростью $\sim 0,06$ град/с при наличии температурного градиента (~ 80 град/мм).

Для осуществления прививочной полимеризации пленки ПВХ вместе со свежезмельченным металлическим натрием (1/3 объема раствора) погружали в раствор

мономера в стеклянной ампуле и откачивали до давления 10^{-2} – 10^{-3} Па. В процессе обезгаживания также происходила осушка реакционной системы над металлическим натрием в течение 1 сут. За это время достигалось равновесное набухание пленок. Предварительными опытами было установлено, что при данном способе осушки увеличение ее времени не приводило к росту величины прививки, а в неосушенней реакционной системе прививка отсутствовала. После выдержки отпаянных ампул с реакционной смесью в криостате в течение 1 ч при температуре опыта их облучали на γ -установке ^{60}Co дозой 10 кГр при мощности дозы 3,0 Гр/с. При исследовании зависимости степени прививки от дозы облучения эксперименты проводили при температуре -15° и мощности дозы 3,9 Гр/с. После облучения ампулы

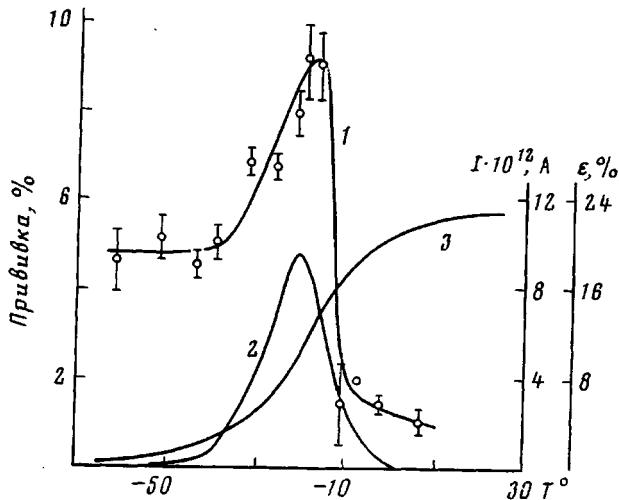


Рис. 1. Температурная зависимость прививки (1) в сравнении с температурными зависимостями тока (2) и относительной деформации сжатия (3) для пленок ПВХ, равновесно-набухших в 50%-ном растворе ВБЭ в бензole

вскрывали, добавляли метанол и размораживали в термостате при 25° в течение ~ 5 мин. Затем привитые полимеры извлекали из ампулы, отмывали в бензole от гомополимера в течение 1 сут и высушивали до постоянного веса при 40° в вакуум-сушильном шкафу. Степень прививки определяли по привесу к исходной непривитой пленке. Высушивание необушенных набухших пленок ПВХ показало, что мономер и бензол полностью не удаляются из полимера, т. е. остается окклюдированным $\sim 3\%$ низкомолекулярного вещества, даже после вакуумирования в течение 300 ч. При обработке результатов окклюдированную часть вычитали из общей величины привеса облученной пленки. При доверительной вероятности 0,9 истинные значения нашей экспериментальной величины прививки находились в пределах доверительного интервала не более $\pm 0,9$ от экспериментальных средних значений. Температуру поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Температура стеклования пленок ПВХ, равновесно-набухших в 50%-ном растворе ВБЭ в бензole, по данным термомеханического анализа и метода термостимулированного тока, составляла -31 и -20° , а для чистого ПВХ -69 и 78° соответственно. Такое различие в полученных данных можно объяснить тем, что из кривых термомеханического анализа определяется температура начала проявления сегментального движения макромолекул, а положение пика термостимулированного тока соответствует температурной области средней части наибольшего изменения относительной деформации (рис. 1, кривые 2 и 3). К достоинствам метода термостимулированного тока в отличие от термомеханического анализа надо отнести то, что появление максимумов на кривых термостимулированного тока является прямым следствием освобождения и рекомбинации заряженных частиц (ионов и электронов), которые образовались и стабилизировались при низкотемпературном радиолизе полимеров. Таким образом, с помощью этого метода можно непосредственно определить температурные области повышенной молекулярной подвижности, которые будут ответственны за происходящие ионные реакции, такие, как, например, радиационная ионная прививочная полимеризация.

На рис. 1 (кривая 1) приведены результаты измерений степени прививки в интервале температур от -60 до 10° . Видно, что начиная с -35°

при повышении температуры прививка заметно увеличивается и достигает максимальных значений в области температур -20 — -14° , а затем резко падает. На этом же рисунке для сравнения представлены кривые термостимулированного тока и термомеханического анализа. Видно, что имеется хорошая корреляция между максимальной величиной прививки, пиком термостимулированного тока и областью наибольшей деформации на термомеханической кривой, т. е. прививка имеет максимальную скорость в температурной области перехода набухшей полимерной системы из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

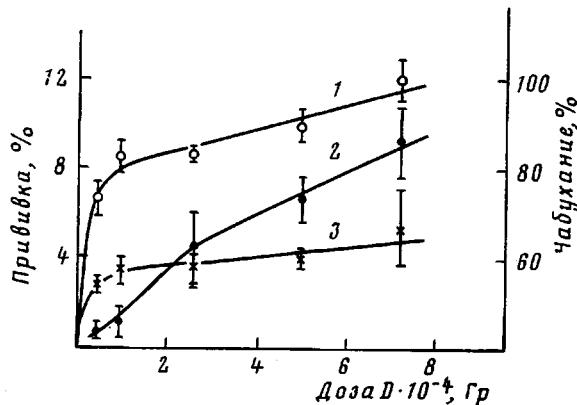


Рис. 2. Зависимость величины прививки ВБЭ к пленке ПВХ, равновесно-набухшей в 50%-ном растворе мономера в бензоле (1), степени неравновесного набухания пленок ПВХ в 50%-ном растворе мономера при размораживании после облучения в течение ~ 5 мин (2), а также степени равновесного набухания отмытых и высушенных привитых пленок ПВХ в 50%-ном растворе мономера (3) от дозы облучения

До области расстекловывания (ниже -35°) прививка непосредственно в процессе облучения, по-видимому, не идет. Большую величину прививки в левой горизонтальной части температурной зависимости прививки (рис. 1, кривая 1) по сравнению с правой можно отнести за счет вклада, вносимого пострадиационной прививочной полимеризацией при размораживании реакционной смеси в области стеклования набухшей полимерной матрицы. Следует отметить, что обработка метанолом реакционной смеси сразу после облучения до размораживания не приводит к подавлению постэффекта при последующем нагревании. Это обусловлено отсутствием диффузии ингибитора ионного процесса внутрь пленки при низких температурах.

В области стеклования реакционной системы величина прививки при дозах облучения выше 10 кГр достигает почти предельного значения (рис. 2, кривая 1). Контрольными опытами было установлено, что при -15° не происходит дополнительного набухания пленок за счет привитых цепей, т. е. раствор мономера диффундирует в образец только после размораживания до 25° . Поэтому такое слабое изменение прививки при изменении дозы может быть связано с исчерпанием внутри образца мономера, часть которого идет на образование гомополимера.

Это предположение подтверждают другие зависимости, приведенные на рис. 2 (кривые 2 и 3). Из сопоставления этих кривых видно, что даже величина набухания, не достигшего еще своего равновесного состояния при размораживании облученных образцов в определенном диапазоне доз, выше величины равновесного набухания для тех же образцов, но уже отмытых. Вклад в большую величину набухания до отмыки вносит образовавшийся гомополимер.

Кроме того, в процессе роста привитых цепей может изменяться и T_c реакционной системы (смещаться к более высоким температурам), что также будет приводить к замедлению скорости прививки при данной температуре.

Максимальную скорость прививки в области стеклования полимерной системы при радикальных процессах обычно объясняют появлением молекулярной подвижности, вполне достаточной для существенного роста привитых цепей в результате диффузии малых по размеру молекул мономера к активному центру, где обрыв, происходящий за счет рекомбинации растущих макрорадикалов, еще диффузационно затруднен высокой вязкостью среды [1, 3]. Однако в случае ионной прививочной полимеризации обрыв будет происходить не в результате рекомбинации концов растущих макрочепей, а вследствие взаимодействия растущих ионных макрочепей со следами воды, оставшейся после осушки [9]. В таком процессе вязкость среды не должна оказывать существенного влияния на скорость реакции обрыва. Но поскольку в настоящей работе для ионного процесса также наблюдали в области расстекловывания реакционной системы максимальную величину прививки, можно предположить, что молекулы воды здесь находятся в виде кластеров, которые обладают в высоковязкой среде меньшей подвижностью по сравнению с молекулами мономера. Действительно, в настоящее время достоверно установлено [10—12], что молекулы воды, адсорбированные полимером, образуют ассоциаты или кластеры даже при малых концентрациях воды.

Прекращение процесса ионной прививки после перехода через T_g связано с резким увеличением скорости диффузии молекул воды к активным центрам прививки, что согласуется с данными работы [13], в которой наблюдали повышение скорости диффузии воды в пластифицированном ПВХ при переходе полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

Таким образом, в данной работе установлено, что, несмотря на существенную разницу в природе процессов, при чисто ионной прививочной полимеризации, как и при радикальной, наблюдается максимальная скорость прививки в области расстекловывания набухшей в мономере полимерной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баркалов И. М. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 2, с. 362.
2. Chapiro A. In: ESR Appl. Polymer Res. New York — Stockholm, 1973, p. 117.
3. Schamberg E., Hoigne J. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 3, p. 693.
4. Кабанов В. Я., Сидорова Л. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 9, с. 644.
5. Susuki Y., Chudgar A. J., Rooney J. H., Stannett V. J. Macromol. Sci. A, 1978, v. 12, № 5, p. 627.
6. Шильдкнехт К. В кн.: Мономеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, т. 2, с. 126.
7. Сичкарь В. П., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. Химия высоких энергий, 1967, т. 1, № 6, с. 561.
8. Кудрявцев Вал. Н., Кабанов В. Я., Спицын Викт. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 2, с. 409.
9. Ueno K., Williams F., Hayashi K., Okamura S. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, № 6, p. 1478.
10. Маклаков А. И., Дериновский В. С. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 4, с. 749.
11. Hoeve C. A. J. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 2, p. 666.
12. Starkweather H. W. Jr. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 476.
13. Чалых А. Е., Арцис М. И., Комарова Т. П., Заиков Г. Е. В сб.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 168.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1980

RADIATION-INDUCED LOW-TEMPERATURE CATIONIC GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL-*n*-BUTYL ETHER TO POLYVINYL CHLORIDE IN THE GLASS TRANSITION REGION *Kudryavtsev Val. N., Kabanov V. Ya.*

Summary

The radiation-induced cationic graft polymerization of vinyl-*n*-butyl ether to PVC films has been studied by gravimetric method in the -60-+10° temperature range. For grafting the PVC films swelled in 50% monomer solution in benzene were irradiated by γ -source ^{60}Co with the 10 kgr dose. The maximum of grafting was observed in the region of glass-rubber transition of swelled reactive system. The glass transition region was determined by thermomechanical analysis and thermostimulated current methods. For the irradiation dose >10 kgr the significant decrease of the grafting rate was found far before the complete exhaustion of initial monomer inside the film. The possible interpretation of observed phenomena was given.