

УДК 66.095.26:678-13:678.01:54:678

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

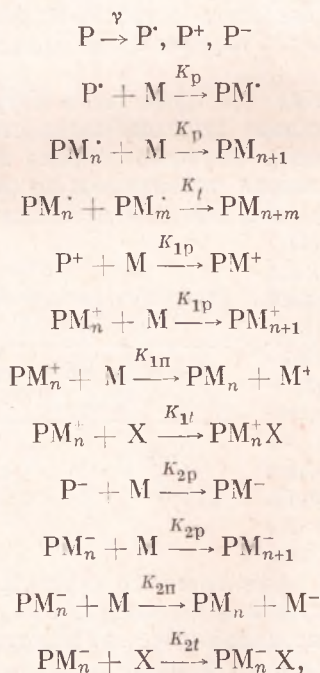
В. Я. КАБАНОВ, Л. П. СИДОРОВА, академик В. И. СПИЦЫН

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННОЙ ИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ранее нами было показано, что в условиях очень глубокой осушки можно осуществить радиационную ионную прививочную полимеризацию при комнатной температуре (¹⁻³).

Есть основания полагать, что для ряда распространенных мономеров (стирол, акрилонитрил и т. д.) радиационная прививка может быть осуществлена по радикальному, ионному и смешанному (радикальный + ионный) механизмам. Однако до настоящего времени из-за недостаточной чистоты использованных мономеров прививка наблюдалась только по радикальному механизму. Вклад того или иного механизма весьма существенно зависит в первую очередь от чистоты мономера (следы ингибирующих примесей, в основном H₂O) и условий проведения прививки (температура, мощность дозы и т. д.). В связи с изложенным целесообразно при выводе кинетических уравнений радиационной прививки учитывать возможность смешанного механизма с разными долями ионного и радикального процессов.

Общая кинетическая схема записывается в виде:



где P — полимер, K_p, K_n, K_t — константы роста, передачи и обрыва цепи, соответственно, M — мономер, X — ингибирующая примесь.

Скорость прививки (V_{пр}) равна:

$$V_{пр} = \{K_p [PM_n^{\cdot}] + K_{1p} [PM_n^+] + K_{2p} [PM_n^-]\} [M]. \quad (1)$$

Отсюда по методу стационарных состояний получается следующее уравнение для начальной скорости прививки:

$$V_{\text{пр}} = \left\{ K_p \sqrt{\frac{G_R \cdot I}{K_t}} + I \left(\frac{K_{1p} G_{R+}}{K_{1n} [M] + K_{1i} [X]} + \frac{K_{2p} G_{R-}}{K_{2n} [M] + K_{2i} [X]} \right) \right\} [M], \quad (2)$$

где G_R — радиационно-химический выход иницирующих центров, I — мощность дозы. Если $K_n = 0$, то уравнение упрощается

$$V_{\text{пр}} = V_{\text{рад}} + V_{\text{ион}} = \left\{ K_p \sqrt{\frac{G_R \cdot I}{K_t}} + \frac{I}{[X]} \left(\frac{K_{1p} G_{R+}}{K_{1i}} + \frac{K_{2p} G_{R-}}{K_{2i}} \right) \right\} [M]. \quad (3)$$

Указанное уравнение можно назвать обобщенным уравнением радиационной прививочной полимеризации, так как оно учитывает радикальные

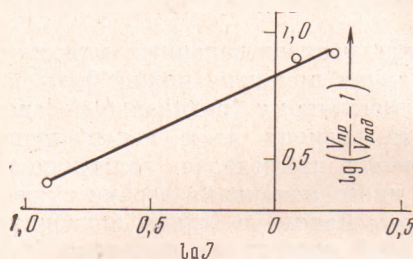


Рис. 1

и ионные процессы. Если концентрация ингибирующих примесей $[X]$ или G_{R+} и G_{R-} равны 0, то второй член пропадает, и мы имеем обычное уравнение радикальной прививки. Наоборот, при очень низкой концентрации $[X]$, при $G_{R+} \neq 0$ и $G_{R-} \neq 0$ кинетика будет определяться вторым членом, т. е. будет наблюдаться чисто ионный процесс. Для реализации ионного процесса концентрация ингибирующих примесей (H_2O) должна быть не более $\sim 10^{-6}\%$. При промежуточных значениях $[X]$ осуществляется

смешанный механизм. Одной из интересных особенностей радиационной ионной прививочной полимеризации является то, что при уменьшении $[X]$ можно значительно повысить скорость прививки. Выведенные уравнения могут использоваться в случае, если прививка не контролируется диффузией.

Для проверки уравнения (3) нами была изучена радиационная прививка стирола к полиэтилену высокой плотности. В строго идентичных условиях изучалась прививка обычного стирола и тщательно высушенного. В обычных условиях стирол прививается по радикальному механизму. Прививка проводилась прямым методом из жидкой фазы при мощностях доз 0,1–2 рад/сек. Особое

внимание было обращено на тщательность высушивания стирола и всей системы. Следует отметить, что обычные сильные осушители (металлический натрий, BaO , молекулярные сита и т. д.) не всегда приводят к хорошим результатам из-за образования на их поверхности тонкой пленки полистирола, значительно снижающей эффективность осушки. Важное условие хорошей осушки — полное отсутствие полимеризации над осушающим агентом даже в самой незначительной степени. Некоторые вещества, обладающие хорошими осушающими свойствами для обычных жидкостей, иногда дают значительно меньший эффект в случае мономеров.

Многочисленные опыты по осушке стирола показали, что хорошие результаты дает специально приготовленный силикагель. В данной работе окончательное высушивание проводилось над силикагелем марки КСМ 6П, который сначала прогревался на воздухе, а затем тренировался при $500^\circ C$ в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Подробно методика осушки описана в работе

Таблица 1

Радиационная прививка стирола (%) на полиэтилен (температура $0^\circ C$)

Мощность дозы, рад/сек	Время облучения, час.	Сухой стирол	«Сырой» стирол
0,12	18	35	9,9
1,2	1,8	28,4	5,3
1,7	1,28	23,4	4,3

(²). Скорость радиационной прививки тщательно высушенного стирола в 4—6 раз выше, чем обычного (табл. 1).

Этот эффект объясняется дополнительным вкладом в прививочную полимеризацию ионного процесса. В приведенных условиях прививка на ~70% является ионной.

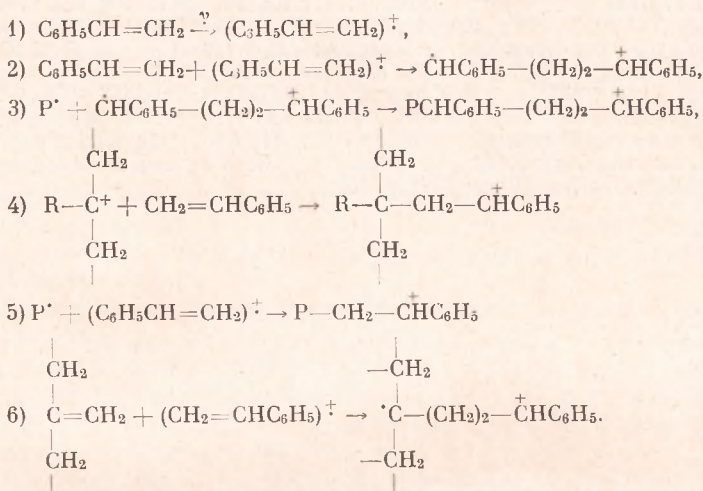
Из уравнения (3) следует:

$$\frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{рад}}} = 1 + \frac{K^{1/2}}{K_p I_R^{1/2} [X]} \left(\frac{K_{1p} I_{R+}}{K_{1t}} + \frac{K_{2p} I_{R-}}{K_{2t}} \right) \sqrt{I}. \quad (4)$$

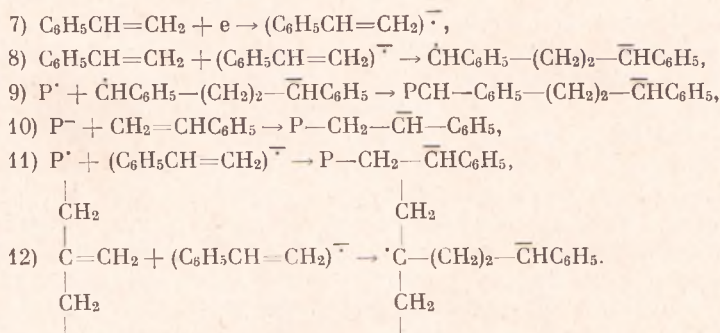
Линейная зависимость между $V_{\text{пр}} / V_{\text{рад}}$ и $\sqrt{I}$ подтверждается рис. 1. Таким образом, установлен ионный механизм радиационной прививочной полимеризации стирола.

Радиационная ионная прививочная полимеризация стирола может протекать по следующим реакциям.

Катионный механизм



Анионный механизм



Первой стадией является образование под действием излучения ион-радикалов стирола (реакции 1), 7)), которые далее по реакциям 2, 8) образуют димеры. Димеры присоединяются радикальными концами к радикалам, образованным при облучении полимера (реакции 3), 9)). Далее идет рост цепи по карбониевому или карбанионному механизму. В случае чистого стирола радиационная прививка протекает практически только по карбониевому механизму. Ионы, возникающие при облучении полиэтилена, могут непосредственно инициировать прививочную поли-

меризацию по реакциям 4), 10). Наличие остаточных двойных связей в полиэтилене винильного или винилиденевого типов может способствовать ионной прививке по реакциям 6), 12). Рост цепи при радиационной ионной прививке происходит без противоиона и, следовательно, можно говорить о наличии свободно-ионной радиационной прививочной полимеризации. Первичный акт при радиационной ионной прививке может быть радикальным или ионным. Соотношение числа этих актов зависит от условий прививки. Наличие ионов в облученном полиэтилене доказано во многих работах (⁴, ⁷), а образование ион-радикалов при облучении стирола установлено методами кинетической спектрофотометрии в работах (⁸⁻¹⁰).

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Викт. И. Спицын, ДАН, 198, 883 (1971).
² В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., A14, 2091 (1972). ³ В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, Высокомолек. соед., A15, № 9 (1973). ⁴ Е. Л. Франкевич, Усп. хим., 35, 1161 (1961). ⁵ Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Хим. высоких энергий, 5, 16 (1971). ⁶ D. Campbell, J. Polym. Sci., 138, 313 (1970).
⁷ D. C. Waterman, M. Dole, J. Phys. Chem., 75, 3988 (1971). ⁸ D. J. Metz, R. C. Potter, J. K. Thomas, J. Polym. Sci., PA-1, 5, 877 (1968). ⁹ C. Schneider, A. J. Swallow, Makromol. Chem., 114, 155 (1968). ¹⁰ K. Hayashi, Actions chimiques et biologiques des radiations, Paris, 1971, p. 146.