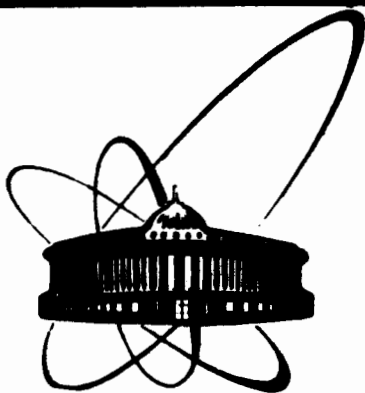


89-48



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА**

ЖС 74

18-89-48

**Н.И.Житарюк, П.А.Загорец, В.И.Кузнецов**

**КИНЕТИКА РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА  
НА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ  
ЯДЕРНЫХ МЕМБРАНАХ**

Направлено в журнал "Химия высоких энергий"

**1989**

Развитие физики тяжелых ионов создало основу для разработки качественно нового мембранного материала - ядерных мембран (ЯМ). Их получают путем облучения полимерных пленок ускоренными тяжелыми ионами с последующей химической обработкой в растворе щелочи [1]. К настоящему времени разработана технология изготовления ЯМ с диаметром пор в весьма широком диапазоне - от нескольких десятков нанометров до десятков микрометров. Наиболее подходящий материал для производства ЯМ - полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) пленка. ЯМ, изготовленные на ее основе, имеют поры с очень малой конусностью.

В ряде работ была показана возможность дальнейшего улучшения эксплуатационных параметров полимерных мембран в результате модифицирования их поверхностных свойств [2, 3]. Однако до настоящего времени отсутствуют систематизированные данные по изменению свойств ЯМ методами радиационной прививочной полимеризации (РПП). Имеющиеся работы дают основание полагать, что это - один из наиболее перспективных методов, направленных на получение мембран с новыми, заранее заданными свойствами [4].

Цель настоящей работы - исследование кинетики процесса РПП стирола на лавсановых ЯМ.

Ядерные мембраны получали на основе двухосно-ориентированной ПЭТФ-пленки (лавсан) толщиной 10 мкм (Л-10). Радиационную прививочную полимеризацию проводили двумя методами: методом предварительного облучения на воздухе - пероксидный метод (ПМ); методом предварительного облучения в вакууме - метод пост-эффекта (МПЭ). В ПМ после облучения образцов на  $\gamma$ -установке ( $^{137}\text{Cs}$ ) реакцию прививки проводили в атмосфере аргона. В МПЭ процессы облучения и прививки протекали в вакууме. Степень прививки определяли по приросту образца мембраны или пленки. Для прививки использовали свежеперегнанный под вакуумом стирол. Гомополимер отмывали бензолом в аппарате Сохслета. Набухание мембран и пленок изучали методом взвешивания на весак. Погрешность взвешивания не более 0,05 мг, а относительная погрешность не превышала 1%. Обозначение ЯМ с диаметром пор 0,05, 0,1 и 1 мкм (пористостью 8-9%) - 0,05-ф, 0,1-ф и 1-ф соответственно.

Для описания процесса прививочной полимеризации МПЭ необходимо применять нестационарную кинетику. Кинетическую схему элементарных реакций можно представить следующим образом:

иницирование:



$$v_{и} = k_{и} [R^{\cdot}] [M], \quad (1a)$$

продолжение цепи:



$$v_{п} = k_{р} [RM^{\cdot}] [M], \quad (2a)$$

обрыв цепи:



или диспропорционирования

$$v_{о} = k_{о} [RM^{\cdot}]^2. \quad (3a)$$

В этой схеме  $R^{\cdot}$ ,  $RM^{\cdot}$  и  $M$  - полимерный радикал, растущий макро-радикал и мономер соответственно;  $k_{и}$ ,  $k_{р}$ ,  $k_{о}$  - константы скорости инициирования, роста и обрыва цепи соответственно.

При  $70^{\circ}C$  степень набухания  $\chi_M$  0,1-Ф и 1-Ф достигает равновесного значения за несколько минут. Таким образом, диффузия мономера не является лимитирующей стадией процесса прививочной полимеризации при тех временах реакции, которые применяются в данной работе (1 - 40 часов).

Рассмотрим вначале первый способ решения этой системы кинетических уравнений. Предположим, что как растущие, так и первичные радикалы характеризуются одинаковой реакционной способностью друг к другу, то есть одно и то же значение  $k_{о}$  применимо для описания реакции бимолекулярного обрыва различных радикалов. Тогда концентрация свободных радикалов, в том числе и растущих привитых цепей, будет уменьшаться в процессе прививки согласно уравнению:

$$-d[RM^{\cdot}]/dt = k_{о} [RM^{\cdot}]^2. \quad (4)$$

В результате интегрирования уравнения (4) имеем

$$[RM^{\cdot}] = [RM^{\cdot}]_o / (1 + k_{о} [RM^{\cdot}]_o t), \quad (5)$$

где  $[RM^{\cdot}]_o$  - начальная концентрация инициирующих радикалов,  $t$  - время прививки. Тогда скорость прививки согласно уравнению (2a):

$$v_{п} = k_{р} [M] [RM^{\cdot}] = k_{р} [M] [RM^{\cdot}]_o / (1 + k_{о} [RM^{\cdot}]_o t). \quad (6)$$

Предположим далее, что равновесное значение концентрации мономера не изменяется во время реакции с ростом содержания привитого полимера. Тогда, интегрируя (6), можно получить уравнение, выражающее изменение степени прививки во время реакции:

$$Q_{п} = k_{р} k_{о}^{-1} [M] \ln(1 + k_{о} [RM^{\cdot}]_o t). \quad (7)$$

При достаточно длительных временах реакции, когда  $k_{о} [RM^{\cdot}]_o t \gg 1$ , уравнение (7) упрощается:

$$Q_{п} = k_{р} k_{о}^{-1} [M] \ln(k_{о} [RM^{\cdot}]_o t). \quad (7a)$$

Согласно второму способу решения системы кинетических уравне-

ний (1а) - (3а) для скорости обрыва цепи из (2а) и (3а) имеем

$$V_o = k_o V_p^2 / (k_p [M]^2), \quad (8)$$

В общем случае концентрации растущих радикалов в нестационарных условиях можно записать [5]:

$$[RM\cdot] = \int_0^t V_i dt - \int_0^t V_o dt, \quad (9)$$

Исключая величины  $[RM\cdot]$  и  $V_o$  из (2а), (8) и (9) и полагая  $[M]$  постоянной в течение всего процесса прививки, имеем

$$V_p = k_p [M] \int_0^t V_i dt - \frac{k_o}{k_p [M]} \int_0^t V_p^2 dt, \quad (10)$$

Перепишывая это уравнение в виде

$$\frac{V_p}{\int_0^t V_p^2 dt} = \frac{k_p [M] \int_0^t V_i dt}{\int_0^t V_p^2 dt} - \frac{k_o}{k_p [M]} \quad (11)$$

из отрезка, отсекаемого на оси ординат, при получении линейной зависимости  $V_p / \int_0^t V_p^2 dt$  от  $1 / \int_0^t V_p^2 dt$  можно найти  $k_p / k_o$ .

Прививка пероксидным методом может описываться различными кинетическими уравнениями. В том случае, когда инициатором являются захваченные радикалы или пероксирадикалы, могут быть использованы подходы, изложенные выше для МГЭ. Когда реакцию иницируют только продукты разложения пероксидных соединений ( $k_p$  - константа скорости разложения пероксида), нетрудно получить следующее уравнение:

$$V_p = k_p [M] k_p^{1/2} [ROOR]_o^{1/2} k_o^{1/2} \exp(-k_p t/2). \quad (12)$$

Интегрируя (12), получаем уравнение для степени прививки:

$$Q_p = 2k_p [M] [ROOR]_o^{1/2} (k_o k_p)^{-1/2} (1 - \exp(-k_p t/2)). \quad (13)$$

После разложения экспоненциальной функции в степенной ряд имеем

$$Q_p = k_p (k_p / k_o)^{1/2} [ROOR]_o^{1/2} [M] t. \quad (14)$$

Обработка кривых накопления согласно уравнению (7а), приведенная на рис. 1, дает возможность оценить соотношение  $k_p / k_o$ . При этом, если в МГЭ имеем линейную зависимость  $Q_p$  от  $\lg t$ , то в ПМ линейность соблюдается только на начальном участке. С другой стороны, линейность кривых накопления, полученных в ПМ, описывается (за исключением начального участка) уравнением (14) (рис. 2). Обработка кривых накопления согласно уравнению (11) приведена на

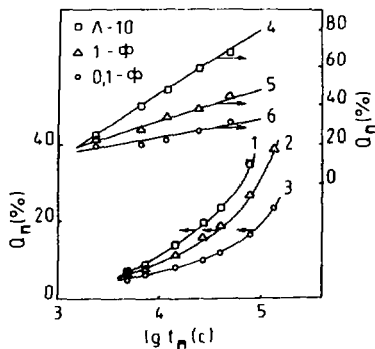


Рис. 1. Полулогарифмическая зависимость степени прививки полистирола от времени реакции. 1 - 3 - пероксидный метод, температура прививки  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,75$  Гр/с,  $\nu = 175$  кГр; 4 - 6 - метод пост-эффекта,  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,75$  Гр/с,  $\nu = 50$  кГр.

Рис. 2. Кривые накопления полистирола при прививочной полимеризации пероксидным методом. Поглощенная доза 175 кГр, температура процесса  $70^\circ\text{C}$ .

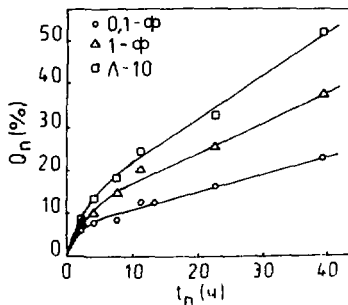


рис. 3. Точки удовлетворительно укладываются на линейную зависимость для МГЭ и для начального участка кривой накопления, полученной в ПМ.

На рис. 4 приведены кривые изменения степени прививки с течением времени выдержки образцов в вакууме и на воздухе после предварительного облучения на воздухе. Согласно уравнению (7а) степень прививки определяется, в частности, начальной концентрацией активных центров  $[R']_0$ , доступных для мономера. Последняя, по аналогии с концентрацией растущих макрорадикалов, изменяется во время хранения облученного образца по уравнению (5), в которое вместо констан-

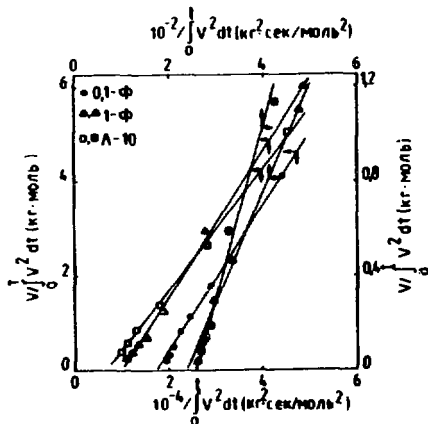
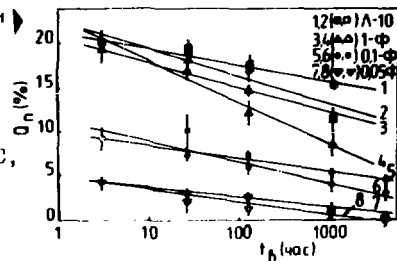


Рис. 4. Зависимость степени прививки полистирола от времени и условий выдержки активированных на воздухе и излучением ядерных мембран и пленки. Условия хранения: комн. температура, в темноте. Условия прививки:  $T = 70^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 8,2$  ч. Условия облучения:  $p = 0,75$  Гр/с,  $d = 175$  кГр. Темные символы - выдержка в вакууме, светлые - на воздухе.

Рис. 5. Графическое представление уравнения (11). Темные символы - метод пост-эффекта, светлые - перексидный метод.  $T = 70^{\circ}\text{C}$ ,  $d = 50$  кГр (МПО) и  $175$  кГр (МЛ).



ты скорости обрыва растущих цепей необходимо подставить константу гибели радикалов в ГЗТФ ( $k_p$ ), а вместо времени прививки  $t$  время выдержки  $t_B$ . Тогда при больших временах выдержки, когда единицей в знаменателе можно пренебречь, имеем

$$Q_n = \frac{k_p [M]}{k_o} \ln \left( \frac{k_o t}{k_p t_B} \right). \quad (15)$$

Это уравнение можно применить к описанию влияния времени выдержки на течение процесса прививки. Линейная зависимость  $Q_n$  от  $\lg t_B$ , полученная экспериментально (рис. 4), следует также из уравнения (15). По углу наклона этой зависимости также можно определить  $k_p/k_o$ .

В таблице приведены значения  $k_p/k_o$ , полученные на основании описания экспериментальных зависимостей различными кинетическими

Таблица  
Соотношение кинетических констант процесса РПГ  
стирола на ПЭТФ

Образец	$k_p/k_o$					
	Пероксидный метод			Метод пост-эффекта		
	из (7а)	из (11)	из (15) выдержка на воздухе	из (15) выдержка в вакууме	из (11)	из (7а)
0,1-Ф	0,3	0,4	$0,8 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	-	0,3
1-Ф	0,4	0,8	$1,5 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	1,1	0,6
Л 10	0,6	1,4	$1,1 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	0,7	1,2

уравнениями. Из данных этой таблицы можно сделать следующие выводы:

- 1)  $k_p/k_o$ , как правило, растет в ряду  $0,1 \text{ Ф} < 1 \text{ Ф} < \text{Л-10}$ , т.е. по мере роста расстояния между порами (по-видимому, из-за отличия структуры лавсановой пленки от структуры мембраны, что в свою очередь является следствием обработки последней в растворе щелочи, эта закономерность для Л 10 не всегда выполняется). Таким образом, с ростом эффективной толщины подложки уменьшается  $k_o$  (по аналогии с выводами авторов работы [6]).
- 2) Значения  $k_p/k_o$ , полученные различными методами обработки экспериментальных данных, близки друг к другу.
- 3) Поскольку соотношение констант в ПМ незначительно отличается от их соотношения в МПЭ, то различие в скоростях накопления привитого полимера в этих методах прививки можно объяснить различной концентрацией иницирующих центров. В ПМ концентрация радикалов, способных к иницированию реакции прививки, протекающей при  $70^\circ\text{C}$ , значительно ниже, чем в МПЭ.
- 4)  $k_p/k_o$ , полученные в данной работе, находятся в пределах значений, определенных различными авторами при прививочной полимеризации стирола на полимерных подложках [7,8].

Проведенные кинетические исследования реакции прививки стирола на ПЭТФ позволяют сделать заключение о возможной природе иницирующих прививку радикальных центров. В МПЭ такими центрами являются захваченные радикалы.

В ПМ на начальной стадии при  $\gamma_0 \approx$  прививка инициируется преимущественно захваченными радикалами. В дальнейшем в инициирование постепенно вовлекаются радикалы, образованные при разложении пероксидных соединений. Это следует из:

- соблюдения линейной зависимости  $\ln \frac{1}{1-\alpha}$  от  $19 t$  только на начальном участке кривой накопления привитого полимера (рис. 1) по аналогии с той же зависимостью в МБ, где инициирование заведомо осуществляется захваченными радикалами;

удовлетворительного описания начального участка кривой накопления уравнением (11) - рис. 3;

- отсутствия линейной зависимости на начальном участке кривых накопления при прививке ПМ - рис. 2;

- уменьшения скорости прививки при переходе от 1-Ф к 0,1 Ф и далее к 0,05-Ф, несмотря на рост удельной поверхности подложки, снижение расстояния между пораами и облегчение диффузии кислорода;

более высокой скорости прививки, получаемой на образцах УМ и пленки, облученных на воздухе и хранившихся после завершения облучения в вакууме, по сравнению с образцами, имеющими при хранении контакт с кислородом воздуха - рис. 4.

Поскольку при облучении ПЭТФ на воздухе радикалы, размещенные в аморфной фазе, быстро окисляются [9,10], источником активных центров, инициирующих прививку, могут служить только кристаллиты. При этом радикалы, локализованные в объеме кристаллитов, либо диффундируют к их поверхности (под воздействием разности концентрации парамагнитных центров в аморфных и кристаллических областях полимера), где затем инициируют рост привитых цепей [11], либо размещенные в аморфной фазе привитые цепи, оказывая давление на кристаллиты, приводят к их разрушению, что вызывает уменьшение кристалличности подложки и появление, наряду с имеющимися, новых радикальных центров [12, 13].

### Литература

1. Флеров Г. Н. - Вестник АН СССР, 1984, № 4, с.35.
2. Harjanto F., Mendjel N., Sledz J., Schue F. - Makromolekulare Chemie, 1985, v.186, p.559.
3. Ясинов А. А., Глейзер С. В., Ефремов А. А., Гайдукова И. П. - Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей (27-29.5.1987). Моск. хим.-техн. ин-т им. Д. И. Менделеева. М., 1987, т. 1, с.50.



4. Marchand J. — *Revue Generale Caoutchoucs Plastiques*, 1973, v.50, p.929.
5. Kagiya I., Izu M., Machi S., Fukui K. — *Bulletin Chemical Society Japan*, 1967, v.40, p.1049.
6. Кирюжин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольдманский В.И. — *Доклады АН СССР*, 1971, т.199, с.857.
7. Omichi H., Araki K. — *Journal Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 1976, v.14, p.2775.
8. Bhattacharyya S.N., Maldas D. — *Journal Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 1983, v.21, p.3291.
9. Campbell D., Monteith L.K., Turner D.F. — *Journal Polymer Science: Part A-1*, 1970, v.8, p.2703.
10. Schaupert K., Albrecht D., Armbruster P., Spohr R. — *Applied Physics A*, 1987, v.44, p.347.
11. Memetea I., Stannett V.F. — *Polymer*, 1979, v.20, p.469.
12. Bonnefis J.C., Puig J.R. — *Journal Applied Polymer Science*, 1971, v.15, p.553.
13. Саидов Д., Хабибуллаев Х., Марупов Р.М. и др. — *Журнал прикладной спектроскопии*, 1979, т.30, с.947.

Рукопись поступила в издательский отдел  
25 января 1989 года.