

УДК 66.095.26:678.743:678-13

**РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ФТОРОЛЕФИНОВ НА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
ВОЛОКНАХ**

A. И. Курilenko, Е. П. Данилов, В. Л. Карпов

Среди многочисленных работ, посвященных исследованию процессов привитой сополимеризации различных мономеров на материалах [1, 2], сообщений о привитой сополимеризации фторолефинов, по нашим сведениям, нет. Фторорганические соединения обладают специфическим комплексом физических и химических свойств, обусловленных высокой электроотрицательностью атома фтора и большой энергией связи его с углеродом. Изучение процессов привитой сополимеризации фторолефинов на полимерных материалах представляет определенный интерес.

Эта работа посвящена исследованию процессов привитой сополимеризации гексафторпропилена (C_3F_6), тетрафторэтилена (C_2F_4), трифторхлорэтоксида (C_2F_3Cl) и фтористого винилидена ($C_2H_2F_2$) на высокоориентированных волокнах полипропилена (ПП), поликарбоната (ПКА), полиилиментерефталата (ПЭТФ) и вискозы (В). Выбранные волокна — типичные представители четырех видов полимерных материалов — отличаются химическим строением и надмолекулярной структурой.

Методика. Использованы промышленные волокна ПП, ПКА, ПЭТФ и В, диаметры которых равны, соответственно, 32, 20, 18 и 12 μ . Методика подготовки образцов для опытов описана в работе [3]. Волокна располагали в стеклянных ампулах в следующем порядке (снизу вверх): В, ПКА, ПЭТФ, ПП. С момента запаивания ампулы до начала полимеризации проходило 3—4 часа; вскрывали все ампулы одновременно.

Мономеры обезгаживали и дважды перемораживали в вакууме. Предварительно C_2F_4 очищали от ингибитора (триэтиламина) последовательным пропусканием его через концентрированные растворы серной кислоты и щелочи и высушивали над хлористым кальцием.

Инициирование привитой сополимеризации проводили γ -лучами Co^{60} известными методами [2]: 1) прямым облучением волокон в среде мономера; 2) предварительным облучением в вакууме (для образования радикалов) и на воздухе (для образования перекисей и гидроперекисей) с последующим помещением в среду газообразного или жидкого мономера. Упругость паров мономера r_m в процессе облучения поддерживали примерно постоянной (за исключением C_2F_4).

Методика кинетических измерений описана в [3—5]. Концентрацию радикалов измеряли на приборе ЭПР-2. Волокно из ПЭТФ отмывали от гомополимера кипящим мезитиленом в аппарате Сокслета до постоянного веса (~ 50 час.) (волокна из ПКА, ПП и В в этих условиях разрушаются). Количество синтезированного полимера ΔP выражено в процентах от веса волокна.

Результаты экспериментов

На рис. 1 и в табл. 1 и 2 представлены результаты опытов по облучению волокон в среде C_2F_3Cl . Увеличение веса волокон, ΔP , зависит от природы полимера и дозы облучения. При 25° и $p_{C_2F_3Cl} = 700 \text{ мм}$ (рис. 1, а) по убыванию скорости увеличения ΔP волокна располагаются в ряд: ПКА > ПП > ПЭТФ. Снижение температуры до 0° приводит к возраста-

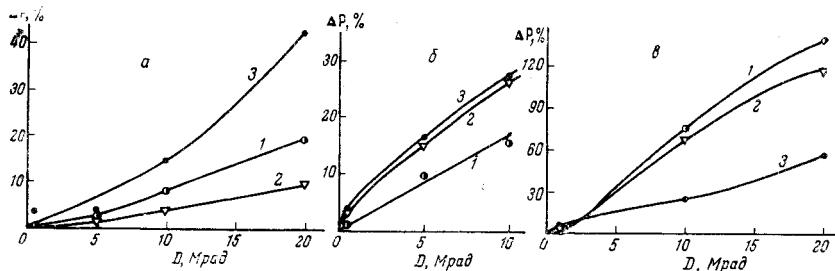


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации C_2F_3Cl на волокнах:

1 — ПП, 2 — ПЭТФ, 3 — ПКА; $p_{C_2F_3Cl} = 3 \text{ ат}$; $I = 300 \text{ рад/сек}$; а — 25° ; б — 0° ;
в — 25° в присутствии паров воды, $p_{H_2O} = 18 \text{ мм}$

нию скоростей увеличения ΔP , тем большему, чем меньше скорость при 25° : для волокна ПЭТФ — в ~ 8 раз, для ПП — в $\sim 2,5$ раза, для ПКА — в ~ 2 раза (рис. 1, б). Еще более резко увеличивается скорость в случае введения паров воды (рис. 1, в): для ПЭТФ — в 15 раз, для ПП — в 10 раз, для ПКА — в 6 раз. Скорость растет при увеличении концентрации C_2F_3Cl . Например, для ПЭТФ, облученного в жидком и газообразном C_2F_3Cl при

Таблица 1

Полимеризация C_2F_3Cl на волокнах
(Облучение волокон в среде C_2F_3Cl , 25° , $I = 50 \text{ рад/сек}$)

Волокно	Среда C_2F_3Cl	D, Mrad	$\Delta P, \%$	
			до отмыки	после отмыки *
ПЭТФ	Газообразный, 760 мм	0,3	7,0	6,2
ПЭТФ	То же	1,4	32,0	8,2
ПЭТФ	Жидкий	0,7	179,0	124,0
ПКА	То же	0,2	84,5	—

* Отмыкали мезитиленом.

25° , ΔP (после отмыки гомополимера) отличается более чем на порядок (табл. 1). Во всех случаях гомополимеризация C_2F_3Cl также ускоряется.

Как видно из результатов опытов с волокном из ПЭТФ (рис. 1 и 2) в случае синтеза при 25° мезитиленом отмывали не более $1/3$ полиглифторхлорэтилена (ПТФХЭ), при 0° — около $1/2$ ПТФХЭ, а при добавлении паров воды — $3/4$ ПТФХЭ.

На образцах волокон ПП с различной удельной геометрической поверхностью ΔP одинаковы (табл. 2).

C_3F_6 на ПП-волокнах полимеризуется с такой же скоростью, как C_2F_3Cl (табл. 2 и рис. 3), на ПКА и ПЭТФ значительно медленнее. С ростом мощности дозы (I) (при постоянной дозе (D)) ΔP уменьшается (рис. 4). Гомополимера в заметных количествах не образуется.

При непосредственном облучении волокон в газообразном и жидким C_2F_4 невозможно определить, за счет чего происходит увеличение веса

волокон — образования привитого сополимера или прилипания порошка гомополимера к их поверхности (тэфлон нерастворим). Скорость гомополимеризации C_2F_4 значительно выше, чем C_2F_3Cl , и в опытах на пленках ПЭТФ и ПКА, облученных в парах C_2F_4 , ΔP возрастало пропорционально D до 20 $Mrad$ за счет осевшего на поверхности гомополимера (легко удаляемого механически).

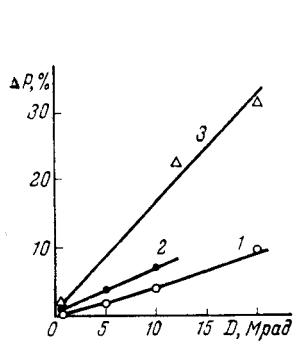


Рис. 2

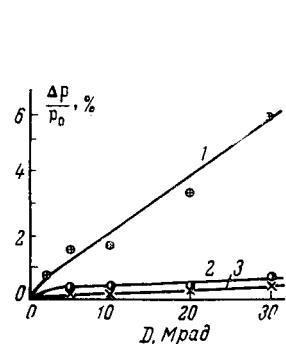


Рис. 3

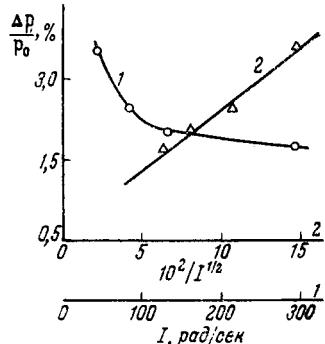


Рис. 4

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации C_2F_3Cl на волокнах ПЭТФ после отмывки гомополимера:

1 — 25° ; 2 — 0° ; 3 — 25° в присутствии паров воды, $p_{H_2O} = 18 \text{ мм}$

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации C_3F_6 на волокнах:

1 — ПП; 2 — ПЭТФ; 3 — ПКА; $p_{C_3F_6} = 670 \text{ мм}$, $I = 292 \text{ рад/сек}$, 25°

Рис. 4. Зависимость привеса на волокнах ПП в парах C_3F_6 от интенсивности излучения, $D = 10 \text{ Mrad}$, 25° , $p_{C_3F_6} = 700 \text{ мм}$

В опытах по привитой сополимеризации C_2F_4 на волокна методом предварительного облучения (табл. 3) в вакууме и на воздухе, с последующим погружением в жидкий или газообразный C_2F_4 при -78 и 100° , только для волокон из ПП наблюдалось небольшое увеличение веса волокна. В тех

Таблица 2

Зависимость количества привитого C_2F_3Cl и C_3F_6
от удельной геометрической поверхности полипропилена
($25^\circ p = 1 \text{ ат}$)

Мономер	$D, Mrad$	$\Delta P, \%$	
		волокно, 34 мк	пленка, $\Delta = 150 \text{ мк}$
$C_2F_3Cl = 530 \text{ мм}$	1	0,95	1,03
	5	1,90	1,82
	10	2,70	2,68
	20	3,54	3,57
	5	0,74	0,70
	10	1,57	1,23
$C_3F_6 = 610 \text{ мм}$	20	3,12	2,46

же условиях $C_2H_2F_2$ приводил к повышению веса волокна из ПКА и ПП. Облучение волокон, содержащих H_3BO_4 , в парах C_2F_4 медленными нейтронами (по методике [6] через кадмийовый фильтр) также не дало прироста веса.

Результаты измерений концентрации радикалов ($[R]$) в процессе привитой сополимеризации представлены на рис. 5—7. Мономеры вводили в ампулу после достижения примерно постоянной $[R]$. С момента введения C_2F_3Cl начинается быстрый спад $[R]$ для всех волокон, кроме В, прекращающийся примерно через 1 час (табл. 4). При контакте волокон с кис-

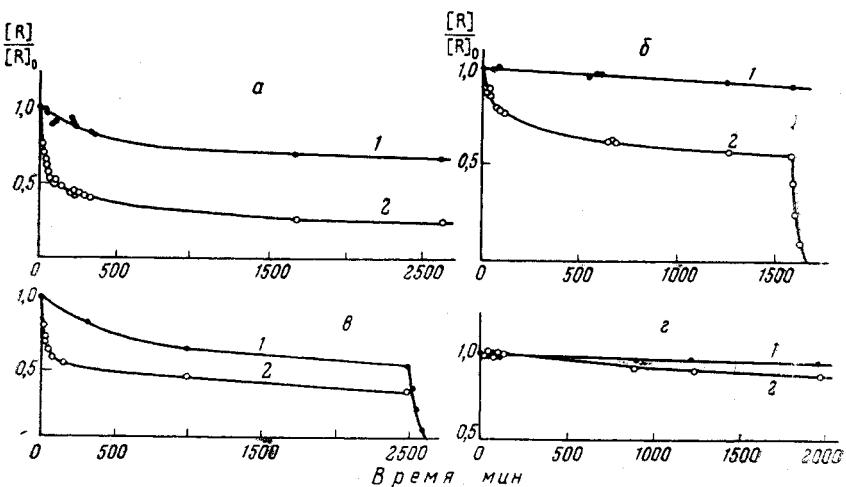


Рис. 5. Кинетика гибели радикалов в волокнах:
1 — в вакууме, 2 — в среде C_2F_3Cl ($p_{C_2F_3} = 3 \text{ ат}$): а — ПП, $D = 10 \text{ Mrad}$; б — ПЭТФ, $D = 23 \text{ Mrad}$; в — ПКА, $D = 5 \text{ Mrad}$; г — В, $D = 3 \text{ Mrad}$

лородом воздуха (точка А, рис. 5) происходит быстрая и полная гибель еще сохранившихся радикалов. Если C_2F_4 и ускоряет гибель радикалов, то незначительно, и кривые их гибели для всех волокон в этом случае аналогичны представленным на рис. 5, г.

Сорбционная способность волокон в отношении фторолефинов крайне мала (при 25° и 1 ат сорбируется не более $0,2\%$). Проницаемость пле-

Таблица 3

Полимеризация C_2F_4 и $C_2H_2F_2$ на волокнах

Волокно	Условия полимеризации	D, Mrad	$\Delta P, \%$
ПП	Облучены в вакууме, затем погружены в жидкий C_2F_4 при -78° на 3 часа	2,5	0,3
ПЭТФ			0
ПКА			0
ПП	Облучены на воздухе, затем помещены в C_2F_4 , $p = 760 \text{ мм}$ при 100° , 3 часа	5,0	0,4
ПЭТФ			0
ПКА			0,1
ПКА	То же, но в парах $C_2H_2F_2$	0,3	2,2
ПП		6,2	4,0
ПП		0,3	0,3
		14,3	0,7

Таблица 4

Доля полимерных радикалов, погибших в течение первого часа пребывания облученных волокон в среде C_2F_3Cl (25°)

Волокно	Степень кристалличности *, %	$[R]/[R]_0$	
		10^{-4} мн пр. ст.	C_2F_3Cl , $1,5 \text{ ат}$
ПКА	53	0,09	0,38
ПЭТФ	85	0,03	0,20
ПП	76	0,05	0,44
В	—	0,02	0,02

* Определялась рентгенографически.

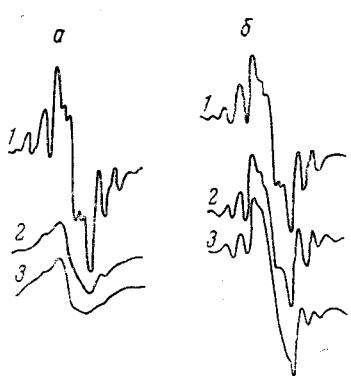


Рис. 6

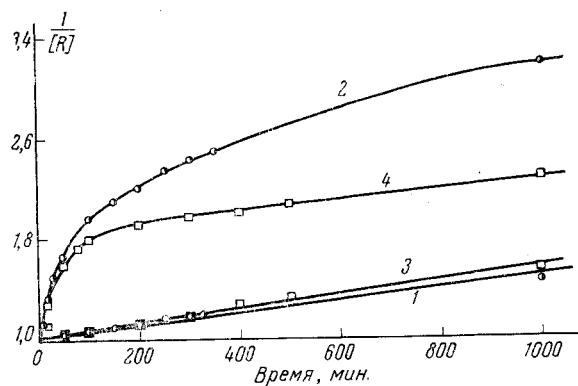


Рис. 7

нон ПЭТФ даже при 90° крайне мала и равна $1,7 \cdot 10^{-12}$ и $9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{см}$ рт. ст. для C_2F_4 и C_2F_3Cl соответственно *, величина коэффициента диффузии для C_2F_3Cl равна $9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$, растворимость $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см}$ рт. ст.; вероятно, растворимость C_2F_4 еще ниже. Использованная методика [3, 7] не позволяла исследовать процессы сорбции.

Обсуждение результатов

Процесс радиационной привитой сополимеризации на материалах происходит в условиях, когда свободные радикалы, непрерывно образующиеся под действием γ -излучения по всему объему материала, реагируют с подвижными молекулами мономера, дифундирующими с поверхности. Измерение кинетики гибели радикалов в облученных волокнах, помещенных в среду мономера, дает информацию о механизме процесса привитой сополимеризации. Если полимер проникает для мономера и радикалы инициируют привитую сополимеризацию, то могут наблюдаться два крайних случая изменений спектра ЭПР. Если время жизни растущих цепей соизмеримо с временем диффузии мономера к большей части радикалов, то спектр ЭПР постепенно изменяется в результате наложения спектров растущих и инцирирующих радикалов. Это наблюдалось в работах [8–10]. В случае образования короткоживущих привитых цепей спектр сохраняется, а скорость спада его интенсивности определяется скоростью распространения процесса привитой сополимеризации в объеме волокна. Последнее наблюдалось ранее для ряда систем [3, 5], а также в данной работе в случае привитой сополимеризации на волокнах ПЭТФ, ПКА и В.

Реакция рекомбинации радикалов $[R]$ идет по бимолекулярному закону с разными скоростями в аморфной и кристаллической фазах. Суммарная реакция формально строго не соответствует ни первому, ни второму порядкам [11]. В координатах $1 / [R] - \tau$ (рис. 6) только в начальный период и при больших временах получаются прямолинейные участки, обусловленные квадратичной рекомбинацией радикалов в аморфной и кристаллической фазах волокон.

В начальном периоде (~ 20 мин.) пребывания волокон в парах C_2F_3Cl константа гибели радикалов в ~ 20 раз выше, чем в вакууме и за это вре-

* Проницаемость измеряли мембранным методом [7].

мя [R] уменьшается приблизительно на $\frac{1}{3}$. Поскольку [R] в аморфной фазе полимера заведомо меньше, чем в кристаллической, а степень кристалличности волокон более 50%, следует предположить, что C_2F_3Cl способствует гибели радикалов по всему объему волокна, расположенных не только в аморфной, но и в кристаллической фазах. По данным [12] в полипропилене, облученном при комнатной температуре, стабилизируются преимущественно аллильные радикалы $-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{S}}}\text{CH}_2-$, расположенные в кристаллической фазе.

Вероятно, молекулы мономера, сорбиированного в аморфных областях волокон ПП, реагируют с радикалами, расположенными на поверхности кристаллитов (или мигрирующими к ней из объема). Инициирование привитой сополимеризации, лимитированное диффузией, прекращается после израсходования всех активных (и доступных мономеру) радикалов. Спектр ЭПР оставшихся неактивных радикалов отличается от исходного (рис. 7) и, возможно, отвечает полиеновому радикалу [12].

Для волокон ПКА увеличение привеса прекращается через ~ 15 мин., средняя расчетная длина кинетической цепи ~ 500 звеньев. Концентрация одновременно растущих цепей мала, а при облучении волокон ПКА образо-

зуется преимущественно один вид радикала $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-$, поэтому спектр ЭПР в процессе привитой сополимеризации не изменяется.

Скорость процесса привитой сополимеризации инициируемого облучением волокна в среде мономера $v = kp \cdot [M] v_{\text{ин}}^{1/2}$ определяется химическим строением и надмолекулярной структурой волокна, поскольку $[M] \sim p_m \cdot e^{\Delta H/RT}$ зависит от сорбционных процессов, а $v_{\text{ин}} \sim I$ — от радиационно-химического выхода (G_R), равного для волокон ПП, ПКА и ПЭТФ соответственно 3, 1,2 и 0,02 радикалов на 100 эв. Доля объема волокна, в которой происходит привитая сополимеризация, зависит от соотношения скоростей поступления и полимеризации мономера, т. е. от условий проведения процесса (I, t^0, p_m) [13]. Для волокон ПКА и ПЭТФ, вероятно, имеется градиент $[M]$ по сечению, и привитая сополимеризация происходит преимущественно в поверхностном слое. Для более проницаемых волокон ПП привитая сополимеризация в определенных условиях происходит по всему сечению волокна, что следует из линейной зависимости ΔP от $1/I^{1/2}$ (при постоянной дозе) (рис. 4) и независимости ΔP от удельной геометрической поверхности волокна и пленки, различающихся приблизительно в 10 раз (табл. 2). Однако, это не исключает диффузионного режима протекания процесса привитой сополимеризации из-за кинетического сопротивления подаче мономера из областей с большой проницаемостью (рыхлые аморфные области, микропоры), где $[M]$ близка к равновесной, в области более плотные к растущим цепям.

Качественно кинетические данные можно объяснить следующим образом.

Соотношения v привитой сополимеризации C_2F_3Cl на волокнах во всех случаях (рис. 1) не соответствуют соотношению величин G_R , что вызвано, вероятно, различиями в $[M]$. Рост v при снижении температуры вызван ростом $[M]$, а также понижением скорости рекомбинации радикалов.

Механизм ускоряющего действия воды [14] и других полярных веществ на процесс привитой сополимеризации не установлен. Возможно, они способствуют вовлечению в реакцию инициирования привитой сополимеризации большей доли радикалов, образующихся в полимере, увеличивая либо проницаемость плотных областей, либо скорость миграции радикалов из них. Кроме того, гидроксил, образующийся при радиолизе воды, способен отщепить атом водорода от цепи полимера, что также увеличит [R], инициирующих привитую сополимеризацию. Вероятно последним вызван-

больший рост v на волокнах ПП, чем на волокнах ПКА (рис. 1, в), хотя последний сорбирует на два порядка больше воды.

Соотношение скоростей гомополимеризации фторолефинов отлично от такового для привитой сополимеризации, зависящей от природы волокна. В частности, C_2F_4 практически не прививается на волокна ПП, ПКА, ПЭТФ, хотя по литературным данным под действием γ -излучения C_2F_4 полимеризуется с наибольшей (среди олефинов) скоростью, а также сополимеризуется с пропиленом и другими мономерами [15]. На тефлоне привит ряд мономеров [1, 2]. В работе [10] наблюдалась длительная пост-полимеризация на облученном тефлоне, и спектр ЭПР соответствовал ожидаемому теоретически для радикалов со структурой $-CF_2 - \dot{C}F-$.

В опытах с волокнами ПКА, ПП, ПЭТФ и В не наблюдалось влияния C_2F_4 на спектр ЭПР и кинетику гибели радикалов, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия радикалов волокон с C_2F_4 . Аналогичные результаты получены для системы волокно В — C_2F_3Cl (рис. 5, г). Вероятно, это обусловлено недоступностью радикалов для мономера в силу специфики сорбционных процессов.

В настоящее время исследуются способы устранения (с помощью добавок) причин, препятствующих инициированию привитой сополимеризации в этих системах.

Авторы выражают искреннюю благодарность Э. Р. Клиншпонту, А. И. Малковой и А. Г. Савину за помощь в проведении экспериментов.

Выводы

1. Исследованы процессы привитой сополимеризации C_2F_3Cl , C_3F_6 , C_2F_4 и $C_2H_2F_2$ на ориентированных поликацетамидных, полиэтилентерефталатных, полипропиленовых и вискозных волокнах. Привитая сополимеризация инициировалась различными методами при помощи γ -излучения Co^{60} из газовой и жидкой фаз.

2. По скоростям привитой сополимеризации мономеры располагаются в ряд $C_2F_3Cl > C_2H_2F_2 > C_3F_6 \gg C_2F_4$. Соотношение между скоростями на различных волокнах зависит от условий реакции. Крайне мала скорость привитой сополимеризации C_2F_3Cl на вискозе и C_2F_4 на всех исследованных волокнах.

3. Обсужден механизм исследованных процессов в предположении, что кинетические особенности привитой сополимеризации обусловлены спецификой процессов сорбции мономеров волокнами.

Поступила в редакцию
20 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Берлент, А. Хоффман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963; Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, 1964.
2. A. Shapiro, Radiation Chemistry of polymeric systems, N. I., 1962.
3. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 7, 1935, 1965; Докл. АН СССР, 156, 372, 1964.
4. Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, Заводск. лаб., 33, 646, 1967.
5. А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Докл. АН СССР, 166, 901, 1966.
6. И. М. Баркалов, В. И. Гольдинский, Б. Г. Дзантиев, Е. В. Егоров, Высокомолек. соед., 2, 1801, 1960.
7. А. Г. Савин, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Н. С. Тихомирова, Высокомолек. соед., 7, 1427, 1965.
8. Х. С. Багдасарьян, З. А. Синицына, В. И. Муромцев, Докл. АН СССР, 153, 374, 1963.
9. А. И. Куриленко, Е. П. Данилов, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., 8, 2024, 1966.
10. А. С. Баберкин, В. Т. Печников, Е. В. Волкова, Кинетика и катализ, 6, 1084, 1966.

11. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 3, 882, 1961.
 12. В. К. Милинчук, Диссертация, 1964.
 13. А. И. Куриленко, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 185.
 14. A. Shapiro, V. Stannet, Intern. J. Appl. Rad. and Isotopes, 8, 164, 1960.
 15. G. Fabata, K. Ishigure, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 2235, 1964; G. Fabata, H. Shibano, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 1977, 1964.
-

RADIATION GRAFT-COPOLYMERIZATION OF FLUOROOLEPHINES ON ORIENTED POLYMER FIBERS

A. I. Kurilenko, E. P. Danilov, V. L. Karpov

Summary

Graft-copolymerization of C_3F_6 , C_2F_4 , C_2F_3Cl , $C_2H_2F_2$ on oriented polycaproamide, polyethyleneterephthalate, polypropylene and viscose fibers initiated by γ -rays of Co^{60} has been studied. On the polymerization rates the monomers are placed as follows $C_2F_3Cl > C_2H_2F_2 > C_3F_6 \gg C_2F_4$. By means of ESR kinetics of radicals decay has been studied and extremely low polymerization rate of C_2F_4 on all fibers and C_2F_3Cl on viscose is related to poor interaction between corresponding monomers and radicals. Kinetics of graft-copolymerization in these systems has been explained with specificity of sorption of the monomers with the fibers.