

УДК 66.095.26:678 = 13:678(675 + 745)

**О ВЛИЯНИИ МЕТИЛОВОГО СПИРТА  
НА ПРОЦЕСС ПАРОФАЗНОЙ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
АКРИЛОНИТРИЛА НА КАПРОНОВОМ ВОЛОКНЕ**

**E. Ф. Мертвиченко, А. А. Качан, В. А. Вонсяцкий,  
А. М. Калиниченко**

Ранее нами было установлено, что добавки паров метилового спирта заметно повышают скорость парофазной привитой пост-полимеризации акрилонитрила (АН) на капроновом волокне и способствуют распространению реакции из поверхностных слоев волокна во внутренние [1]. К сожалению, многие важные детали механизма процесса остались совершенно невыясненными. В этой работе приведены результаты исследования влияния метилового спирта на сорбцию АН капроновым волокном и на устойчивость при этом полiamидных радикалов, полученных при  $\gamma$ -облучении.

**Методика эксперимента**

Методика кинетических опытов, описанная нами в [2], вкратце заключалась в следующем. Капроновое волокно (№ 34, 5, прочность при разрыве — 53 ржм, удлинение 19,2%, относительная вязкость в растворе в серной кислоте 24, двойное лучепреломление 0,062) отмывали от замасливателя и облучали в вакууме ( $10^{-3}$  мм)  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  дозой 1 Мрад при мощности дозы 100 рад/сек. Затем нити помещали в сорбционные сосуды, термостатировали при 22° и подавали к ним пары предварительно обезгаженного в вакууме АН. За ходом реакции непрерывно следили по пружинным весам. Удлинение спирали (чувствительность 2 мг/мм) определяли при помощи катетометра. Точность эксперимента составляла 0,05%. Гомополимер практически не образовывался.

Спектры ЭПР снимались на радиоспектрометре РЭ-1301 с высокочастотной модуляцией магнитного поля. Определяли число неспаренных электронов в образах обычным способом — сравнением со стандартом (дифенилциркулгидразил).

На рис. 1 изображена схема реакционного сосуда, используемого в опытах по измерению спектров ЭПР. Часть сосуда А, помещаемая в резонатор радиоспектрометра, выполнена из стекла Луч-2, не дающего при  $\gamma$ -облучении сигнала ЭПР в области  $g$ -фактора 2,00. В эту часть вводили навеску капроновых нитей, произвольно расположенных в постоянном магнитном поле. Сосуд с нитями в участке Б припаивали к вакуумной установке и откачивали до  $10^{-3}$  мм, затем прибор отпаивали, облучали при комнатной температуре  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  и сразу же помещали

ли в жидкий азот. После облучения сосуд в колене С припаивали к вакуумной установке и откачивали до  $10^{-3}$  мм, намораживали в С мономер, метиловый спирт или их смесь. После отпаивания измеряли исходный спектр ЭПР, разбивали при помощи бойка шарик в трубке С, и пары мономера или спирта поступали к нитям. О скорости исчезновения радикалов судили по уменьшению амплитуды одной из компонент сверхтонкой структуры спектра ЭПР. Длительность опыта не превышала 30—40 мин., поскольку за это время в присутствии паров спирта (случай, когда наблюдалась наи-

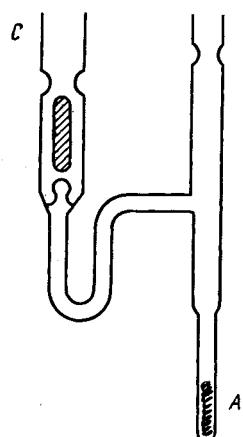


Рис. 1. Реакционный со-  
суд

1382

большая интенсивность гибели радикалов) концентрация радикалов уменьшалась настолько, что уже не представлялось возможным количественно обрабатывать результаты измерений.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Прежде всего исследовали влияние паров метилового спирта (МС) на сорбцию АН. Для вычисления коэффициентов диффузии из кривых по кинетике сорбции АН и МС строили зависимость  $M/M_\infty$  от  $\sqrt{t}$  (рис. 2), где  $M$  — количество сорбированного вещества за время  $t$ , а  $M_\infty$  — предельное

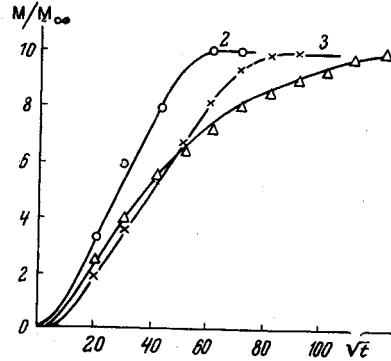


Рис. 2

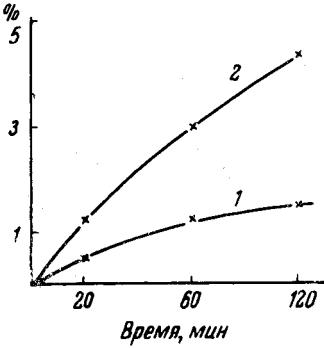


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые сорбции капроновыми нитями АН (1), МС (2) и АН после сорбции спирта (3) при 22°

Рис. 3. Кинетика процесса привитой полимеризации АН (1) и АН в присутствии паров МС (2) на капроновых нитях при 22°

$P_{AH} = 40 \text{ мм рт. ст.}$ ,  $P_{ смеси } = 80 \text{ мм рт. ст.}$ , парциальное давление АН и МС — 40 мм рт. ст.  
Доза предварительного облучения 1  $Mrad$

количество сорбции. Затем определяли наклон прямолинейного участка на кривых рис. 3 и по формуле [3]

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$$

вычислялись значения коэффициента диффузии ( $D$ ) для нити толщиной  $l$ . Из хода прямолинейного участка видно, что значение  $D$  во всех случаях охватывает сравнительно большую область концентраций сорбированных АН и МС. Полученные значения коэффициентов диффузии, а также вычисленные из них коэффициенты проницаемости и скорости проникновения [3] АН и МС в объем приведены в таблице. Из таблицы видно, что

Значения коэффициентов диффузии ( $D$ ), проницаемости ( $P$ ),  
и скоростей проницаемости ( $w$ ) АН и МС для капроновых  
нитей

(Температура 22°, давление паров АН и МС — 40 мм рт. ст.)

| Диффундирующее вещество       | $D \cdot 10^{11}, \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ | $P \cdot 10^9, \text{ мл} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ | $w \cdot 10^4, \% / \text{сек}$ |
|-------------------------------|---|---|---------------------------------|
| АН                            | 4,8   | 7,6   | 4,7                             |
| МС                            | 11,1  | 36  | 13,8                            |
| АН на нитях, сорбировавших МС | 4,4   | 7,7   | 4,8                             |

сорбция МС капроновыми нитями практически не влияет на скорость проникновения АН в волокно. Отсюда следует, что если рассматривать ход кинетических кривых привитой полимеризации АН на капроновых нитях в начальных стадиях реакции (рис. 3), когда количество привитого слоя невелико и его влиянием на проницаемость мономера в объем можно пре-

небречь [4], то ускорение реакции метиловым спиртом, очевидно, не может быть обусловлено облегчением диффузии молекул мономера к полiamидным радикалам. Экстраполирование к нулевой концентрации привитого поликарилонитрила показало, что в случае присутствия МС скорость реакции выше, чем без него, примерно в 2,5 раза. В связи с этим можно

было предположить, что добавки МС повышают активность радикалов полiamида и тем самым облегчают их взаимодействие с молекулами АН.

Полученный спектр ЭПР представляет собой квинтет с общим расщеплением около 80 э, характерный для  $\gamma$ -облученных нитей капрома [4]. В опытах наблюдалось некоторое изменение соотношения компонент СТС, что, вероятно, связано с произвольным расположением нитей в магнитном поле. В процессе гибели радикалов при действии паров АН и МС величина расщепления между компонентами СТС и их соотношение не изменилось. Последнее указывает на то, что химическая природа радикалов в процессе реакции, по-видимому, не изменяется.

Поликарилонитрильные радикалы на растущих цепях не регистрировались методом ЭПР, что, очевидно, обусловлено их низкой концентрацией. При поглощении нитями метилового спирта или смеси спирта с мономером вид спектра также оставался прежним, однако его интенсивность сильно уменьшалась, что свидетельствовало о повышении активности радикалов капрома и их быстрой гибели.

Если по прямолинейным участкам кривых (рис. 4) определить скорость гибели радикалов  $w$ , то зависимость  $\lg w$  от давления паров МС укладывается в прямую линию (рис. 5). Сопоставление скорости проникновения молекул МС в объем нити —  $2,6 \cdot 10^{17}$  молекул/ $g \cdot \text{сек}$  при  $P_{\text{MC}} = 40$  мм рт. ст. с соответствующим значением  $w$  при сорбции МС при  $P_{\text{MC}} = 80$  мм рт. ст. ( $10^{16}$  спин/ $g \cdot \text{сек}$ ) показывает, что уже при давлении паров МС, равном 40 мм рт. ст., диффузия МС не лимитирует процесс гибели свободных радикалов даже при  $P_{\text{MC}} = 80$  мм рт. ст. Отсюда можно предположить, что ускорение гибели радикалов непосредственно не связано с взаимодействием молекул МС с радикалами. В пользу этого предположения говорит также тот факт, что добавки МС к облученным капроновым нитям не изменяют вида спектра ЭПР. В связи с этим можно думать, что повышение активности полiamидных радикалов, по-видимому, связано с изменением подвижности макромолекул. В литературе есть указания на то, что гибкость макрочепей в полiamидах действительно растет при сорбции паров МС [3]: при этом происходит также и изменение кристаллической структуры [5].

В опытах по привитой полимеризации обычно к облученным нитям раньше подавали пары МС и только спустя 20 мин. вводили АН. За время сорбции чистого МС, очевидно, более благоприятные условия созда-

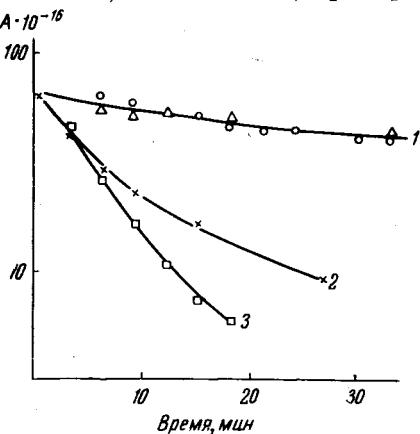


Рис. 4. Кинетика гибели радикалов в присутствии АН (1), МС с АН (2) и МС (3) при 22°

Доза облучения нитей 1 Мрад;  $P_{\text{АН}} = 80$  мм рт. ст.,  $P_{\text{смеси}} = 80$  мм рт. ст.;  $P_{\text{MC}} = 80$  мм рт. ст.  $A$  — число радикалов в 1 г

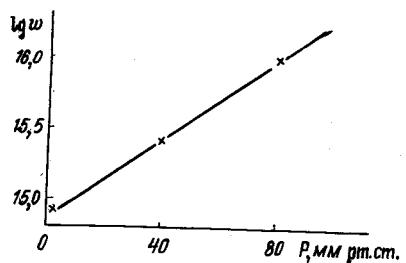


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости гибели радикалов от давления паров МС

вались для гибели прежде всего свободных радикалов, расположенных в поверхностных слоях нитей. Поэтому в процессе привитой полимеризации должны были принимать участие радикалы полиамида, расположенные в объеме. Подтверждением высказанной точки зрения служили опыты о влиянии паров МС на процесс привитой полимеризации на нитях с различной поверхностью [6]. За счет вовлечения в реакцию свободных радикалов в объеме, по-видимому, и следует отнести ускорение реакции привитой полимеризации. Поскольку в присутствии паров МС реакция проходит сравнительно длительное время (более 20 час.), а концентрация свободных радикалов в капроне в присутствии паров метилового спирта уже за 10—12 мин. уменьшается примерно на порядок, можно думать, что при привитой полимеризации обрыв цепи затруднен. Это предположение представляется вполне естественным, если учесть, что рост полиакрилонитрильных цепочек происходит в очень вязкой среде, а контакт с молекулами МС — осадителя полиакрилонитрила — может сильно затормозить подвижность привитых макромолекул.

### Выводы

1. Проведено исследование влияния метилового спирта на сорбцию акрилонитрила на капроновом волокне и на устойчивость при этом полiamидных радикалов, полученных при  $\gamma$ -облучении.
2. Присутствие метилового спирта в капроновом волокне практически не изменяет коэффициентов диффузии и проницаемости акрилонитрила.
3. Измерение концентрации макрорадикалов в облученных капроновых нитях показало, что добавки метилового спирта приводят к значительному увеличению скорости их гибели. Вид спектра ЭПР не менялся.
4. Высказано предположение, что увеличение скорости процесса привитой полимеризации акрилонитрила на облученном капроновом волокне в присутствии метилового спирта связано с повышением активности полiamидных радикалов, вовлечением процесса в объем и затруднением обрыва прививаемых полиакрилонитрильных цепей.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
2 VI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ф. Мертвиченко, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 147.
2. К. А. Корнев, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Л. С. Полак, Е. Ф. Мертвиченко, С. С. Демченко, Укр. хим. ж., 30, 1318, 1964.
3. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., 6, 1763, 1963.
4. J. Shinohara, B. Ballantine, J. Chem. Phys., 36, 3042, 1962; В. А. Вонсяцкий, О. М. Тарануха, А. М. Калиниченко, Ю. П. Егоров, Ж. теорет. и эксперим. хим., 1966, 384.
5. В. З. Волчек, Физика твердого тела, 1, 803, 1959.
6. А. А. Качан, Е. Ф. Мертвиченко, Высокомолек. соед., A9, № 7, 1967.

### EFFECT OF METHANOL ON VAPOUR-PHASE GRAFT-POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE ON CAPRON FIBER

*E. F. Mertvichenko, A. A. Kachan, V. A. Vonsyatskii,  
A. M. Kalintchenko*

Summary

In order to study mechanism of accelerating effect of methanol on vapour phase graft-post-polymerization of acrylonitrile on capron fiber the effect of methanol on acrylonitrile sorbtion and stability of polyamide radicals formed at  $\gamma$ -irradiation has been studied. Presence of methanol practically does not change diffusion coefficients and permeability of acrylonitrile. Addition of methanol as shown by ESR method considerably decreases radicals concentration not changing the shape of the spectra. The acceleration of polymerization in presence of methanol is related to increase of polyamide radicals reactivity transfer of the process into volume and impeding of termination of grafted polyacrylonitrile chains.