

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 4

УДК 541.64 : 542.952 : 547.391.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОМ ВОЛОКНЕ

*Л. И. Малахова, А. В. Власов, Н. В. Михайлов,
Б. Л. Цетлин*

Радиационная полимеризация акриловой кислоты (АК) из газовой фазы на синтетических волокнах имеет определенное практическое значение, так как позволяет получить ионообменные волокна и ткани со стабильными свойствами [1] и, кроме того, представляет собой новый случай ориентированной специфической полимеризации [2]. В настоящей работе была поставлена задача выяснения основных кинетических закономерностей этого процесса. Исследование было проведено в основном на примере радиационной полимеризации АК из газовой фазы на вытянутом полипропиленовом волокне.

Ранее на примере других систем было показано, что полимеризация из газовой фазы в условиях непрерывного облучения системы газообразный мономер — твердая подложка протекает в сорбционном слое на поверхности подложки с образованием на последней наружного привитого слоя, в ряде случаев имеющего ориентированную структуру [3—5]. Тот факт, что при газофазной полимеризации АК на полипропиленовом волокне образуется привитое волокно двухслойной структуры, был подтвержден и прямым электронно-микроскопическим исследованием срезов [5].

Для определения «рабочей» концентрации мономера, определяющей скорость реакции, предварительно была исследована сорбция АК на полипропиленовом волокне из ее паров. Изотермы сорбции снимали с помощью пружинных весов; равновесное значение сорбции устанавливалось, как правило, в течение одного часа. Сопоставление изотерм сорбции паров АК на полипропиленовых волокнах разной толщины показало, что сорбция имеет объемный характер,— ее величина практически не зависит от толщины образцов (рис. 1). Вместе с тем полимеризация, судя по характеру электронно-микроскопических снимков срезов привитых волокон, протекает, как уже было отмечено, на поверхности подложки. Это подтверждается также пропорциональностью между скоростью реакции и удельной геометрической поверхностью волокна (рис. 2). Поэтому в дальнейшем за рабочую концентрацию мономера принимали равновесное значение его сорбции, полагая, что в поверхностном слое волокна такая концентрация устанавливается достаточно быстро (такое дешение делают и другие авторы [6]).

Скорость полимеризации в зависимости от условий проведения реакции исследовали с помощью специального кинетического прибора типа весов Мак-Бена [7] при использовании в качестве источника ионизирующего излучения рентгеновской установки типа АРХ-200-80 с трубкой ТРЦ-За. Упругость пара АК задавали температурой жидкого мономера, в равновесии с которым находились пары. Относительную упругость пара изменяли в пределах 0,2—0,3. Мощность дозы задавали величиной анодного тока, который изменяли в пределах 20—200 мА, что соответствовало мощности дозы в интервале 50—500 рад/сек при температуре 40—80°.

Общий характер кинетических кривых (некоторые из них приведены на рис. 3) показывает, что сначала скорость реакции увеличивается, достигая предельного постоянного значения при образовании около 5 вес. % привитой полиакриловой кислоты (ПАК). С увеличением мощности дозы

скорость реакции возрастает, и во всем исследованном диапазоне значений мощности дозы сохраняется зависимость $v = kI^5$ (рис. 4, а), как и в большинстве других случаев радиационной привитой полимеризации из газовой фазы *.

На рис. 4, б, в приведены кривые зависимости начальной скорости полимеризации АК на полипропиленовом волокне от условий проведения реакции. На них показана зависимость скорости реакции от концентрации мономера как в паровой фазе, так и в сорбционном слое. Порядок реакции

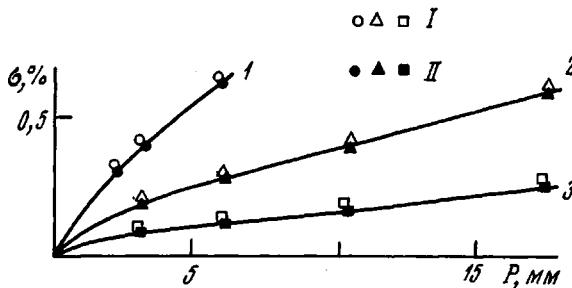


Рис. 1. Изотермы сорбции паров АК на полипропиленовых волокнах с диаметром волокна 11 (I) и 23 мк (II). Здесь и на рис. 2—5 температура 40 (1), 60 (2), 80° (3)

по мономеру с величиной сорбции увеличивается от 1 до 5 (рис. 5). Такой высокий порядок по мономеру характерен для полимеризации из газовой фазы на твердых подложках и связан, по-видимому, с неравномерным распределением молекул мономера в сорбционном слое. Температурный коэффициент скорости реакции при сопоставлении скоростей в условиях заданной величины упругости пара мономера имеет отрицательное значение, что связано с влиянием температуры на концентрацию сорбированного мономера. Суммарная энергия активации процесса E , вычисленная по графику рис. 6, на котором представлена температурная зависимость

Зависимость суммарной энергии активации радиационной полимеризации виниловых мономеров из газовой фазы от типа подложки

Подложка	Мономер	E , ккал/моль	
		волокно	порошок
Полиэтилен	Акрилонитрил	11	7
Полипропилен	»	11	6
Полиэтилен	Стирол	7	6

начальной скорости полимеризации, измеренной при заданной величине сорбции мономера, составляет ~ 11 ккал/моль. Такое необычно высокое значение E для радиационной полимеризации, не осложненной диффузионными задержками, наблюдалось ранее и в некоторых других случаях радиационной полимеризации из газовой фазы на вытянутых синтетических волокнах (полимеризация акрилонитрила на полиамидном и полиэтиленовом волокнах [7]). Эта аномалия связана с ориентированным характером полимеризации в этих системах. Если же полимеризация из газовой фазы не приводит к образованию ориентированных структур, E процесса

* Эта зависимость связана с характером реакции обрыва кинетических цепей и может быть объяснена как бимолекулярным обрывом, осуществляемым в результате взаимодействия растущих полимерных радикалов, так и обрывом, связанным с «зарастанием» растущих радикалов в образующемся привитом полимерном слое (предположение о таком механизме обрыва кинетических цепей было высказано В. А. Ка-бановым).

имеет обычное значение, отвечающее энергии активации радиационной полимеризации виниловых мономеров в гомогенных условиях в жидкких средах (газофазная полимеризация стирола на вытянутых волокнах).

С целью подтверждения зависимости величины E для процесса радиационной полимеризации из газовой фазы от наличия или отсутствия эффекта ориентированной полимеризации были определены значения E полимеризации АК, акрилонитрила и стирола из газовой фазы, с одной сто-

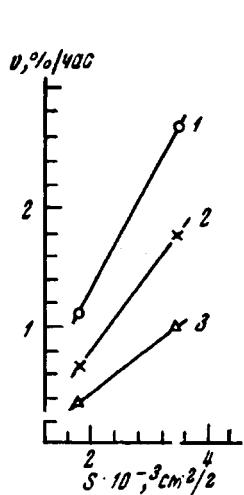


Рис. 2

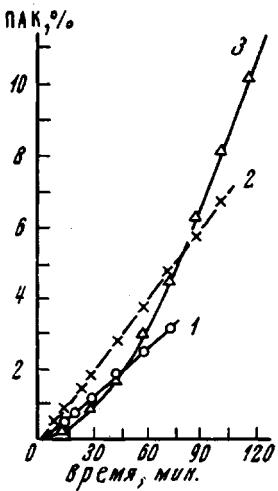


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости привитой полимеризации АК от величины удельной геометрической поверхности S полипропиленового волокна. (Упругость пара мономера 4 мм, мощность дозы 500 рад/сек, диаметр волокна 23 мк)

Рис. 3. Кривые накопления привитой ПАК на полипропиленовом волокне. (Упругость пара мономера 46 мм, мощность дозы 500 рад/сек, диаметр волокна 23 мк)

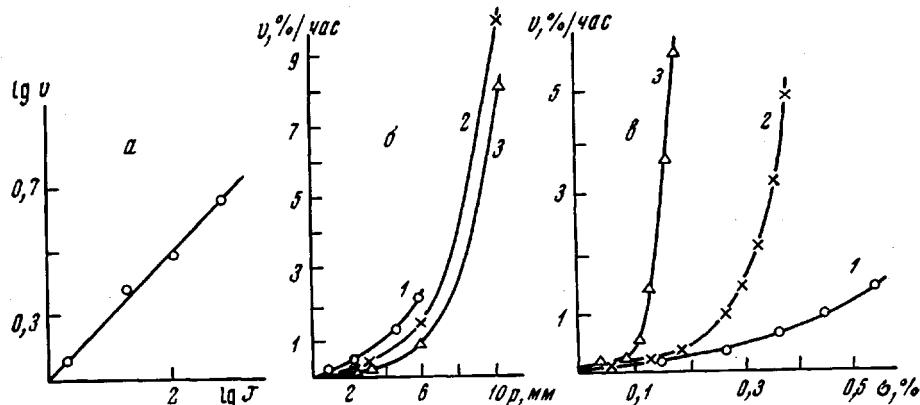


Рис. 4. Зависимость скорости привитой полимеризации АК на полипропиленовом волокне (диаметром 23 мк) от мощности дозы (a), упругости пара мономера (β) и концентрации сорбиированного мономера (σ):

a — упругость пара мономера 6 мм, температура волокна 60°; β — мощность дозы 500 рад/сек

роны, на вытянутых синтетических волокнах, а с другой — на дисперсных порошках из соответствующих полимеров [8]. Полученные значения E для указанных систем приведены в таблице. Рассмотрение данных этой таблицы показывает, что величины E для полимеризации стирола как на вытянутом полиэтиленовом волокне, так и на порошке из полиэтилена,

имеют близкие значения, в то время как полимеризация АК и акрилонитрила на вытянутых волокнах протекает со значительно более высоким значением E , чем полимеризация этих же мономеров на полимерных порошках (в последнем случае эффект ориентированной полимеризации наблюдаться не может). Этот факт связан, по-видимому, с повышенной теп-

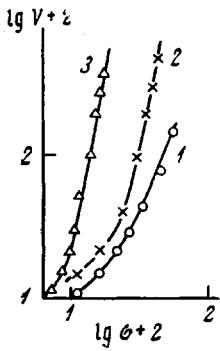


Рис. 5

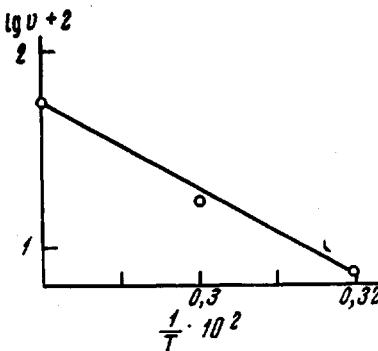


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость порядка реакции привитой полимеризации АК на полипропиленовом волокне от концентрации сорбированного мономера (мощность дозы 500 рад/сек, диаметр волокна 23 мк)

Рис. 6. Зависимость скорости привитой полимеризации АК на полипропиленовом волокне от температуры волокна при постоянной концентрации сорбированного мономера ($\sigma = 0,1$ вес.%, мощность дозы 500 рад/сек, диаметр волокна 23 мк)

лотой адсорбции молекул мономера в межфибриллярных каналах, в которых, согласно развитым ранее представлениям [9], осуществляется ориентированная полимеризация.

Выходы

1. Исследована зависимость скорости радиационной привитой полимеризации акриловой кислоты на вытянутом полипропиленовом волокне от условий проведения реакции (дозы, мощности дозы, температуры, упругости пара мономера и величины его сорбции). Кинетические закономерности процесса соответствуют по своему характеру обычным закономерностям радиационной привитой полимеризации из газовой фазы на полимерных подложках.

2. Показано, что аномально высокое значение суммарной энергии активации процесса газофазной полимеризации акриловой кислоты и акрилонитрила на вытянутых волокнах связано с ориентированным характером полимеризации в этих системах.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Е. В. Егоров, Е. С. Колесник, С. Б. Макарова, А. В. Власов, Л. И. Малахова, Б. Л. Цетлин, Сб. Металлургия тяжелых цветных металлов, изд-во «Металлургия», ч. 1, 1968, стр. 95.
- А. В. Власов, Л. И. Малахова, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, 184, 843, 1969.
- А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, 144, 362, 1962.
- Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., А10, 2611, 1968.
- Г. А. Михеева, А. В. Власов, Высокомолек. соед., Б12, 363, 1970.
- К. Араки, Н. Кихо, V. Stannett, Makromolek. Chem., 95, 106, 1966.

7. А. В. Власов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр 139.
 8. А. В. Власов, Л. И. Малахова, Н. В. Михайлов, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 201, 1143, 1971.
-

KINETIC REGULARITIES OF RADIATION-INDUCED GRAFT
POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID FROM THE GAS PHASE
ON POLYPROPYLENE FIBERS

L. I. Malakhova, A. V. Vlasov, N. V. Mikhailov, B. L. Tsetlin

S u m m a r y

The dependence of the radiation-induced graft polymerization of acrylic acid on drawn polypropylene fibers upon the reaction conditions (dose, dose rate, temperature, vapor pressure and sorption extent of monomer) has been studied. It is shown that the kinetic regularities of the process correspond to the usual regularities of radiation-induced graft polymerization from the gas phase on polymer substrates. The anomalously high value of the total activation energy of the gas phase polymerization of acrylic acid and acrylonitrile on drawn fibers is due to the orientational nature of polymerization in these systems.
