

В. Я. КАБАНОВ, Л. П. СИДОРОВА, академик Викт. И. СПИЦЫН

РАДИАЦИОННАЯ ИОННАЯ ПРИВИВАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Сведения о радиационной ионной прививкой сополимеризации до настоящего времени весьма ограничены. Так в работах (1-3) было показано, что радиационную прививку по ионному механизму можно осуществить в набухших полимерных системах при низкой температуре. Неоднократно предпринимались попытки провести радиационную прививку при комнатной температуре α -метилстирола, изобутилена и т. д.—мономеров, полимеризующихся только по ионному механизму. Как правило, прививка не превышала долей процента. Можно предполагать, что неудачные попытки осуществления радиационной ионной прививкой сополимеризации при комнатной температуре связаны с недостаточным высушиванием мономеров и всей системы.

В ряде работ за последнее время (4-7) было установлено, что при очень глубокой осушке системы радиационная полимеризация некоторых мономеров протекает с высокими радиационно-химическими выходами и инициируется свободными ионами. Нами разработана методика проведения радиационной прививки в условиях глубокой осушки. В качестве мономеров использовались α -метилстирол, винил-*n*-бутиловый эфир, изобутилен, эпихлоргидрин и винилциклогексан. Прививка проводилась на полиэтилен, тефлон и поливинилхлорид. Особое внимание обращено на тщательное высушивание мономеров.

После обычной очистки и сушки мономеры длительное время выдерживались над активным гидридом кальция. Затем наступал заключительный этап высушивания специально приготовленной окисью бария. Высушивание проводилось последовательно двумя-тремя порциями последней (в течение недели каждой порцией). В качестве высушивающего агента применялся также металлический натрий, над которым мономер выдерживался не менее месяца. Все операции сушки, перекоденсации мономера из одной ампулы в другую, облучения проходили в аппаратуре, тщательно высушенной и оттренированной в высоком вакууме ($\leq 10^{-5}$ мм рт. ст.). Полимерные пленки перед прививкой выдерживались несколько дней над пятиокисью фосфора в условиях, исключающих попадание последнего на материал. Облучение полимерных пленок, погруженных в высушенный мономер, производилось γ -лучами Co^{60} при мощности дозы 7-8 рад/сек в условиях комнатной температуры. Общая доза составляла 0,5 Мрад. После облучения пленки вынимались, тщательно промывались подходящим растворителем и высушивались в вакууме до постоянного веса. Процент прививки рассчитывался по отношению к весу исходной пленки.

Экспериментальные результаты показывают, что процент прививки сильно зависит от степени высушивания мономера. Например, прививка α -метилстирола на полиэтилен высокого давления (пленка толщиной 80-100 μ) при высушивании мономера гидридом кальция равна 0,8%, над одной порцией окиси бария 0,9%, а тремя порциями окиси бария уже равна 14,5-15%. Прививка α -метилстирола на полиэтилен низкого давления (пленка толщиной 100 μ) также сильно зависит от степени высушивания и достигает 10% после сушки мономера тремя порциями окиси бария.

Прививка винил-*n*-бутилового эфира на полиэтилен высокого и низкого давления соответственно равен при сушке гидридом кальция ≤ 1 и 1,3% и достигает 8,2 и 19% после высушивания двумя порциями окиси бария. Использование ориентированного полиэтилена приводит к уменьшению процента прививки. Предварительное облучение мономера над высушивающим агентом (1—3 Мрад) с последующей переоконденсацией мономера практически не изменяет величину прививки. Прививка α -метилстирола и винил-*n*-бутилового эфира на тефлон происходит в меньшей степени, но она также зависит от степени сушки и достигает для обоих мономеров 4—5% после тщательного высушивания. Изобутилен, высушенный тремя порциями окиси бария, прививается в количестве 1,7—1,8% на полиэтилен высокого и низкого давления, 0,7% на тефлон и $\sim 3\%$ на поливинилхлорид (пленка толщиной 500 μ).

Радиационно-химический выход привитой сополимеризации составляет $5 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^3$. Наиболее заметный выход прививки наблюдается только после высушивания мономера двумя-тремя порциями окиси бария или после выдерживания его над металлическим натрием в течение длительного времени, т. е. когда содержание воды в мономере уменьшится до самого минимального значения.

Эпихлоргидрин не удалось привить даже при самом жестком высушивании системы. Следует также отметить, что использование цеолитов (CaA и NaA) для высушивания мономеров не приводит к желаемым результатам, так как наблюдается частичная полимеризация на поверхности, и резко ухудшается высушивающее действие цеолита. Таким образом, твердо установлено, что при очень тщательной осушке можно осуществить при комнатной температуре радиационную прививку мономеров, полимеризующихся только по ионному механизму. При еще более тщательном высушивании несомненно удастся увеличить прививку и радиационно-химический выход этого процесса. Интересно отметить, что в подобных условиях не удастся провести радиационную прививку винилциклогексана. Указанный мономер полимеризуется по ионнокоординационному механизму. По-видимому, при облучении полимеров не возникает активных центров, которые могут инициировать полимеризацию винилциклогексана.

Характерной особенностью радиационной ионной прививки при комнатной температуре является незначительное образование гомополимера ($\ll 1\%$), несмотря на протекание процесса в жидкой фазе. Поэтому высушенный мономер может быть многократно использован. Преобладание процесса прививки над гомополимеризацией мономера объясняется более высокой разницей в выходе инициирующих центров в твердой и жидкой фазах по сравнению с прививкой в условиях радикального механизма.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Chapiro, A. M. Jendrychowska—Bonamour, M. Daniel Roussel, C. R., 262C, № 14, 1132 (1966). ² A. Chapiro, A. M. Jendrychowska—Bonamour, C. R., 265C, 484 (1967). ³ A. M. Jendrychowska—Bonamour, Europ. Polym. J., 4, 627 (1968). ⁴ K. Ueno, Ff. Williams et al., Trans. Farad. Soc., 63, 1478 (1967). ⁵ Ff. Williams, Large Radiat. Sources Industr. Process. Proc. Symp., Munich, 1969. ⁶ R. B. Taylor, Ff. Williams, J. Am. Chem. Soc., 91, 3728 (1969). ⁷ К. Хаяси, О. Окамура, Матер. Международн. симпозиума по полимерам 1967 г., М., 1968, стр. 249.