

УДК 66.095.26+678.674+678.675+678.746

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
СТИРОЛА НА КАПРОНОВЫХ И ЛАВСАНОВЫХ ВОЛОКНАХ\***

**A. И. Куриленко, Л. В. Сметанина, Л. Б. Александрова,  
В. Л. Карпов**

Прививкой различных мономеров удается изменять свойства волокон и пленок из полимеров в нужном направлении (1).

Ранее было установлено [2], что прививка винильных мономеров из газовой фазы на волокна приводит к значительному изменению их поверхностных свойств, зависящему от природы и количества привитого полимера. В частности, в случае прививки стирола на капроновое волокно наибольшие изменения свойства поверхности наблюдаются при содержании привитого полимера порядка 1% от веса волокна [3].

Для выбора оптимальных условий проведения процесса прививки на волокнах, обеспечивающих нужную длину привитых цепей и распределение их по сечению волокна, необходимо иметь данные о механизме процесса.

В данном сообщении изложены результаты изучения процесса привитой полимеризации стирола на капроновых и лавсановых волокнах, инициируемой методом предварительного облучения полимера в вакууме с последующим помещением в пары мономера и методом непосредственного облучения полимера в парах мономера.

Выбранная методика инициирования прививки позволила свести к минимуму образование гомополимера. Образование гомополимера затрудняет изучение процесса привитой полимеризации и выяснение сущности вызываемых ею изменений свойств полимерных материалов, в особенности высокоориентированных волокон, обладающих сложной надмолекулярной структурой.

В процессе привитой полимеризации измеряли концентрацию радикалов в волокне и изменение веса образца. Эти данные сопоставляли с результатами измерения сорбции стирола волокнами.

#### Методика экспериментов

Опыты проводили с промытыми полиамидными (капроновыми) и полиэтилентерефталатными (лавсановыми) волокнами диаметром 20  $\mu$  (табл. 1).

Для опыта брали 0,3—0,5 г волокна. Волокна отмывали от замасливателя последовательно бензolem, ацетоном, дихлорэтаном (или эфиrom) при комнатной температуре, затем выдерживали до постоянного веса при 20—40° в вакууме при одновременном вымораживании паров в ловушке, помещенной в жидкий азот. Взвешивание проводили с точностью  $\pm 0,1$  мг.

После проведения процесса привитой полимеризации образцы отмывали от гомополимера бензolem в аппарате Сокслета (до достижения постоянного веса).

\* 1-е сообщение из серии «Модификация свойств высокоориентированных волокон прививкой винильных мономеров».

Предел прочности при растяжении и разрывное удлинение определяли при 20° с образцами нитей длиной 100 мм при скорости растяжения 20 мм/мин. Измерения механических характеристик проводили до отмычки гомополимера, так как прогрев лавсанового волокна в бензole приводит к увеличению разрывного удлинения вдвое.

Таблица 1

Характеристика волокон

Волокно	N <sub>m</sub>	Прочность нити, кГ	Разрывное удлинение, %	Δn *
Капроновое	34,5	1,55	17	0,0562
Лавсановое (1)	34	1,0	17	0,203
Лавсановое (2) **	35,4	1,3	20	—

\* Величина двойного лучепреломления. \*\* Матированное волокно.

Величину двойноголучепреломления ( $\Delta n$ ) полiamидных волокон измеряли на поляризационном микроскопе МИН-8 при помощи кварцевого клина. Для лавсановых волокон измерения проводили на микроскопе МИН-5 при помощи компенсатора Берека с дополнительной компенсирующей кварцевой пластинкой с разностью хода в 2470 мк. Каждый результат — среднее из 30 измерений; ошибка  $\pm 5\%$ .

Стирол отмывали от ингибитора 10%-ным водным раствором KOH, отмывали щелочью водой, сушили над хлористым кальцием и затем перегоняли в вакууме при 38—40°.

Облучение  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  проводили при комнатной температуре на установке К-120 000. Дозу определяли ферросульфатным методом.

Прививку методом непосредственного облучения волокон в парах мономера проводили в стеклянных ампулах. Перед опытом волокна и стирол освобождали от следов кислорода: стирол — трехкратным повторением операции: замораживание мономера — вакуумирование до  $10^{-3}$  мм — размораживание мономера; волокно выдерживали при давлении  $10^{-4}$  мм и комнатной температуре 2—3 часа, после чего ампулу вакуумировали и запаивали. Облучение начинали после достижения равновесной сорбции стирола волокном; ампулы вскрывали через одинаковое время после прекращения облучения. В каждую ампулу помещали по два образца волокон; один — капронового, другой — лавсанового.

Концентрацию радикалов в облученных волокнах измеряли на установке ЭПР-2 ИФХ АН СССР. Сорбцию стирола волокнами измеряли на пружинных весах. Изменение веса регистрировали с точностью 0,01%. Во всех опытах давление паров стирола было равно 5 мм (упругость паров насыщения при 20° [4]).

При изложении результатов опытов количество привитого стирола ( $P$ ) выражено в процентах от исходного веса образца

$$\Delta P = \frac{P - P_0}{P_0} \cdot 100\%,$$

где  $P_0$  и  $P$  — вес образца до и после проведения процесса привитой полимеризации и отмычки гомополимера.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты опытов по прививке стирола методом предварительного облучения, в процессе которой измеряли скорости изменения концентрации радикалов и веса образца, представлены на рис. 1, а и б и 2.

Облученные в вакууме определенной дозой волокна выдерживали при комнатной температуре 18 час. (скорость уменьшения концентрации радикалов к этому времени становилась незначительной), после чего приводили в контакт с парами стирола.

Сорбция стирола необлученным волокном капрона происходит обратимо (кривая 1, рис. 1, а). Большая часть стирола, сорбированного облученным волокном, не десорбируется (кривая 2, рис. 1, а). Очевидно, происходит привитая полимеризация стирола.

Этот вывод подтверждается опытами по измерению скорости гибели радикалов (рис. 2). К моменту введения стирола в ампулу с капроном, находившуюся в резонаторе, концентрация радикалов в капроне была порядка  $10^{18}$  радикалов на грамм. В ампуле она сохранялась практически неизменной в течение суток (кривая 1, рис. 2).

В присутствии стирола радикалы гибнут, причем скорость гибели пропорциональна квадрату концентрации радикалов (в координатах обратная концентрация — время экспериментальные точки укладываются на прямую линию (кривая 3, рис. 2). Вероятно, радикалы инициируют полимеризацию стирола, и растущие цепи обрываются по бимолекулярному механизму. Форма сигнала ЭПР в процессе гибели радикалов не меняется. Следовательно, концентрация растущих цепей полистирола в образце значительно меньше, чем концентрация радикалов капрома.

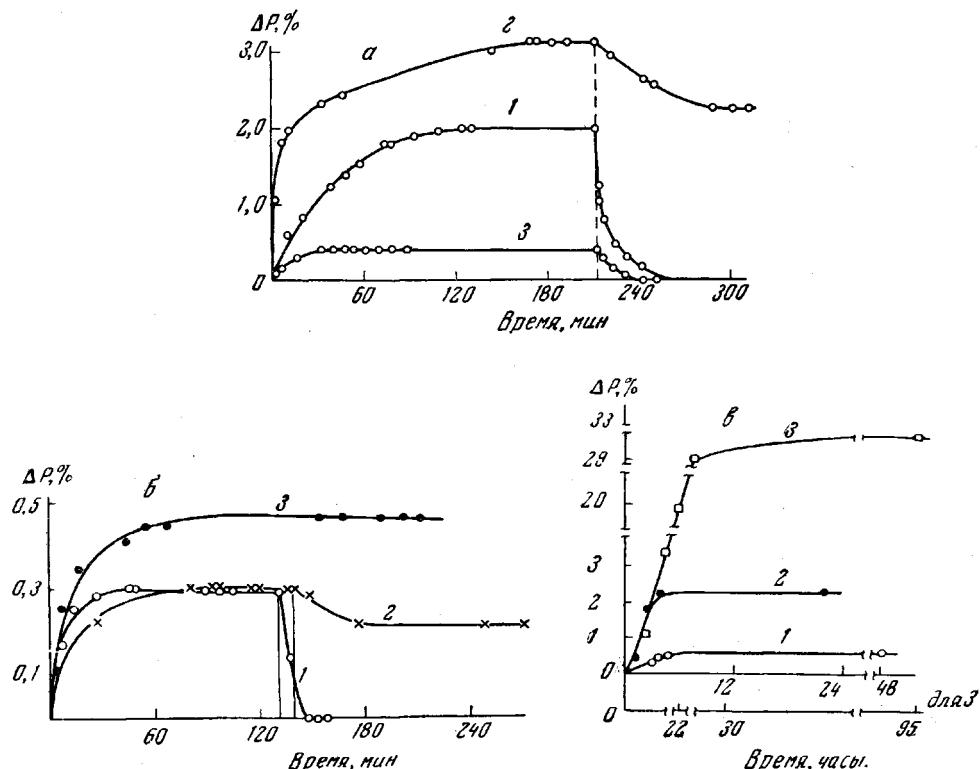


Рис. 1. Сорбция стирола: а — капроновыми волокнами (температура волокна 26°); б — лавсановыми волокнами; в — привитыми волокнами:

а: 1 — волокно необлученное, 2 — облученное дозой 2,7 Мрад, 3 — содержащее 2,4% привитого полистирола; б: 1 — волокно необлученное, 2 — облученное дозой 1 Мрад, 3 — облученное дозой 20 Мрад; в: 1 — капрон (опыт 3, табл. 2), 2 — лавсан (1) (опыт 4, табл. 2), 3 — лавсан (1) (опыт 9, табл. 2)

Эти данные позволяют заключить, что привитые цепи растут в небольшой области волокна, причем границы этой области постепенно перемещаются. Процесс привитой полимеризации контролируется диффузией стирола.

В первую минуту контакта стирола с облученным волокном количество радикалов практически не меняется (кривая 2, рис. 2), а вес волокна увеличивается на 1%, что почти на два порядка превышает привес за счет сорбции необлученным волокном (кривая 2, рис. 1, а). Очевидно, в поверхностном слое происходит образование слоя привитых цепей полистирола, не контролируемое диффузией (порядка  $10^{-2} \text{ мг}/\text{см}^2$ ), по-видимому, из-за различия констант скоростей роста и обрыва цепи на поверхности и в объеме волокна.

Дальнейшая прививка замедляется диффузией мономера к центрам роста, и кривая 2 становится подобной кривой 1 (рис. 1, а).

На лавсановом волокне процесс привитой полимеризации, инициируемый ловушками-радикалами, протекает подобно процессу на капроме

Таблица 2

Прививка стирола на волокно методом непосредственного облучения волокон в парах стирола \*  
(20; мощность дозы 60 рад/сек)

Опыт, №	Доза, Мрад	$\Delta P, \%$	Гомополимер, %	Прочность **	Удлинение **
Лавсановое волокно ***					
1	0	0	0	1,0	1,0
2	10,0	0	0	0,89	0,93
3	0,04	2,99	1,5	0,97	1,0
4	0,2	3,1	1,45	0,96	0,92
5	1,3	9,6	0,8	0,95	1,07
6	2,6	26,5	2,3	0,93	1,30
7	5,1	143,1	10,0	1,0	1,18
8	7,7	208,0	12,5	0,87	3,06
9	10,2	206,0	9,0	0,79	3,65
Капроновое волокно					
10	0	0	0	1,0	1,0
11	10,0	0	0	1,0	1,0
12	0,04	2,08	1,09	0,9	0,89
13	0,2	2,31	0,7	0,87	0,83
14	1,3	3,56	2,38	0,92	0,82
15	2,6	3,12	0,8	0,96	0,92
16	5,1	2,93	2,1	0,82	0,77
17	7,7	2,78	1,74	0,91	0,57
18	10,2	3,33	1,93	0,90	0,48

\* Каждый результат — среднее из трех опытов. \*\* В долях от исходного значения. \*\*\* Лавсан (1).

(рис. 1, б). Необлученное волокно сорбирует 0,3% стирола (кривая 1, рис. 1, б), т. е. значительно меньше, чем капрон.

На волокне, облученном дозой 1 Мрад, необратимо сорбируется, т. е. прививается, в соответствующее число раз меньшее количество стирола (кривая 2). Количество привитого стирола возрастает с дозой облучения. В этих опытах не удалось измерить кинетику гибели радикалов из-за крайне низкой концентрации. В наших условиях в капроне образуется

0,8 радикалов на 100 эв поглощенной энергии \*, а в лавсане 0,07 [5], т. е. на порядок меньше.

Процесс прививки при инициировании ее методом непосредственного облучения по существу не отличается от описанного выше. Однако результаты опытов, представленные в табл. 2, показывают различие в кинетике прививки на капроне и лавсане.

На капроне количество привитого полимера очень медленно растет с дозой по сравнению с лавсаном, хотя выход радикалов и равновесная сорбция стирола для капрона значительно больше.

Естественно предположить, что быстрое приближение количества

Рис. 2. Кинетика гибели радикалов в капроновом волокне:

Волокно облучено дозой 2,7 Мрад, мощность дозы 150 рад/сек, температура 26°

привитого полимера на капроне к граничной величине вызвано изменением проницаемости волокон в результате прививки полистирола.

\* По измерениям, проведенным Э. Р. Клиппонтом.

Для проверки этого предположения были проведены опыты по сорбции паров стирола волокнами с привитым полистиролом.

Как видно из результатов опытов, представленных на рис. 1, в с ростом количества привитого полистирола равновесная сорбция стирола лавсаном увеличивается. Лавсан с несколькими процентами привитого полистирола сорбирует 2,1% стирола, что почти на порядок больше, чем равновесная сорбция для исходного (рис. 1, б), а лавсан с 206% сорбирует в 15 раз больше — 32%.

На капроновом волокне, как видно из рис. 1, а и в, прививка полистирола, наоборот, уменьшает сорбцию в 5—6 раз: с 2% для непривитого до 0,3—0,47% для содержащего ~3% привитого полистирола.

Существенно, что если скорость сорбции стирола капроном в случае прививки методом предварительного облучения сохраняется, то в случае непосредственного облучения скорость сорбции значительно уменьшается. Следовательно, причиной различия в кинетике процесса привитой полимеризации стирола на лавсановых и капроновых волокнах является различное воздействие прививки на лимитирующую стадию процесса — проницаемость полимера.

Учитывая сложную надмолекулярную структуру высокоориентированных волокон, в общих чертах процесс привитой полимеризации и вызванные прививкой изменения свойств волокон можно представить следующим образом.

Высокоориентированные волокна содержат кристаллические и аморфные области и схематически их представляют состоящими из фибрилл, в свою очередь состоящих из чередующихся кристаллических и аморфных областей (см., например, [6]), причем структура именно аморфных областей определяет механические свойства волокон. Очевидно, при температуре  $\sim 20^\circ$  достаточно крупные молекулы стирола не могут с заметной скоростью дифундировать в упорядоченные области, и сорбция его происходит в аморфных областях, плотность которых в 1,5 раза меньше, чем кристаллических. Рост привитых цепей в аморфных областях изменяет их структуру, что вызывает уменьшение ориентации (величины двойного лучепреломления (рис. 3)), а также изменения механических свойств и проницаемости. Из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 1, в и 3 видно, что у капрона уменьшается разрывное удлинение и проницаемость, вероятно, вследствие спшивания и уплотнения цепей, в то время как у лавсана, наоборот, происходит увеличение удлинения и проницаемости, что свидетельствует о разрыхлении структуры.

В этой связи интересно отметить, что, по данным работы [7], под действием  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  аморфное полиамидное волокно спшивается, а лавсановое, наоборот, деструктируется.

Повышение величины сорбционной способности привитого лавсана, вероятно, происходит за счет растворения стирола в микрообластях привитого полистирола.

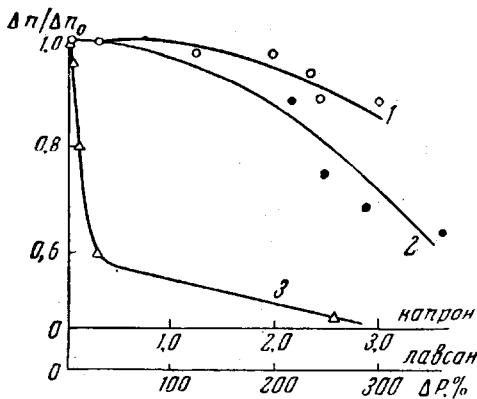


Рис. 3. Зависимость величины двойного лучепреломления волокон от количества привитого стирола:

1 — капроновое волокно, прививка стирола методом предварительного облучения; 2 — капроновое волокно, прививка стирола методом непосредственного облучения; 3 — лавсановое волокно, прививка стирола методом непосредственного облучения

## Выводы

1. Изучен процесс привитой полимеризации стирола из паровой фазы на капроновых и лавсановых волокнах, инициируемой  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$ .

2. Сравнением данных о кинетике сорбции мономера и гибели радикалов в капrone показано, что скорость процесса привитой полимеризации определяется диффузией мономера к свободным радикалам в волокне.

3. Прививка стирола изменяет структуру и механические свойства волокон.

Филиал физико-химического  
института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
19 XII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, Изд. иностр. лит., 1964.
2. А. И. Куриленко, Л. Б. Александрова, В. Л. Карпов, XIV конференция по высокомолекулярным соединениям. Тезисы докладов, 1964 г.
3. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов, Докл. АН СССР, 156, 372, 1964.
4. П. Вадулик, Химия мономеров, т. 4, Изд. иностр. лит., 1960, стр. 665.
5. С. Н. Пшежецкий, Механизм радиационно-химических реакций, Госхимиздат, М., 1962.
6. А. А. Ястrebинский, С. М. Журков, А. И. Слудкер, XIV конференция по высокомолекулярным соединениям. Тезисы докладов, 1964.
7. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, Т. Д. Братченко, В. Л. Карпов, Ю. М. Малинский, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, 1962.

## GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE ON CAPRONE AND LAVSAN FIBERS

*A. I. Kurilenko, L. B. Smetanina, L. B. Aleksandrova,  
V. L. Karpov*

### Summary

The graft polymerization of styrene from the gas phase onto caprone and lavsan fibers has been initiated by  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$ -rays. A comparison of the experimental data on the kinetics of disappearance of the free radicals and the sorption of the monomers has shown that the rate of the graft polymerization is limited by diffusion of styrene to the free radicals.