

яое утверждение было приведено также в работе [12] для объяснения факта увеличения скорости полимеризации в присутствии SnCl_2 , инициированной хинонами. Эта точка зрения подтверждается и данными рис. 1 (кривая 2), из которого видно, что продувка композиции инертным газом значительно увеличивает скорость фотополимеризации. Более того, наблюдается полная аналогия в зависимости скорости фотополимеризации от концентрации SnCl_2 (рис. 1, кривая 1) и времени продувки композиции инертным газом (рис. 1, кривая 2) в отсутствие хлористого олова.

Из литературы известно, что под действием света олово (II), может окисляться растворенным кислородом до олова (IV) [13]. Вполне возможно, что реакция окисления олова сенсибилизируется бензоинами. При этом растворенный кислород, который, как правило, идет на ингибирование полимеризации [14], расходуется, что, естественно, должно приводить к увеличению скорости фотополимеризации.

Вполне допустимо, что таков же механизм действия на фотополимеризацию триэтаноламина, легко окисляемого кислородом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 1198259 (Brit).—Printed in Chem. Abstrs, 1970, v. 79, 57311.
2. Plambeck L. Pat. 2760863 (U. S. A.).—Printed in Chem. Abstrs, 1956, v. 50, 16498.
3. Бабич А. Р., Лазаренко Э. Т., Токарчик З. Г. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1974, т. 24, с. 204.
4. Chinmayanandam R. B., Melville H. W. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, p. 73.
5. Липатова Т. Э. Катализическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974. 207 с.
6. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 242 с.
7. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Брауера Г. Б. М.: Изд-во иностр. лит., 1956, с. 347.
8. Чайко А. К., Спирин Ю. Л., Магдинец В. В., Драгилева Р. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 96.
9. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
10. Литвинов Ю. С., Хайленко Л. В., Зборжил Л. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 1, с. 141.
11. Fonassier J.-P., Jongnot D.-J., Faure J. C. r. Acad. Sci. C., 1977, v. 248, p. 643.
12. Pat. 942158. (Brit).—Printed in Chem. Abstrs, 1964, v. 60, 8822.
13. Cohen R. L., D'Amico J. F., Fest K. W. J. Elechtrochem. Soc., 1971, v. 118, № 11, p. 2042.
14. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 301 с.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
19.IX.1983

УДК 541(64+15):547(391+538.141)

РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СТИРОЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ ДОЗЫ

Алиев Р.Э., Кабанов В. Я.

Широкое распространение ускорителей электронов в современной радиационно-химической технологии определяет актуальность исследования процессов при высоких мощностях доз. Вместе с тем закономерности радиационной полимеризации и прививки в этих условиях изучены совер-

шенно недостаточно, в то время как при малых мощностях доз прививочная сополимеризация ряда мономеров исследована подробно и установлен радикальный механизм этого процесса [1, 2].

Анализ кинетических схем [3] показывает, что при высокой мощности дозы ($\sim 10^2$ Гр/с и более) наблюдается существенный вклад ионного механизма прививочной полимеризации, который растет с увеличением мощности дозы. Это связано с различным механизмом обрыва радикальных и ионных цепей.

Ранее [4] была разработана методика исследования радиационной прививочной полимеризации при высоких мощностях доз с использованием способа сополимеризации, позволяющего получить информацию о механизме процесса. Тогда же было проведено сравнительное исследование радиационной прививочной сополимеризации стирола с акрилонитрилом при различных мощностях доз; наличие вклада ионного механизма

Константы прививочной сополимеризации стирола и ММА

Мощность дозы, Гр/с	r_1	r_2
0,16 $6 \cdot 10^3$	$0,50 \pm 0,06$ $3,50 \pm 0,40$	$0,55 \pm 0,06$ $0,56 \pm 0,06$

процесса при высокой мощности дозы доказано значительным различием составов привитых сополимеров, полученных при существенно разных мощностях доз.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование радиационной прививочной сополимеризации стирола с ММА и стирола с акриловой кислотой (АК) при значительно различающихся мощностях доз излучения. Выбор этих систем обусловлен широкой распространенностью и практической важностью мономеров.

Смесь мономеров прививали на пленки ПЭ низкой плотности толщиной 70 мкм облучением последних в среде жидких мономеров. Прививочную сополимеризацию проводили при мощностях доз 0,16, 0,25 Гр/с (γ -облучение) и $6 \cdot 10^3$ Гр/с (ускоренные электроны с $E=1$ МэВ). Использование более высокой мощности дозы при облучении электронами было ограничено экспериментальными трудностями. Мощность поглощенной дозы I при электронном и γ -облучении определяли соответственно пленочными и ферросульфатными дозиметрами. При $I=0,16$ и 0,25 Гр/с прививку проводили в стеклянных ампулах, а при $I=6 \cdot 10^3$ Гр/с – в специальной металлической ячейке, имеющей систему охлаждения. Методика радиационной прививочной сополимеризации при различных мощностях доз подробно описана в работе [4]. При $I=6 \cdot 10^3$ Гр/с использовали прерывистое облучение (после 5 с облучения следовал минутный перерыв), так как в условиях непрерывной экспозиции при такой мощности дозы даже в течение нескольких десятков секунд происходит разогрев пленки ПЭ, приводящий к ее частичной деформации. Время облучения системы стирол – ММА – ПЭ при различном соотношении мономеров составляло 25–120 с, а системы стирол – АК – ПЭ – было равно 10–80 с.

После облучения пленки извлекали из ампулы или ячейки и тщательно отмывали от мономеров и образовавшихся в жидкой фазе сополимеров бензолом в случае прививки смеси стирола с ММА или последовательно бензолом, водой и ацетоном для смеси стирола с АК, после чего высушивали в вакууме до постоянного веса. Величина прививки, определенная по отношению к весу исходной пленки, составляла 3–6 и 5–10% соответственно для систем стирол – ММА и стирол – АК. Следует отметить, что величины прививки соизмеримы со степенью набухания использованной пленки ПЭ, которая, по нашим данным, в стироле и в акриловых мономерах равна соответственно 5–6 и 3–4%. Неодинаковое набухание пленки в этих мономерах приводит к развитию в составах смесей мономеров в пленке и в окружающей ее жидкой фазе. Поэтому предварительно методом рефрактометрии были определены составы смесей мономеров в набухшей пленке. Составы сополимеров, привитых к ПЭ, рассчитывали по калибровочным графикам, построенным для смесей ПС с.

ПММА и ПС с ПАК известного состава в координатах содержание привитого полимера – оптические плотности ПС, ПММА и ПАК, которые измеряли в ИК-области спектра соответственно при 1600 (ПС), 1725 (ПАК) и 1745 см⁻¹ (ПММА). Константы сополимеризации рассчитывали из диаграмм зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров методом Фейнмана – Росса.

Экспериментальные результаты представлены на рисунках и в таблице. Из рис. 1 видно, что кривые составов сополимеров стирола и ММА, привитых к ПЭ при различных мощностях доз, значительно различаются. Наблюдается также большое различие в значениях констант сополимеризации r_1 и r_2 . Зависимость состава привитого сополимера от состава исходной смеси мономеров при прививке с использованием $I=0,16$ Гр/с (кривая 1) и константы сополимеризации практически не отличаются от данных, полученных в работе [5], где была исследована радиационная (под действием γ -излучения) сополимеризация стирола с ММА и доказан

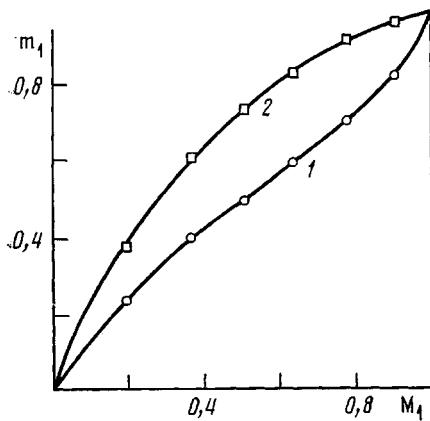


Рис. 1. Зависимость состава привитого сополимера стирола M_1 и MMA от состава исходной смеси мономера в набухшей пленке: 1 – 0,16; 2 – $6 \cdot 10^3$ Гр/с

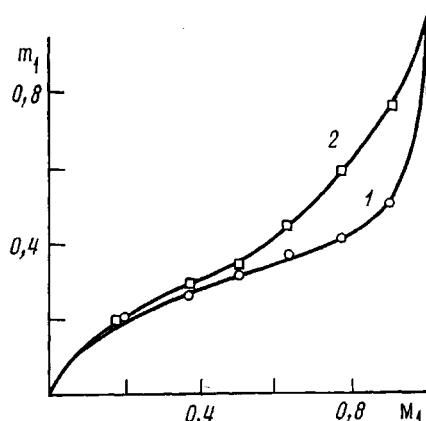


Рис. 2. Зависимость состава привитого сополимера стирола M_1 и АК от состава исходной смеси мономеров в набухшей пленке: 1 – 0,25; 2 – $6 \cdot 10^3$ Гр/с

радикальный механизм этого процесса. При $I=6 \cdot 10^3$ Гр/с (кривая 2) происходит значительное обогащение привитых цепей стирольным компонентом. Ранее [4] при исследовании радиационной прививочной сополимеризации стирола с АН наблюдалась аналогичная ситуация, и этот факт был доказан наличием вклада катионного механизма прививки стирола при переходе от низкой мощности дозы к высокой.

Существенное различие в зависимости составов образующихся сополимеров от составов исходной смеси мономеров обнаружено и для системы стирол – АК (рис. 2). Следует указать, что в данном случае ход кривых составов не позволяет рассчитать константы сополимеризации. В работах [6, 7] исследована радикальная сополимеризация (без прививки) стирола с АК и рассчитаны константы сополимеризации, т. е. показано, что эта система подчиняется уравнению Майо и Льюиса и константы r_1 и r_2 не меняются в ходе сополимеризации. По-видимому, дело в том, что прививочная сополимеризация этих мономеров осложняется дополнительной существенной прививкой ПАК вследствие высокой скорости полимериза-

ции АК по сравнению со стиролом. Поэтому в настоящей работе интенсивность полосы поглощения карбоксильной группы в ИК-спектре определялась суммарной концентрацией ПАК в подложке. Обогащение привитого полимера кислотным компонентом по сравнению со стирольным за счет дополнительной прививки полимера АК приводит к такому виду кривых на диаграмме составов, который не позволяет рассчитать константы сополимеризации. Трудность отделения привитых цепей от полиэтиленовой подложки является препятствием для определения в данном случае состава сополимера и констант сополимеризации.

При использовании смеси стирола с АК различие в составах привитых полимеров, полученных при существенно разных мощностях доз, объясняется тем, что при высокой мощности дозы в отличие от низкой происходит не только радикальная прививочная сополимеризация стирола с АК, но имеет место вклад прививочной полимеризации стирола по катионному механизму. Однако по сравнению с системой стирол — ММА это различие меньше, что можно объяснить ингибирующим действием АК при катионной полимеризации стирола, а также вкладом радикальной прививочной полимеризации кислоты.

Таким образом, исследование радиационной прививочной сополимеризации стирола с рядом акриловых мономеров при значительно различающихся мощностях доз показывает, что прививка, осуществляемая под воздействием излучения с высокой мощностью дозы, протекает с существенным вкладом ионного механизма процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев В. Н., Коршак В. В., Цетлин Б. Л. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 4, с. 846.
2. Голубев В. Н., Комарова Л. И., Коршак В. В., Цетлин Б. Л. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, № 5, с. 1085.
3. Кабанов В. Я., Алиев Р. Э., Кудрявцев В. Н., Сидорова Л. П., Спицын В. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 4, с. 875.
4. Кабанов В. Я., Алиев Р. Э., Часовников И. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 134.
5. Burlant W. J., Green D. H. J. Polymer Sci., 1958, v. 31, № 122, p. 227.
6. Kerber R. Makromolek. Chem., 1966, B. 96, S. 30.
7. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 553.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1983.