

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, Т. М. Фрунзе, Е. Л. Барапов, Докл. АН СССР, **165**, 112, 1965.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Барапов, Докл. АН СССР, **160**, 349, 1965.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Барапов, Пласт. массы, 1965, № 12, 10.
4. Е. Л. Барапов, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1860.
5. Е. В. Машинцев, В. М. Неймарк, Б. Н. Егоров, Вестн. АН СССР, 1963, № 6, 64.
6. Б. Н. Егоров, Н. К. Ермилов, И. М. Отченашенко, Ж. физ. химии, **36**, 170, 1962.
7. Н. К. Ермилов, В. М. Неймарк, Б. Н. Егоров, И. М. Отченашенко, ГОСИНТИ, 1963, № 37—63—466/2, стр. 25.
8. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. иностр. лит., 1958, стр. 52.
9. Г. М. Бартенев, Пласт. массы, 1963, № 1, 56.
10. Л. Бергман, Ультразвук, Изд. иностр. лит., 1956, стр. 343—344.

УДК 678.01:53/54+678.675:678.745

ОБ ОККЛЮЗИИ МАКРОРАДИКАЛОВ ПРИ ПАРОФАЗНОЙ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА НА КАПРОНОВЫХ НИТЯХ

A. A. Кацан, A. Я. Темкин

Известно, что при пост-полимеризации акрилонитрила (АН) в массе повышение температуры до 60° приводит к значительному, но кратковременному увеличению скорости реакции. Исследование этого эффекта позволило предположить, что при гетерогенной полимеризации АН макромолекулы сворачиваются в клубки, и макрорадикалы оказываются окклудированными. Наблюдаемый рост скорости полимеризации мономера с повышением температуры связывался с разворачиванием макромолекул либо с прохождением реакции внутри полимерных агрегатов [1]. Представлялось важным выяснить, имеет ли место явление окклюзии макромолекул при процессах парофазной привитой полимеризации АН и каковы его особенности.

Для опытов было взято вытянутое капроновое волокно со снятым замасливателем и АН, свежеперегнанный после очистки. Инициирование реакции осуществлялось предварительным облучением нитей в вакууме γ -лучами Co^{60} при мощности дозы 100 рад/сек. Отсутствие гомополимера в процессе парофазной привитой полимеризации позволило непрерывно по ходу реакции следить за кинетикой процесса в адсорбционных сосудах с помощью пружинных весов [2].

Основываясь на том, что прививка поликарилонитрила (ПАН) на полиамидных нитях под пучком квантов УФ-света при 22° [3], а также ионизирующей радиации [4] пропорциональна корню квадратному из интенсивности излучения, при выводе кинетического уравнения для пост-эффекта в [2] был принят бимолекулярный обрыв цепи.

При рассмотрении кинетических особенностей процесса радиационной парофазной привитой пост-полимеризации АН на капроновых нитях было установлено, что уравнение

$$x = \frac{k_p C}{k_t} \ln(k_t C_0 t + 1) \quad (1)$$

(k_p — константа скорости роста цепи, k_t — константа скорости бимолекулярного обрыва цепи, С — концентрация мономера, C_0 — начальная концентрация макрорадикалов, t — время прививки) достаточно хорошо описывает ход прививки АН только при 22° . При 60° за 13—14 час.

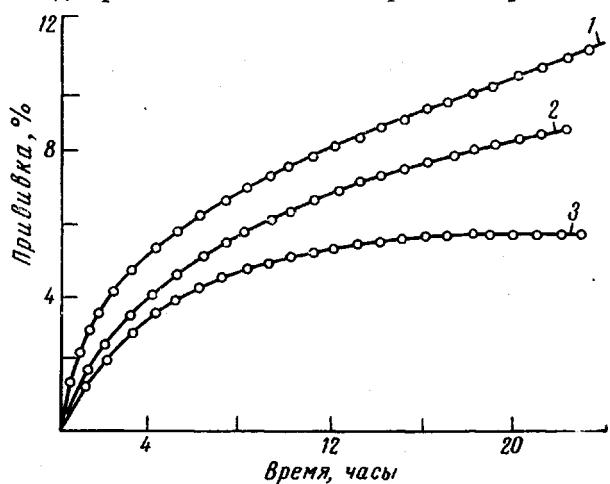


Рис. 1. Кинетика процесса привитой полимеризации АН на капроновых нитях в процессе последействия при 22° (1), 40° (2) и 60° (3). Доза облучения 1 Мрад

реакции кривые запределяются, что не учитывается уравнением (1). Этот факт указывает на то, что с увеличением длины полиакрилонитрильной привитой цепи при 60° , кроме обрыва цепи по бимолекулярному механизму, принятому для вывода уравнения (1), возникает еще дополнительный источник, уменьшающий концентрацию макрорадикалов, участвующих в прививке. Если предположить, что этот дополнительный обрыв цепи происходит мономолекулярно, то суммарная скорость гибели активных в реакции макрорадикалов будет равна:

$$-\frac{dC_R}{dt'} = k_t C_R^2 + k_0 C_R, \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости мономолекулярного обрыва цепи, сек^{-1} .

Скорость стадии роста кинетической цепи при этом выражается в виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_p C C_R. \quad (3)$$

Интегрируя уравнение (2), получаем:

$$C_R = \frac{k_0 C_0 e^{-k_0 t'}}{k_0 + k_t C_0 (1 - e^{-k_0 t'})}.$$

Подстановкой полученного значения C_R уравнение (3) приводится к виду

$$x = k_p C_0 k_0 C \int_0^t \frac{e^{-k_0 t'} dt'}{k_t C_0 (1 - e^{-k_0 t'}) + k_0}$$

и после интегрирования

$$x = \frac{k_p}{k_t} C \ln \left[1 + \frac{k_p}{k_0} C_0 (1 - e^{-k_0 t}) \right], \quad (4)$$

где k_0 — константа скорости мономолекулярного обрыва цепи. При $k_0 t \ll 1$ мономолекулярным обрывом можно пренебречь, и уравнение (4) превра-

щается в (1). Значения k_0 , вычисленные по уравнению (4) из кинетических кривых (рис. 1), а также из полученных предельных выходов привитого ПАН при 50 и 80°, приведены ниже:

Температура	40	50	60	80
$k_0, \text{сек}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$

На рис. 2 приведен график Аррениуса, из которого следует, что окклюзия макрорадикалов характеризуется двумя величинами энергий активаций — 20,4 и 5,5 ккал/моль для интервалов температур 40—50°

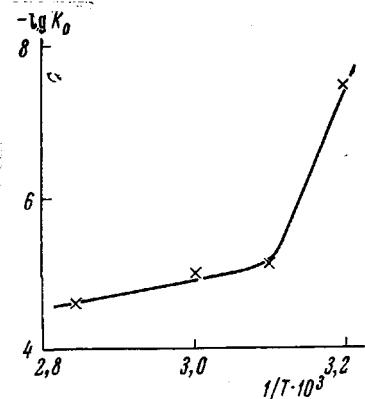


Рис. 2

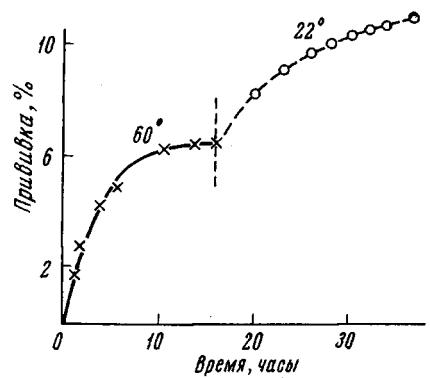


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\lg k_0$ от $1/T$

Рис. 3. Кинетика процесса привитой пост-полимеризации АН на капроновых нитях при 60° и после охлаждения системы до 22°. Доза облучения 1 Мрад

и 50—80° соответственно. В опыте при 22° произведение $k_0 t$ значительно меньше единицы, даже если $t = 3,6 \cdot 10^5$ сек (100 час.).

Уравнение (4) хорошо согласуется с опытными данными по прививке АН на капроновых нитях не только при 22 и 40°, но и при 60°. Например, в течение 20 час. на нитях, облученных дозой 1 Мрад при давлении паров мономера 80 мм рт. ст. и 60° прививается $2,19 \cdot 10^{-7}$ моль/см² ПАН; расчет по уравнению (4) дает соответствующее значение $2,16 \cdot 10^{-7}$ моль/см², а по (1) — $2,9 \cdot 10^{-7}$ моль/см².

Исходя из предположения об окклюзии части макрорадикалов при 60°, мы провели опыты, в которых после прекращения процесса привитой полимеризации при 60° температура понижалась до 22°. Из рис. 3* видно, что остановившаяся при 60° реакция привитой полимеризации только в результате понижения температуры до 22° снова начинает идти. Как показали контрольные опыты, предварительное нагревание до 60° исходных капроновых нитей, а также содержащих привитый слой ПАН в условиях опытов не вызывает инициирования реакции привитой полимеризации. Наблюдаемый эффект не может быть отнесен за счет перехода процесса из поверхности в объем, поскольку привитый слой при 22°, как нами было показано ранее, образуется главным образом на поверхности нитей [2]. К тому же сравнение коэффициентов диффузии АН на капроновых нитях, определенных из сорбционных кривых, показывает, что диффузия мономера с понижением температуры несколько затрудняется ($D_{22^\circ} = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}; D_{40^\circ} = 3,31 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$).

* Различие в скоростях реакции привитой полимеризации при 60°, представленной на рис. 1 и 3, связано с различными партиями капроновых нитей.

Таким образом, опыты показали, что в области запределивания кинетических кривых прививки АН при 60° имеется некоторое количество окклюдированных макрорадикалов, которые могут участвовать в реакции только при понижении температуры. Концентрация этих радикалов (C_0') была оценена из уравнения (1) по количеству прививаемого ПАН при 22° за различные промежутки времени. Значения $k_p = 1430 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $k_2 = 5 \cdot 10^6 \text{ дм}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 22° были определены нами ранее [2]. Оказалось, что в области «запределивания» кинетической кривой (рис. 2) при 60° $C_0' \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ моль}/\text{см}^2$ *. Можно полагать, что наблюдаемый эффект окклюзии макрорадикалов непосредственно связан с конформационными превращениями привитых макромолекул. При повышении температуры энергия взаимодействия полиакрилонитрильных молекул с поверхностью нитей уменьшается, что должно способствовать процессу окклюзии радикалов благодаря возможной изомерии отдельных поперечных единиц привитой цепи [5]. С понижением температуры в области точки фазового перехода второго рода поли- ϵ -капропамида ($<48^\circ$) [6] происходит резкое уменьшение объема нити, увеличиваются силы сцепления между макромолекулами, что также должно изменять конформацию привитой цепи. Возможно, что при этом освобождаются «застрявшие» макрорадикалы.

В заключение следует отметить, что полученные нами экспериментальные данные не позволяют однозначно сделать выводы о природе наблюданного эффекта окклюдирования макрорадикалов.

Выходы

- Установлено, что в процессе парофазной привитой пост-полимеризации акрилонитрила на капроновых нитях при $40-80^\circ$ происходит окклюдирование полиакрилонитрильных радикалов.
- Рассмотрена кинетика процесса окклюзии макрорадикалов. Оценены значения констант скорости окклюзии полиакрилонитрильных радикалов.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР
Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, A. D. Zenkins, Proc. Roy. Soc., A216, 515, 1953; C. H. Bamford, A. D. Zenkins, J. Polymer Sci., 20, 405, 1956; C. H. Bamford, A. D. Zenkins, D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons. Nature, 175, 894, 1955.
2. К. А. Корнеев, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Л. С. Полак, Е. Ф. Мертвиченко, С. С. Демченко, Укр. химич. ж., 30, 1318, 1964; А. А. Качан, Высокомолек. соед., 8, 2144, 1966.
3. Н. П. Гнып, А. А. Качан, К. А. Корнеев, Н. В. Куллик, Л. Л. Червяцова, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, Изд. Наукова думка, Киев, 1964, стр. 109.
4. А. В. Власов, Диссертация, 1965.
5. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын. Конформация макромолекул, Изд. «Наука», 1964.
6. G. Bodor, Faserforsch und Textiltechn., 8, 470, 1957; P. Mark, C. W. Smith, O. Worthington, M. Dole, J. Phys. Chem., 59, 1015, 1955.

* После прививки 4—5% ПАН кинетические кривые мало зависели от партии капроновых нитей.