

УДК 541(64+15):547.371

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Я. КАБАНОВ, Р. Э. АЛИЕВ, Вал. Н. КУДРЯВЦЕВ,
академик В. И. СПИЦЫН

РАДИАЦИОННАЯ ИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

За последние годы проведены многочисленные работы по полимеризации мономеров с тройными связями, главным образом потому, что при этом получают полимеры с сопряженными связями, обладающие полупроводниковыми свойствами (¹). Радиационная полимеризация и прививка фенилацетилена (ФА) по радикальному механизму исследовалась в ряде работ (²⁻⁵).

Ранее (^{6, 7}) нами было показано, что в условиях тщательной осушки системы можно осуществить прививку целого ряда виниловых мономеров по ионному механизму при комнатной температуре. При этом было установлено, что радиационная ионная прививка идет со значительно более высокими скоростями, чем радикальная.

В связи с этим представляло интерес исследовать радиационную прививку ФА в условиях тщательного высушивания мономера. В литературе отсутствуют сведения о радиационной ионной полимеризации мономеров с тройными связями.

В настоящей работе проведена радиационная прививка из жидкой фазы в строго одинаковых условиях исходного и тщательно осушенного ФА на полиэтиленовую пленку низкой плотности (ПЭНП) толщиной 80 мкм при комнатной температуре. Методика прививки и глубокой осушки описана в работе (⁷). Привитые пленки тщательно отмывались от гомополимера бензолом, высушивались и взвешивались. Процент прививки определялся по отношению к весу исходной пленки. Полифенилацетилен (ПФА) растворим в своем мономере и высаживался из раствора метанолом. И.-к. и у.-ф. спектры снимались соответственно на спектрофотометрах UR-20 фирмы «Carl Zeiss» и EPS-3T фирмы «Hitachi». Спектры э.п.р. гомополимеров ПФА снимались на приборе ER-9 фирмы «Carl Zeiss». Для определения молекулярных весов гомополимеров и их характеристической вязкости $[\eta]$ в бензоле использовались соответственно эбулиоскопический и вискозиметрический методы. Измерения электропроводности полимеров с одинаковым процентом прививки (17%) проводились в вакуумированной ячейке двухэлектродным методом на постоянном токе в диапазоне температур 50–130°С при скорости нагрева 1,5 град/мин. Образцы предварительно отжигались при 100°С. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1. В и.-к. спектрах привитых полимеров в обоих случаях были обнаружены полосы 1610 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям сопряженных двойных связей, хотя сами спектры были идентичны.

Таблица 1

Фенилацетилен	Мощность дозы, рад/сек	Доза, Мрад	Процент прививки	Молекулярный вес	Характеристическая вязкость $[\eta]$	Число п.м.д. в 1 г гомополимера	$G_{(-M)}$, молек/100 эв
Исходный	44	80	7±0,4	9100±5%	0,127	1,6·10 ¹⁷	6,5
Осушенный	44	80	10±0,4	11 200±5%	0,156	4,2·10 ¹⁷	7,8

Из данных табл. 1 видно, что величина радиационной прививки тщательно высушенного ФА выше, чем исходного, причем повышение скорости происходит в большей степени, чем увеличение молекулярного веса. В гомополимере, полученном из осушенного ФА, число п.м.ц. в 2,5 раза выше, чем в случае исходного ФА. Сигналы э.п.р. представляют собой одиночные симметричные синглеты с g -фактором, равным 2,003, близким к g -фактору свободного электрона (рис. 1).

Анализ у.-ф. спектров гомополимеров ПФА в бензольном растворе показал, что в случае ПФА, полученного из осушенного ФА, наблюдается

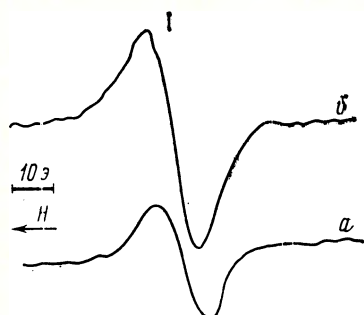


Рис. 1

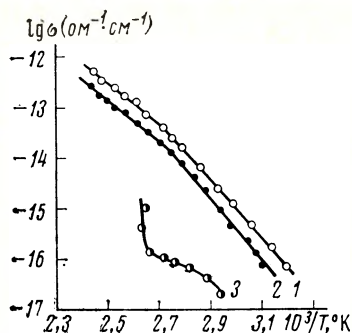


Рис. 2

Рис. 1. Спектры э.п.р. гомополимеров ПФА, полученных из исходного (а) и осушенного (б) ФА

Рис. 2. Зависимость электропроводности от температуры ПЭ, привитого с осушенным ФА (17%) (1) и привитого с исходным ФА (17%) (2); 3 — чистый ПЭ

смещение полосы поглощения в длинноволновую область приблизительно на 15 нм, что объясняется увеличением длины блока сопряжения⁽⁸⁾.

Указанные закономерности можно объяснить тем, что радиационная прививочная полимеризация тщательно высушенного ФА происходит частично по свободноанионному механизму. Иницирующим центром является анион-радикал, полученный в результате присоединения квазисвободного электрона к молекуле мономера. Указанная трактовка обосновывается тем, что известны работы по анионной нерадиационной полимеризации ФА⁽⁹⁻¹¹⁾. По всей вероятности, имеется аналогия между радиационной полимеризацией осушенного ФА и полимеризацией металлическим Na, так как общим для этих случаев является передача электрона на молекулу мономера⁽¹²⁾. Эти соображения подкрепляются также тем, что за последние годы была установлена исключительно высокая реакционная способность электронов, образующихся при облучении различных углеводородов⁽¹³⁾. Константы скоростей реакций квазисвободных, «сухих» электронов с различными веществами ($k \sim 10^{12}$ л/моль·сек) существенно выше, чем сольватированных, поэтому есть основание полагать, что реакция захвата электрона молекулой ФА происходит с достаточно высокой эффективностью.

Ранее было показано⁽¹⁴⁾, что отношение скоростей ионной и радикальной прививки (без учета константы передачи цепи) равно:

$$\left(\frac{2k_t}{k_p^2}\right)^{1/2} \left(\frac{\rho}{G_R \cdot 100N_A}\right)^{1/2} \frac{I^{1/2}}{[H_2O]} \left(\frac{k_{1p}G_R}{k_{it}}\right),$$

где k_p , k_{1p} и k_t , k_{it} — константы скорости роста и обрыва радикальной и анионной цепи; G_R и G_{R-} — радиационно-химический выход радикалов и ионных центров.

Из этого уравнения вытекает значительное увеличение доли ионного механизма и повышение скорости прививки ($k_{1p} \gg k_p$) с уменьшением $[H_2O]$. Однако из-за неизвестности кинетических констант и невозмож-

ности точного определения очень малых концентраций H_2O ($\sim 10^{-6}\%$) в замкнутой системе очень трудно оценить вклад ионных процессов. Есть основание полагать, что более тщательное высушивание еще более повысит скорость процесса. Обрыв растущей свободноанионной цепи может происходить в результате протонизации следами оставшейся воды. В настоящее время методами импульсного радиоллиза достоверно установлено, что анион-радикалы винильных мономеров обладают высокой склонностью к протонизации ($k \sim 10^9$ л/моль·сек) ⁽¹⁵⁾.

В случае полимеризации мономеров с тройными связями обрыв происходит по специфическому механизму остановки роста цепи, возможно, из-за активного взаимодействия макрорадикалов за счет образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) по теории полярных состояний.

Интересно отметить, что в случае свободноанионного роста молекулярный вес гомополимеров выше по сравнению с радикальным в совершенно одинаковых условиях радиационной полимеризации. Возможно, что в этом случае деградационная остановка роста цепи играет меньшую роль из-за взаимного отталкивания одинаково заряженных цепей. В отличие от каталитической ионной полимеризации, противоионы, возможно, не играют сколько-нибудь существенной роли в росте цепей. Следует также предположить, что скорость образования макромолекулы при свободноанионном росте больше скорости образования КПЗ и цепь успевает вырасти до значительного размера, прежде чем образуется КПЗ.

На рис. 2 приведена температурная зависимость электропроводности привитых пленок ПЭНП. Электропроводность привитых образцов при 70°С выше приблизительно на два порядка электропроводности исходной пленки ПЭ. Электропроводность пленок, привитых с осушенным ФА, несколько превышает электропроводность полимеров, привитых с исходным ФА, но энергии активации почти одинаковы. Наиболее вероятно, что повышение электропроводности связано с увеличением концентрации носителей тока. Поскольку прививка проводилась в вакууме, а для измерения использовались отожженные образцы, то такое увеличение электропроводности невозможно объяснить накоплением с дозой различных дефектов и кислородсодержащих групп. В процессе измерения электропроводности было обнаружено, что теплоустойкость привитых пленок существенно повышается по сравнению с исходным ПЭ.

Полученный ПФА хорошо растворим в бензоле, четыреххлористом углероде и диэтиловом эфире, но плохо — в ацетоне. Привитые образцы ПЭ представляют собой пленки желтого цвета и их механические свойства (эластичность, гибкость) близки к свойствам исходного непривитого ПЭ.

Таким образом, есть основание полагать, что, понижая содержание воды в ФА, можно увеличивать электропроводность радиационно-привитых материалов на основе ПЭ и, возможно, других полимеров.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Берлин и др., Химия полисопряженных систем, М., «Химия», 1972.
- ² И. М. Баркалов, В. И. Гольданский и др., Тр. II Всесоюз. совещ. по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 455.
- ³ А. В. Власов, Н. В. Михайлов и др., Хим. волокна, № 6, 24 (1963).
- ⁴ Ш. А. Курбанов, У. Н. Мусаев и др., Научн. тр. Ташкентск. гос. унив. им. В. И. Ленина, в. 419, 1972.
- ⁵ Hagiwara Miyuki, Tagawa Toru et al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., v. 11, № 10, 613 (1973).
- ⁶ В. Я. Кабанов, Л. П. Сидорова, В. И. Спичин, ДАН, т. 211, 889 (1973).
- ⁷ В. Я. Кабанов, Р. Э. Алиев, Высокомолек. соед., т. B17, 29 (1975).
- ⁸ H. Kuhn, J. Chem. Phys., v. 16, 840 (1948).
- ⁹ М. А. Гейдерих и др., Высокомолек. соед., т. B12, 870 (1969).
- ¹⁰ Н. Ф. Зализная, Сб.: Нефтехим. синтез и высокомолек. соед., № 2, М., «Наука», 1973, стр. 308.
- ¹¹ А. А. Берлин, А. И. Каданцева и др., Высокомолек. соед., т. A17, 821 (1975).
- ¹² N. G. Gaylord, S. S. Discit, J. Polym. Sci., Macromol. Rev., v. 8, 51 (1974).
- ¹³ B. S. Yakovlev, I. A. Boriev et al., Int. J. Radiat. Phys. Chem., v. 4, 395 (1972); B. S. Yakovlev, I. A. Boriev, A. A. Balakin, Ibid., v. 6, 23 (1974).
- ¹⁴ V. Ya. Kabanov, L. P. Sidorova, V. I. Spitsyn, Europ. Polym. J., v. 10, 1153 (1974).
- ¹⁵ O. Brede, W. Helmstreit, R. Mehnert, J. Prakt. Chem., v. 316, № 3, 402 (1974).