

В. Н. ГОЛУБЕВ, Л. И. КОМАРОВА,
член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Б. Л. ЦЕТЛИН

О МЕХАНИЗМЕ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА МИНЕРАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Ранее было показано, что радиационная прививочная полимеризация виниловых мономеров из газовой фазы на полимерных волокнах протекает по радикальному механизму (1). Однако до сих пор не было получено экспериментальных данных, позволяющих однозначно судить о природе иницирующих активных центров и механизме развития цепей в процессах радиационной полимеризации из газовой фазы на подложках минеральной природы. Хотя характер установленных кинетических закономерностей (2) (пропорциональность скорости реакции мощности дозы в степени 0,5, ингибирующее действие ингибиторов — акцепторов радикалов, относительно высокие температуры, при которых протекает

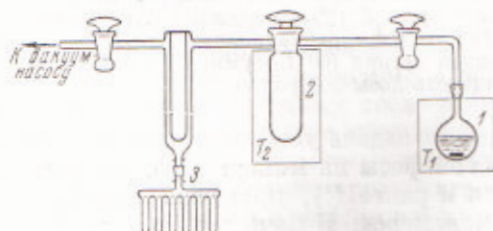


Рис. 1

Рис. 1. Схема прибора для определения состава адсорбционного слоя: 1 — смесь мономеров, 2 — сорбент, 3 — приемник вымораживаемой смеси, T_1 и T_2 — термостатирующие устройства

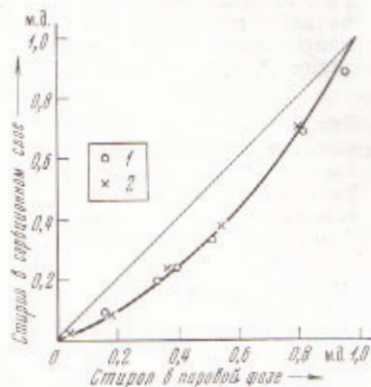


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава адсорбционного слоя от состава паровых смесей. 1 — адсорбция 0,5 вес.%, 2 — адсорбция 0,7 вес.%

процесс) соответствует закономерностям, обычно наблюдаемым при полимеризации, протекающей по радикальному механизму, возможность протекания реакции по ионному механизму на основании этих данных не может быть исключена. В самом деле, на минеральных подложках под действием излучения в принципе могут образовываться активные центры как радикальной, так и ионной природы, причем параллельный рост цепей катионной и анионной природы может привести к их бимолекулярному обрыву*. Известно также, что некоторые ингибиторы радикальных процессов могут в особых условиях ингибировать и цепные реакции, проте-

* К соотношению $V = KJ^{0,5}$ может привести и обрыв цепей любой природы за счет их «зарастания» привитым слоем; предположение о таком механизме обрыва прививочной полимеризации на твердых поверхностях было высказано В. А. Кабановым.

кающие по понному механизму (3). Кроме того, установлено, что добавки неорганических веществ в жидкие системы, полимеризующиеся под действием ионизирующих излучений, приводят к повышению температуры, при которой реализуются ионные механизмы (4), и можно было ожидать, что этот эффект будет играть еще большую роль в процессах, протекающих непосредственно на поверхности неорганических частиц.

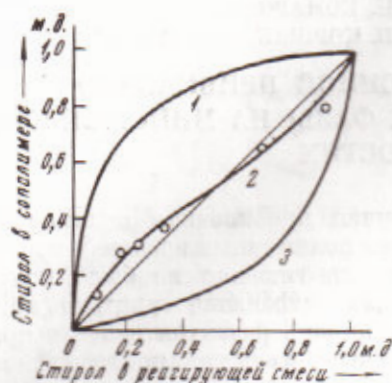


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость состава сополимеров стирола и метилметакрилата от начального состава смесей реагирующих мономеров для различных случаев иницирования. 1 — катионная сополимеризация (7), 2 — радикальная сополимеризация (7, 9), 3 — анионная сополимеризация (8), точки — радиационная прививочная сополимеризация из газовой фазы на окиси магния

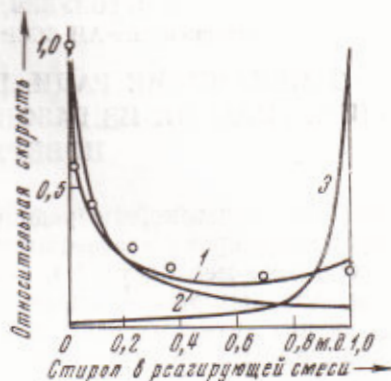


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации стирола и метилметакрилата от начального состава реагирующих смесей мономеров. 1 — перекисное иницирование (7, 8), 2 — γ -иницирование в массе при 25° (10), 3 — γ -иницирование в растворе хлористого этила при -78° (11), точки — радиационная прививочная сополимеризация из газовой фазы на окиси магния (60° С, суммарная величина адсорбции 0,7 вес.%, мощность дозы 500 рад/сек)

В настоящей работе и была поставлена задача установления механизма радиационной полимеризации из газовой фазы на минеральных поверхностях. Для решения этого вопроса, как и ранее (1), применялся метод сополимеризации из паровых смесей мономеров. В качестве подложки, на которой проводили сополимеризацию, использована порошкообразная окись магния (уд. поверхность около 20 м²/г), а в качестве сомономеров — метилметакрилат и стирол. Реакцию радиационной прививочной сополимеризации из паровых смесей проводили в двухсекционных стеклянных ампулах (5), в качестве источника излучения использовали рентгеновскую установку типа АРХ-200-70. Относительная упругость паров смеси мономеров во всех опытах не превышала величины 0,3. Выход реакции определяли взвешиванием полимерного продукта, остающегося после растворения подложки в 30% растворе соляной кислоты. Кинетические измерения проводили в специальном кинетическом приборе (6).

Ранее было установлено, что рабочей концентрацией мономера в рассматриваемом процессе является его концентрация в адсорбционном слое (2), поэтому для сопоставления состава сополимера с составом полимеризуемой смеси мономеров необходимо знать состав адсорбционного слоя. С этой целью предварительно исследована адсорбция метилметакрилата и стирола на окиси магния из их паровых смесей и определен состав адсорбционного слоя в зависимости от состава паровой смеси. Состав адсорбционного слоя определяли в приборе, схема которого приведена на рис. 1. Прибор подсоединяли к вакуумной установке, откачивали до остаточного давления 10⁻⁴ — 10⁻⁵ мм рт. ст., после чего производили сорбцию

паров. Адсорбированную смесь вымораживали в приемник и по показателю преломления определяли состав вымороженной смеси по эмпирической формуле

$$M_c = \frac{2481,39 (n_D^{20} - 1,4145)}{4,8348 - n_D^{20}} (\%),$$

где M_c — содержание стирола в смеси в мол.%, n_D^{20} — показатель преломления смеси. При вычислении состава адсорбционного слоя по составу вымороженной смеси вводили поправку на паровую смесь, находящуюся в свободном объеме прибора.

На рис. 2 приведена найденная зависимость состава адсорбционного слоя от состава паровых смесей метилметакрилата и стирола (состав ад-

сорбционного слоя относится к одинаковой общей величине адсорбции смеси мономеров на подложке, которую обеспечивали подбором соответствующих значений упругости паровых смесей). Состав паровых смесей задавали в этих опытах составом жидких

смесей мономеров, находящихся в равновесии с парами, и их температурой. Из рассмотрения кривой рис. 2 следует, что сорбционный слой по сравнению с паровой фазой обогащен метилметакрилатом. Приведенные на графике отдельные экспериментальные точки показывают, что с изменением общей величины сорбции характер зависимости состава сорбционного слоя от состава паровой фазы не меняется.

Состав привитого сополимера определяли методом и.к. спектроскопии на образцах, полученных после растворения окиси магния. Для определения состава сополимера применяли метод базисной линии. Образцы эталонных смесей и исследуемых сополимеров готовили в виде таблеток с КВг. Градуировочные кривые строили как зависимость отношения оптических плотностей в максимуме полос поглощения 1603 см^{-1} для полистирола и 1735 см^{-1} для полиметилметакрилата от молярного отношения компонентов в эталонных образцах. Поскольку коэффициент поглощения в максимуме полосы 1735 см^{-1} приблизительно на порядок больше, чем коэффициент поглощения в максимуме полосы 1603 см^{-1} , то измерения были ограничены составами, отвечающими соотношению полистирол : полиметилметакрилат 15 : 85 (в мол.%), так как при концентрациях полистирола менее 15 мол.% ошибка в определении состава сополимера может быть весьма значительной. Относительная ошибка измерений в указанном интервале составов составляла 10—15%.

На рис. 3 представлена зависимость состава образующегося привитого сополимера от состава сорбционного слоя. Для сопоставления на этом же рисунке приведены аналогичные кривые для состава сополимера, образующегося при радикальной сополимеризации метилметакрилата и стирола в массе (7, 8) и при ионной сополимеризации этих мономеров (9). Рассмотрение данных рис. 3 показывает, что относительные активности указанных мономеров при их радиационной прививочной сополимеризации из газовой фазы на окиси магния соответствуют их активностям при сополимеризации, протекающей по радикальному механизму.

Следует заметить, что в процессе прививочной сополимеризации из двухкомпонентных газовых смесей в принципе возможно образование не сополимеров, а отдельных привитых полимеров, и поэтому а priori нельзя

Таблица 1

Растворимость полиметилметакрилата, полистирола и их сополимеров

	Ацетон	Циклогексан	Тетрахлорэтилен
Полиметилметакрилат	+	—	—
Полистирол	—	+	+
Сополимер, полученный в массе	+	—	+
Привитой продукт	+	—	+

исключить возможности получения смесей полиметилметакрилата и полистирола, состав которых близок к составу сополимера. Данные табл. 1 показывают, однако, что образования раздельно привитых полимеров в нашем случае не происходит: привитой сополимер, выделенный после растворения подложки, при обработке соответствующими растворителями ведет себя аналогично обычным сополимерам.

С выводом о радикальном механизме рассматриваемого процесса согласуются также результаты исследования влияния состава сополимеризуемой смеси в адсорбционном слое на скорость процесса (рис. 4). Из приведенных на этом графике данных видно, что малые добавки стирола к метилметакрилату приводят к резкому уменьшению скорости радиационной прививочной сополимеризации из газовой фазы. Аналогичный эффект ингибирования реакции стиролом наблюдается при сополимеризации этой пары мономеров в массе, иницируемой перекисями (⁷), и γ -излучением при 25° (¹⁰). В противоположность этому, при сополимеризации этих мономеров под действием γ -лучей в растворе хлористого этила при -78°, протекающей по ионному механизму, ингибирование наблюдается при добавлении метилметакрилата к стиролу (¹¹).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Голубев, В. В. Коршак, Б. Л. Цетлин, ДАН, 190, № 4, 846 (1970).
² Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова и др., Высокомолек. соед., 9 А, 1829 (1967).
³ А. Д. Абкин, Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 430.
⁴ Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, ДАН, 153, № 6, 1378 (1963); 158, № 5, 1159 (1964).
⁵ Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков и др., Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 487.
⁶ А. В. Власов, Н. В. Михайлов и др., Сборн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 139.
⁷ G. E. Ham, Copolymerization, N.Y.—London—Sydney, 1964.
⁸ H. W. Melville, L. Valentine, Proc. Roy. Soc., A 200, 337 (1950).
⁹ W. I. Burlant, D. K. Green, J. Polym. Sci., 31, 227 (1958).
¹⁰ В. А. Кронгауз, X. С. Багдасарьян, ЖФХ, 32, 1863 (1958).
¹¹ М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 828 (1961).