

ГАЗОФАЗНАЯ ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА
С ПОЛИЭТИЛЕНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ГАММА-РАДИАЦИИ

Р. Г. АРШАКУНИ, Г. А. ГАБРЕЛЯН и В. А. ГОЛЬДИН

Институт физических исследований АН Армянской ССР (Аштарак)

Поступило 15 VIII 1972

Показана возможность получения привитых сополимеров полиэтилена и полихлоропрена методом газовой привитой полимеризации под действием гамма-радиации.

Рис. 2, библиографические ссылки 8.

Получение привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) и полихлоропрена (ПХП) обычными химическими методами представляется практически невозможным ввиду химической устойчивости ПЭ.

Нами показана возможность получения таких сополимеров методом радиационной газовой привитой полимеризации [1]. Сущность его состоит в облучении нестабилизированной ПЭ пленки в парах мономера хлоропрена (ХП) в воздушной среде. На рис. 1 приведена конструкция радиационно-химического аппарата (РХА) для газовой привитой полимеризации ХП к ПЭ и показан принцип его действия. С помощью релейного устройства в РХА производится раздельный автоматический нагрев жидкого хлоропрена при 58—60° и хлоропрена в газовой фазе при 65—70°. Такой раздельный нагрев необходим для уменьшения конденсации паров ХП на ПЭ пленках и исключения возможности образования гомополихлоропрена в процессе облучения. В каждой серии экспериментов использовалось по 20 мл жидкого ХП, стабилизированного 2—3% (по весу) «неозона Д». Размеры ПЭ пленок составляли по толщине 40 мк, по диаметру 11 см. Облучение проводили на изотопной (Co⁶⁰) гамма-установке типа К-120.000 М.

После облучения образцы привитых сополимеров обрабатывали последовательно четыреххлористым углеродом и ацетоном для удаления гомополимера, образование которого в небольших количествах не исключено. Вследствие происшедшей радиационной прививки ХП к ПЭ из газовой фазы количество привитого ПХП определяли по привесу к необлученному образцу ПЭ.

Кинетические закономерности степени прививки ХП к ПЭ представлены на рис. 2. Для оценки возможности протекания процесса цепной полимеризации вычислялась величина радиационно-химического выхода прививки по соотношению (1):

$$G = \frac{g \cdot N_0}{M \cdot D} \cdot 100,$$

где G — радиационно-химический выход прививки; молекул ХП/100 эв; g — степень прививки ХП, г/г привитого сополимера; N — число Авогадро; M — молекулярный вес ХП; D — поглощенная доза, эв/г.

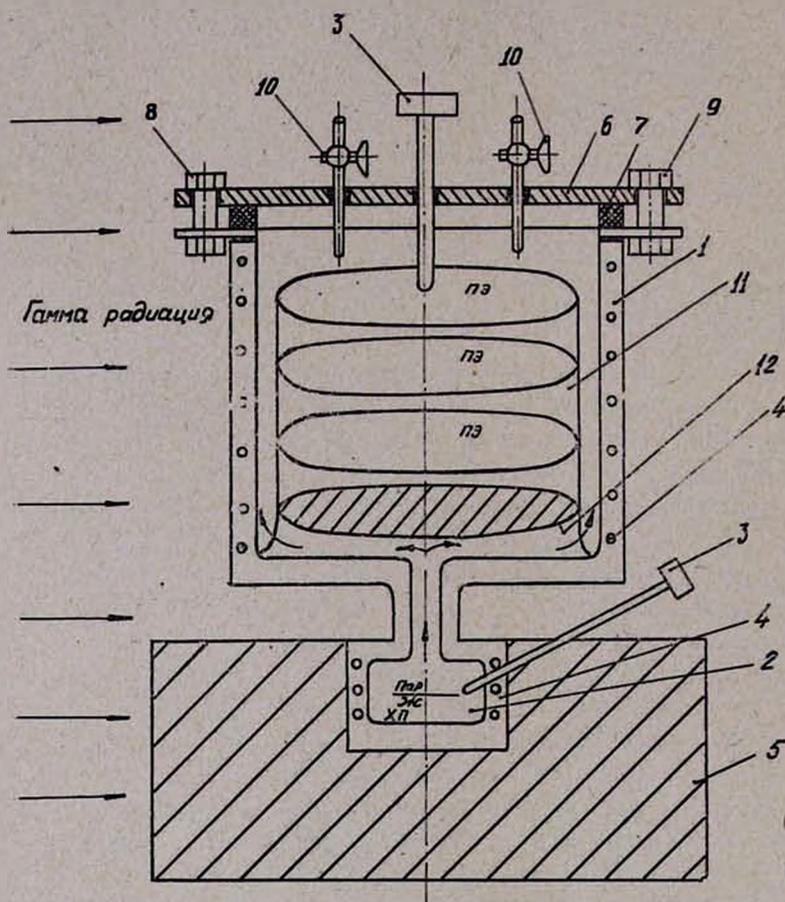


Рис. 1. Радиационно-химический аппарат для газофазной привитой сополимеризации хлоропрена к полиэтилену: 1 — реактор, 2 — «карман» с жидким ХП, 3 — термопара, 4 — нагревательный элемент, 5 — свинцовая защита, 6 — крышка, 7 — резиновая прокладка, 8, 9 — крепящие винты, 10 — двухходовой кран, 11 — штатив для крепления пленок ПЭ, 12 — экран для равномерного распределения паров ХП по объему реактора.

Экспериментально полученные значения величин $G \approx 10^3$ свидетельствуют о цепном характере протекания процесса радиационной прививки [2, 3]: $G = 1620$ (при МД = 0,68 Мрад/час) и $G = 1280$ (при МД = 1,2 Мрад/час). Экспозиция составляла в обоих случаях 90 мин. (меньшее значение G при большой интенсивности радиации соответ-

ствуется известной для радиационных процессов закономерности [2, 3] $G = kP^n$, где P — интенсивность радиации МД).

Из проведенных экспериментов может быть дано следующее объяснение механизма процесса радиационной прививки ХП к ПЭ. Под действием радиации на ПЭ при 60° в атмосфере воздуха образуются гидроперекисные макромолекулы, распадающиеся с заметной скоростью с образованием макрорадикалов [4], могущие затем дать начало привитой цепи, непосредственно взаимодействуя с мономером ХП из газовой

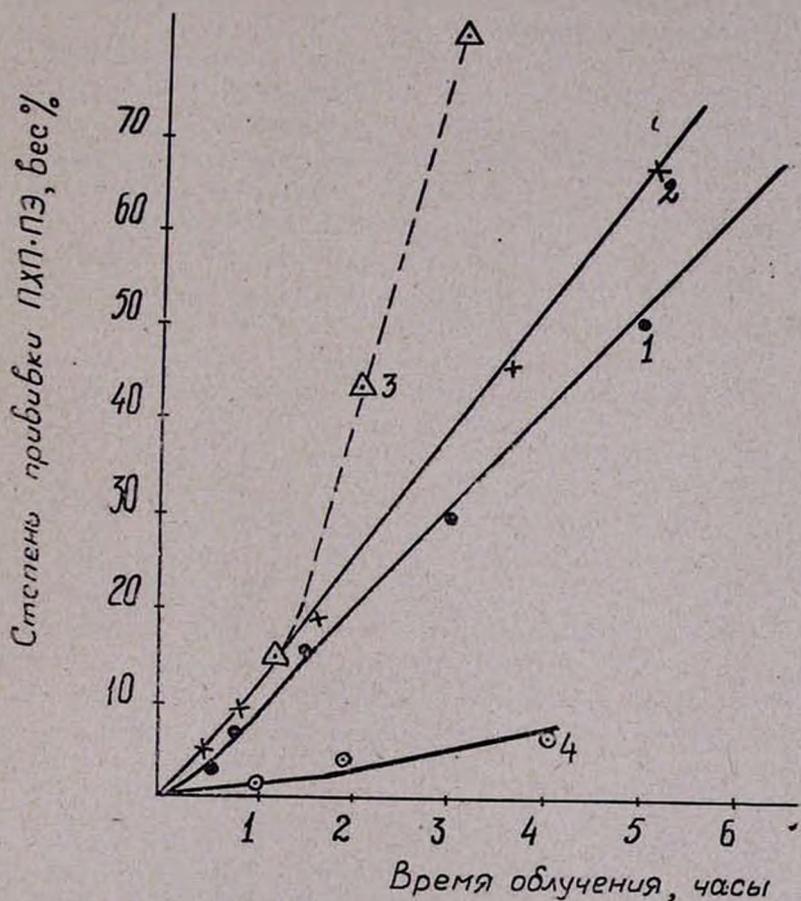


Рис. 2. Зависимость степени прививки полихлоропрена к полиэтилену от времени облучения для различных мощностей доз M рад/час (в атмосфере воздуха): 1 — 0,9; 2 — 1,3; 3 — 1,2 („подпитка“) + 20 мл ХП через каждый час; 4 — 1,2 (атмосфера CO_2).

фазы. С другой стороны, молекулы ХП образуют перекиси при взаимодействии с кислородом (даже в отсутствии радиации при низких температурах [5]). Перекиси ХП также легко разлагаются при температурах выше 0° с образованием радикалов [5], способствующих привитой полимеризации. Таким образом, в этом случае особенностью прививки яв-

ляется стимулирующее действие O_2 , в отличие от прививки виниловых мономеров, где O_2 является ингибитором [4]. Стимулирующее действие O_2 наблюдалось также при радиационной полимеризации чистого ХП в массе [6].

Значительное ускорение процесса прививки ХП к ПЭ в случае их одновременного облучения в присутствии кислорода (при сравнении с процессом прививки в атмосфере CO_2 , рис. 2, соответственно кр. 2 и 4) позволяет считать, что радиационное окисление ХП в газовой фазе (наряду с радиационным окислением ПЭ) является одним из определяющих факторов радиационной прививки ХП к ПЭ.

Замедляющим фактором процесса радиационной прививки в условиях опыта является, по-видимому, частичное образование низкомолекулярных форм [6] в жидком мономере, несмотря на защитную роль стабилизатора «неозона Д», введенного в мономер до облучения. В результате, концентрация ХП в газовой фазе уменьшается, и это ограничивает получение образцов ПЭ с высокой степенью прививки ХП. При дополнительном введении («подпитке») в систему жидкого ХП (рис. 2, кр. 3) могут быть получены образцы привитого сополимера с содержанием до 80% (по весу) привитого ПХП.

ИК спектры образцов свидетельствуют, что наряду с прививкой ПХП к ПЭ имеет место окисление привитых сополимеров — наличие групп $C=O$ (полоса $1720-1740\text{ см}^{-1}$) и группы $C-O-C$ (полоса $1050-1300\text{ см}^{-1}$). Облучение ведет к частичной аморфизации кристаллических областей ПЭ (увеличение интенсивности при 715 см^{-1} , характеризующей аморфность ПЭ, по отношению к компоненте 730 см^{-1} , связанной с кристаллическостью ПЭ). Наличие прививки определяется полосой 1662 (валентные колебания $C=C$), 820 (деформационные колебания CH в группе $CCl=CH$), $600-650\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания $C-CI$ в ХП звеньях привитых ПХП). Идентифицированы также полосы 1663 (*1,4-транс* в ПХП) и 1653 см^{-1} , указывающие на наличие небольших количеств звеньев *1,4-цис* в ПХП. Последнее свидетельствует, что радиационная прививка ХП и ПЭ идет по механизму *1,4* преимущественно в *транс*- и в меньшей степени в *цис*-форме. Образование «сшивки» в привитых цепях ПХП возможно при дозах облучения, больших $1-2\text{ Мрад}$, по аналогии с жидкофазной радиационной полимеризацией ХП [2, 6], для которой экспериментально найдена доза начала «сшивания».

Косвенные данные о «сшивке» нами получены по адгезионным испытаниям привитых сополимеров [7].

В заключение укажем на возможность получения односторонне привитых сополимеров ПХП и ПЭ с помощью облучения пленок ПЭ на линейном электронном ускорителе [8] с энергией в 300 кэВ и последующем выдерживании их в парах ХП, что нами экспериментально подтверждено.

ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ԳՏՆՎՈՂ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏԵՂ
ՊՈԼԻԵԹԻԼԵՆԻՆ Դ-ՃԱՌԱԳԱՑՔՄԱՆ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Ռ. Գ. ԱՐՇԱԿՈՒՆԻ, Գ. Ա. ԳԱԲՐԵԼՅԱՆ և Վ. Ա. ԳՈԼԴԻՆ

Ցույց է տրված γ -ճառագայթման ազդեցությամբ գազային ֆազում գտնվող պոլիքլորոպրենի և պոլիէթիլենի պատվաստված համատեղ պոլիմերի ստացման հնարավորությունը:

Հետազոտված է ռադիացիոն պատվաստման պրոցեսը, որն ընթանում է շղթայական մեխանիզմով (ռադիացիոն քիմիական ելքը $\sim 10^3$), թթվածնի առկայությունը խթանում է պրոցեսը:

Պատվաստված համատեղ պոլիմերների ինֆրակարմիր սպեկտրները ցույց են տալիս, որ պոլիէթիլենին քլորոպրենի պատվաստումն իրականացվում է գլխավորապես տրանս-1,4 մեխանիզմով:

GAS-PHASE INCULCATED POLYMERIZATION OF CHLOROPREN
WITH POLYETHELIN SUBJECTED TO γ -RADIATION

R. G. ARSHAKOUNY, G. A. GABRELIAN and V. A. GOLDIN

The possibility of copolymerization of inculcated chloroprene in gaseous phase subjected to γ -radiation with polyethelene membrane is demonstrated. The prosence of oxygen stimulates the process.

The infrared spectrum of the inculcated copolymers show that copolymerization realized mainly by the *trans*-1,4 mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Аршакуни, Г. А. Габрелян, В. А. Гольдин, Авт. свидет. № 256240 от 26 июня 1968 г.
2. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, Изд. «Химия», Л., 1967.
3. И. В. Верецинский, А. К. Пикаев, Введение в радиационную химию, Изд. АН СССР, М., 1963.
4. Радиационная химия полимеров, Сб., Изд. «Наука», М., 1961.
5. W. Kern, H. Fokusch, A. Wolfram, Makromol. Chem., 3, 223 (1949); 4, 213 (1950).
6. В. С. Иванов, Вестник Ленингр. Ун-та, Серия физ. и хим., № 22, вып. 4 (1965).
7. Р. Г. Аршакуни, Р. А. Мкртчян, Г. А. Габрелян, В. А. Гольдин, Арм. хим. ж., 22, 856 (1969).
8. Электронные ускорители, Атомиздат, М., 1966.