

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агоян Е. Г., Багури С. М., Лодыгина В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 7.
2. Агоян Е. Г., Лебедева А. В., Черный Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 54.
3. Liddel U., Becker E. D. Spectrochim. acta, 1957, v. 10, № 1, p. 70.
4. Murakami S., Fujishiro R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 8, p. 1784.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.XI.1980

УДК 541(64+15):547(39+538.141)

## РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ ПРИ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ ДОЗЫ

Кабанов В. Я., Алиев Р. Э., Часовников И. А.

В настоящее время в радиационно-химической технологии широкое распространение получили ускорители электронов, поэтому исследование процессов в условиях высокой мощности дозы является актуальным.

Ранее [1, 2] нами было установлено, что при проведении радиационной прививки мономеров вклад ионного процесса возрастает с увеличением мощности дозы. Следует отметить, что в вышеупомянутых работах использовали невысокие мощности доз (до 0,25 Гр/с), а мономеры и всю систему, в которой проводили прививку, тщательно обезвоживали, поскольку вода эффективно ингибирует радиационную ионную полимеризацию. В связи с этим представляет интерес исследование радиационной прививочной полимеризации при высоких мощностях доз, когда в модифицируемом материале резко возрастает концентрация инициирующих прививку центров ионной природы, поскольку в этом случае можно ожидать, что доля ионного процесса будет существенной даже при обычном содержании воды в системе.

Для изучения прививки при высоких мощностях доз целесообразно использовать метод сополимеризации, который позволяет получить необходимую информацию о механизме процесса [3–5].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование радиационной прививочной сополимеризации стирола с акрилонитрилом при значительно различающихся мощностях доз излучения. Выбор указанной системы обусловлен тем, что сополимеризацию этих мономеров с использованием инициаторов различной природы уже изучали ранее.

Смесь мономеров прививали на пленки ПЭ низкой плотности (ПЭНП) толщиной 70 мкм путем облучения последних в среде жидких мономеров или их растворов в хлористом метилене и в гексаметилфосфортиамиде (ГМФА) при условии предварительного тщательного обезгаживания облучаемой системы до остаточного давления порядка  $10^{-3}$  Па. Выбор этих растворителей обусловлен их существенно различной нуклео- и электрофильтруемостью, характеризуемой определенными значениями донорного (DN) и акцепторного (AN) чисел (для ГМФА DN=38,8; AN=10,6), а в случае хлористого метилена AN=20,4 [6]. Мономеры и растворители брали из одной и той же партии реактива и непосредственно перед употреблением подвергали очистке путем перегонки, а затем выдерживали над прокаленным силикагелем. Концентрация смеси стирола с акрилонитрилом в каждом из растворителей составляла 0,4 мол. доли.

Прививочную сополимеризацию проводили при мощностях доз  $8 \cdot 10^{-2}$  Гр/с ( $\gamma$ -облучение) и порядка  $10^3$  Гр/с (ускоренные электроны с  $E=1$  МэВ). Мощность поглощенной дозы при  $\gamma$ -облучении определяли с помощью ферросульфатного дозиметра, а при облучении ускоренными электронами – с помощью бихроматного и пленочного дозиметров.

Прививочную сополимеризацию при мощности дозы  $8 \cdot 10^{-2}$  Гр/с проводили в стеклянных ампулах, а для проведения прививки с использованием ускорителя была изготовлена специальная стальная ячейка, внутри которой помещена алюминиевая кювета диаметром 40 мм для пленки, мономеров и растворителей. Слой жидкости

над пленкой, прилегающей ко дну кюветы, был равен 2,5 мм. Ячейка позволяет предварительно обезгаживать образцы на вакуумной установке, проводить облучение как в вакууме, так и в атмосфере инертных газов. Ускоренные электроны вводили в ячейку через окошко, закрытое алюминиевой фольгой толщиной 0,2 мм. Мощность дозы контролировали непосредственно во время облучения по току на сетке, впаянной в ячейку. Особое внимание было уделено надежному охлаждению кюветы с образцами во время облучения. В пространство между рубашкой ячейки и ее корпусом подавали проточную воду, что исключало разогрев кюветы в период облучения, продолжавшийся от 3 до 20 мин.

После облучения пленки извлекали из ячейки или ампулы и тщательно отмывали от мономеров и образовавшихся в жидкой фазе сополимеров в смеси бензола с ДМФ и высушивали в вакууме до постоянного веса. Величина прививки, определенная по отношению к весу исходной пленки, составила 15–25%. Состав сополимера, привитого к ПЭ, был определен из отношения оптических плотностей ПС и ПАН, измеренных в ИК-области спектра соответственно при 1485 и 2240  $\text{см}^{-1}$  [7]. Константы сополимеризации рассчитывали из диаграмм зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров методом Файнемана – Росса.

#### Константы прививочной сополимеризации стирола с акрилонитрилом

Константы сополимеризации	Мощность дозы, Гр/с					
	$8 \cdot 10^{-2}$			$\sim 10^3$		
	без растворителя	хлористый метилен	ГМФА	без растворителя	хлористый метилен	ГМФА
$r_1$	0,18±0,03	0,07±0,02	0,06±0,02	0,94±0,08	1,55±0,13	0,04±0,01
$r_2$	0,16±0,03	0,22±0,04	0,55±0,06	0,20±0,04	0,26±0,04	0,83±0,07

Экспериментальные результаты представлены на рисунке и в таблице. Из рисунка видно, что кривые составов сополимеров, привитых к ПЭ при различных мощностях доз, значительно отличаются. Наблюдали также большое различие в соотношениях констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ .

Вид кривых зависимости составов образующихся сополимеров от составов исходной смеси мономеров в случае прививки при мощности дозы  $8 \cdot 10^{-2}$  Гр/с (рисунок, а) не отличается существенно от кривых, наблюдавшихся при сополимеризации стирола с акрилонитрилом в массе и при прививке смеси этих мономеров по радикальному механизму [5, 7, 8]. Небольшое различие в составах сополимеров, полученных при прививке в хлористом метилене и в ГМФА, объясняется влиянием растворителей на радикальную сополимеризацию [9–12].

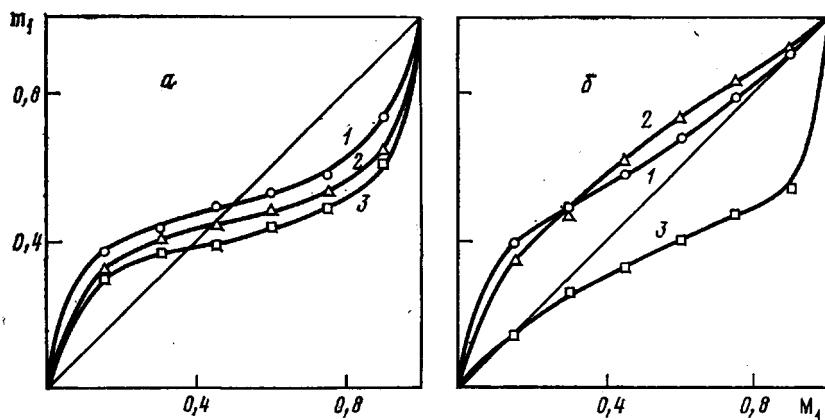
В случае использования мощности дозы  $10^3$  Гр/с происходит обогащение привитых цепей стирольным компонентом (рисунок, б, кривая 1); аналогичную картину наблюдали и при прививке в хлористом метилене (кривая 2). Известно, что хлористый метилен, будучи электроноакцепторным растворителем, способствует протеканию катионной прививки и подавляет анионную [13]. Эти экспериментальные факты свидетельствуют о существовании при такой высокой мощности дозы радикальной и катионной прививочной сополимеризации. В этих условиях возможно наряду с прививочной сополимеризацией осуществление катионной прививочной полимеризации стирола. Проведение процесса без использования хлористого метилена приводит к заметно меньшему обогащению привитого сополимера стирольным компонентом по сравнению с прививкой в среде этого растворителя, что согласуется с ингибирующим действием акрилонитрила при катионной полимеризации стирола [14].

Проведение прививки в среде ГМФА, обладающего электронодонорными свойствами и ингибирующего катионную полимеризацию стирола, приводит к обогащению привитых цепей нитрильным компонентом (рисунок, б, кривая 3), поскольку здесь одновременно осуществляется прививочная сополимеризация стирола с акрилонитрилом по радикальному и анионному механизмам, причем растущая анионная цепь сополимера

будет обогащена акрилонитрилом из-за большей его активности в анионной полимеризации по сравнению со стиролом.

Вследствие различного механизма прививочной сополимеризации в хлористом метилене и в ГМФА при высокой мощности дозы наблюдали обращение констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ . Можно предположить, что в условиях предварительного тщательного обезвоживания мономеров и растворителей вклад ионного механизма процесса был бы более значительным.

Таким образом, исследование радиационной прививочной полимеризации при значительно различающихся мощностях доз показывает, что при-



Зависимость состава привитого сополимера стирола ( $M_1$ ) и акрилонитрила от состава исходной смеси мономеров. Мощность дозы:  $a - 8 \cdot 10^{-2}$ ,  $b - 10^3$  Гр/с, 1-3 — прививка соответственно без использования растворителя, в хлористом метилене и в ГМФА

вивка, осуществляемая под воздействием излучения с высокой мощностью дозы, протекает с существенным вкладом ионного механизма процесса даже при обычной степени очистки мономеров, что доказывается изменением составов образующихся сополимеров. Растворители, отличающиеся нуклео- и электрофильными свойствами, оказывают значительно большее влияние на изменение состава образующихся сополимеров при высоких мощностях доз по сравнению с низкими, что еще раз подтверждает вклад ионного процесса при высоких мощностях доз. Из этого следует, что закономерности, характеризующие радиационную полимеризацию при малых мощностях доз, не могут быть экстраполированы в область высоких мощностей доз. Полученные результаты могут быть полезными для понимания механизма различных радиационно-химических процессов (прививочная полимеризация, отверждение лакокрасочных покрытий), проводимых с использованием электронных ускорителей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. Я., Сидорова Л. П., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 4, с. 889.
2. Кабанов В. Я., Алиев Р. Э., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 384.
3. Chapiro A., Jendrychowska-Bonamour A.-M. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 3003.
4. Голубев В. Н., Комарова Л. И., Коршак В. В., Цеглин Б. Л. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 5, с. 1085.
5. Абкин А. Д., Шейкер А. П., Герасимов Г. Н. В кн.: Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1973, с. 7.
6. Gutmann V. Electrochim. acta, 1976, v. 21, № 9, p. 661.
7. Tabata Y., Hashizume Y., Sobue H. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 8, p. 3649.
8. Odian G., Kruse R. L., Kho J. H. T. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 1, p. 91.
9. Fujihara H., Yamazaki K., Matsubara Y., Yoshihara M. J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 8, p. 1081.

10. Madruga E. L., San Roman J., Guzman J. J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 8, p. 1089.
11. Madruga E. L., San Roman J., Del Puerto M. A. J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 8, p. 1105.
12. Van der Meer R., Aarts M. W. A. M., German A. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 1347.
13. Kabanov V. Ya., Aliev R. E., Sidorova L. P. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 3, p. 871.
14. Яковлева М. К., Шейнкер А. П., Абкин А. Д. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 6, с. 828.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
3.XII.1980

УДК 541.64:536.6

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОН... О И ОН... π-ЭЛЕКТРОНЫ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНАХ

*Атовмян Е. Г., Батурин С. М., Федотова Т. Н.*

В работе [1] было показано, что в  $\alpha$ - и  $\alpha$ ,  $\omega$ -гидроксиолигобутадиенах (ГОБД) часть групп OH связана водородными связями (ОН...О), а другая часть взаимодействует с  $\pi$ -электронами двойной связи с образованием комплексов (ОН... $\pi$ ). В настоящей работе проведено калориметрическое определение энергии OH...O и OH... $\pi$ -взаимодействий в ГОБД.

Для этой цели на микрокалориметре типа Кальве [2] с автоматической регистрацией интегрального и дифференциального теплового эффекта были определены предельные парциальные теплоты растворения олигомеров  $\Delta\bar{h}_\infty$  в сквалане (гидрированном гексамере изопрена), выбранном в качестве стандартного растворителя, а также  $\Delta\bar{h}_\infty$  ГОБД в олигобутадиене без групп OH (ОБД). Сквалан выбран из-за его низкой летучести, что существенно упрощает калориметрическую методику эксперимента.

Величина  $\Delta\bar{h}_\infty$  представляет собой разность между теплосодержанием растворяемого компонента в бесконечно разбавленном растворе и в чистом виде. При растворении ГОБД в сквалане  $\Delta\bar{h}_\infty$  обусловлено разрывом водородных связей (ОН...О) и заменой контактов между звеньями полибутиденовых цепей на контакты этих звеньев со скваланом. Мы полагаем, что при этом связи OH... $\pi$ -электроны сохраняются в виде внутримолекулярных взаимодействий [1].

Итак, для  $\Delta\bar{h}_\infty$  ГОБД в сквалане можно записать

$$\Delta\bar{h}_\infty^{(1)} = \Delta\bar{h}_\infty^{(2)} + \Delta H_{\text{ОН-о}} \cdot c_{\text{ОН}}^{\text{ac}}, \quad (1)$$

где  $\Delta\bar{h}_\infty^{(1)}$  — для ГОБД в сквалане ( $\text{кДж}/\text{дм}^3$ ),  $\Delta\bar{h}_\infty^{(2)}$  — предельная теплота растворения олигобутадиеновых цепей в сквалане ( $\text{кДж}/\text{дм}^3$ ),  $\Delta H_{\text{ОН-о}}$  ( $\text{кДж}/\text{моль}$ ) — энтальпия диссоциации водородной связи в неполярном растворителе, которую обычно приравнивают энергии  $H$ -связи,  $c_{\text{ОН}}^{\text{ac}}$  ( $\text{моль}/\text{дм}^3$ ) — концентрация автоассоциированных групп OH. Согласно уравнению (1), построив найденную экспериментально зависимость  $\Delta\bar{h}_\infty^{(1)}$  от  $c_{\text{ОН}}^{\text{ac}}$ , можно графически определить  $\Delta H_{\text{ОН-о}}$  и  $\Delta\bar{h}_\infty^{(2)}$ . Полагая, что энергия взаимодействия между полибутиденовыми цепями существенно не изменяется при переходе от ГОБД к ОБД, можно определить  $\Delta\bar{h}_\infty^{(2)}$  независимым путем, растворяя в сквалане ОБД (олигомер без групп OH).

Для оценки энергии взаимодействия группы OH с  $\pi$ -электронами двой-