

УДК 541.64:547.32

РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА
С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ
НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ В СРЕДЕ ОСАДИТЕЛЯ

А. И. Курilenko, И. Б. Капустина

Синтез привитых сополимеров на полимерных материалах часто осложнен образованием гомополимеров или сополимеров (при использовании смеси мономеров), которые рассматриваются как побочные продукты, затрудняющие изучение процесса привитой полимеризации и снижающие его эффективность.

Изучение процессов синтеза таких непривитых и привитых сополимеров на поверхности волокон представляет интерес в связи с проблемой получения этим методом комбинированных волокон, имеющих различную структуру и свойства в объеме и на поверхности [1]. В комбинированных волокнах привитый сополимер, образующийся в поверхностном слое, обеспечивает прочное сцепление с наружным слоем синтезированного непривитого гомополимера или сополимера. Свойства волокон должны определяться составом сополимера в наружном слое, соотношением количеств привитого и непривитого сополимеров и структурой волокон в объеме, которая тем лучше сохраняется, чем короче время и мягче условия сополимеризации.

В работе изучен процесс радиационной сополимеризации винилацетата (ВА) с винилиденхлоридом (ВДХ) на полипропиленовых (ПП) и поликарбонатных (ПКА) волокнах в среде осадителя. Использование бинарных смесей мономеров позволяет широко варьировать состав и свойства синтезированного на волокне слоя сополимера. Проведение синтеза в среде осадителя способствует полному захвату сополимера волокном.

Экспериментальная часть

Опыты проводили с промышленными ориентированными волокнами ПП и ПКА диаметром 38 и 22 мк соответственно. Прочность и разрывные удлинения при растяжении волокон ПП и ПКА равны 38,53 кг/мм² и 18,22% соответственно. Т. кип. ВА 72°; n_D^{22} 1,395; т. кип. ВДХ 32°, n_D^{20} 1,424.

Волокна погружали в смесь мономеров и петролейного эфира; ампулы вакуумировали и облучали (γ -лучами Co^{60} , 100 рад/сек, 25°). Непривитый сополимер, захваченный волокном, отмывали диоксаном (48 час., 25°) до постоянного веса. Привес отмытого волокна условно принят за количество привитого сополимера. Количества непривитого ΔP_1 и привитого сополимеров ΔP_2 на волокнах выражены в вес. %.

Определяли характеристическую вязкость растворов непривитых сополимеров [η] в диоксане при 25°, содержание ВДХ в сополимере (на основании данных элементарного анализа на хлор) и степень набухания волокон (по изменению веса).

Петролейный эфир не растворяет сополимеры ВА с ВДХ. Во всем диапазоне изменений условий опытов практически весь синтезированный сополимер находился на волокнах в виде привитого и непривитого сополимеров.

Свободные радикалы, инициирующие сополимеризацию мономеров, образуются и в волокнах и в растворе с постоянными скоростями, определяемыми величинами радиационно-химических выходов, равных для ВА — 9,6—12, ВДХ — 10—13, ПП — 2,3 и ПКА — 0,7 [2, 3].

Поскольку при заданных условиях опыта скорость сополимеризации зависит только от концентрации мономеров в растворе, соотношения между количествами образовавшихся привитого и непривитого сополимеров должны определяться соотношениями количеств раствора и волокон (модулем системы R). Это и наблюдалось в опытах, в которых величины R изменяли двумя способами. В первом случае изменяли количество волокна, сохраняя постоянным объем раствора и объем, занимаемый волокнами. В другой серии опытов в одной ампуле размещали три одинаковые

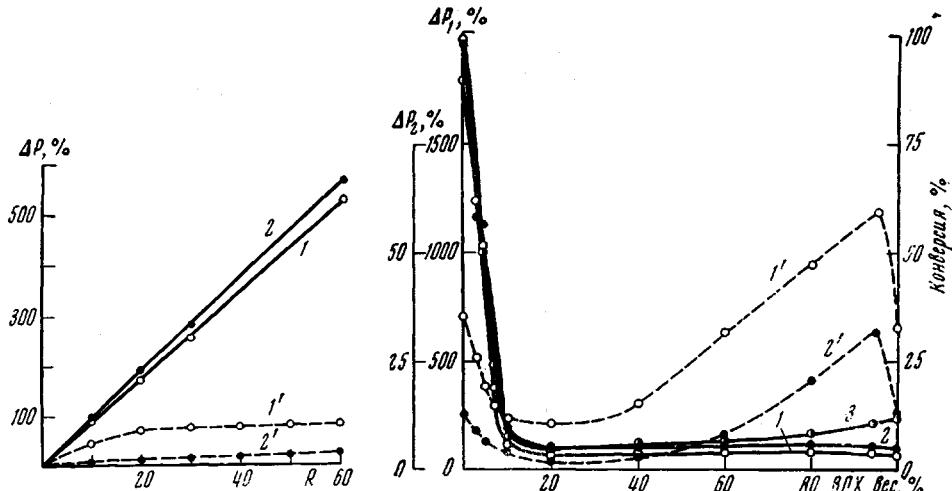


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость ΔP_1 (1, 2) и ΔP_2 (1', 2') от модуля системы ПП (1, 1') и ПКА (2, 2'). Состав смеси ВА : ВДХ = 40 : 60, доза облучения 1,44 Mrad

Рис. 2. Зависимость ΔP_1 (1, 2) и ΔP_2 (1', 2') и конверсии от состава смеси мономеров для ПП (1, 1'); ПКА (2, 2') и в отсутствие волокна (3) при дозе 1,08 Mrad

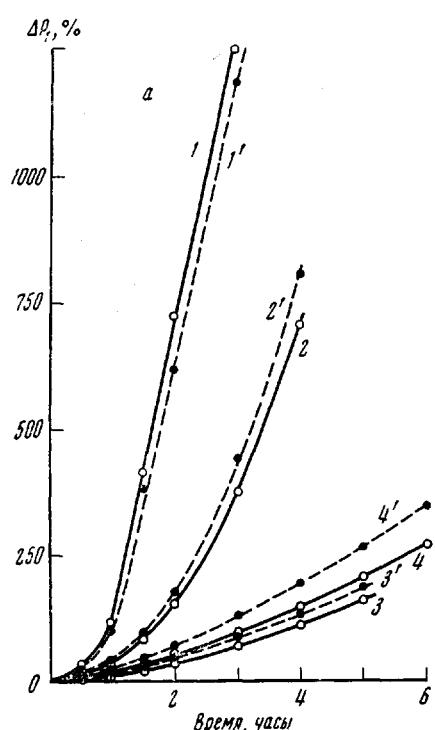
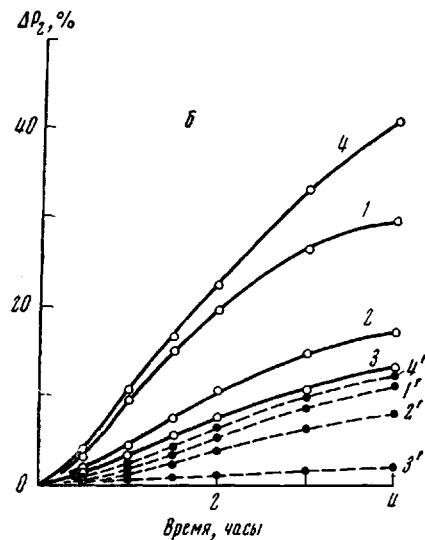


Рис. 3

Рис. 3. Влияние продолжительности облучения на количество образующихся непривитых (а) и привитых (б) сополимеров для ПП (1–4) и ПКА (1'–4') при содержании ВДХ в исходной смеси 3 (1, 1'); 7 (2, 2'); 20 (3, 3') и 60 вес.-% (4, 4')



навески волокна, занимавшие различные объемы (объем убывал сверху вниз). В обоих случаях количество привитого сополимера не зависело от модуля системы, а количество непривитого сополимера изменялось пропорционально модулю (рис. 1). Эти опыты проводили при практически постоянной концентрации мономеров и соотношении ВА : ВДХ = 40 : 60 (общая конверсия составляла не более 10%).

Мощность дозы I варьировали от 50 до 300 рад/сек при постоянной дозе облучения 0,78 Mrad, $R = 20$ для двух составов смеси мономеров ВА : ВДХ = 97 : 3 и 40 : 60. С повышением мощности дозы резко падает ΔP_1 и значительно меньше снижается ΔP_2 (табл. 1).

Для проведения систематических опытов были выбраны следующие условия проведения процесса сополимеризации: $R = 20$, плотность слоя волокон $7 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$, весовое соотношение между растворителем и суммарным количеством мономеров $1 : 1$, $I = 100 \text{ рад/сек}$. В этих условиях на волокнах осаждалось не менее 0,9 всего синтезированного сополимера.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены зависимости количеств образующихся привитого и непривитого сополимеров в волокнах от состава реакционной смеси. Общая скорость превращения мономеров в непривитые сополимеры на

Таблица 1
Влияние мощности дозы на количество непривитого и привитого сополимеров ВА с ВДХ

I рад/сек	Содержание ВДХ в смеси, вес. %	ΔP_1 , %		ΔP_2 , %	
		ПП	ПКА	ПП	ПКА
50	3	1625,6	1698,3	20,2	7,9
	60	114,3	110,7	26,3	5,5
100	3	731,4	576,3	19,8	5,5
	60	74,8	71,3	18,7	3,5
150	3	435,5	341,9	19,3	4,4
	60	36,3	35,8	12,5	3,7
300	3	115,3	120,0	7,6	0,8
	60	28,2	28,2	10,7	3,5

Таблица 2

Зависимость характеристической вязкости растворов сополимеров от состава исходной смеси мономеров *

Состав смеси, вес. %		$[\eta]$, дл/г			Состав смеси, вес. %		$[\eta]$, дл/г		
ВА	ВДХ	без волокон		в присутствии	ВА	ВДХ	без волокон		в присутствии
		ПП	ПКА	ПП			ПП	ПКА	
100	0	1,180	0,695	0,718	80	20	0,099	0,100	0,098
97	3	0,365	0,480	0,495	60	40	0,092	0,060	0,097
95	5	0,350	0,331	0,341	40	60	0,079	0,043	0,083

* Доза облучения 1,08 Мрад.

Таблица 3

Константы сополимеризации ВА с ВДХ

Условия	r_1	r_2	Метод опре- деления
Без волокон	$0,11 \pm 0,006$	$2,76 \pm 0,08$	1
	$0,11 \pm 0,004$	$2,74 \pm 0,01$	2
	$0,10 \pm 0,009$	$2,76 \pm 0,03$	3
ПП	$0,13 \pm 0,005$	$3,15 \pm 0,04$	1
	$0,12 \pm 0,004$	$3,03 \pm 0,03$	2
	$0,12 \pm 0,003$	$3,14 \pm 0,02$	3
ПКА	$0,14 \pm 0,004$	$3,72 \pm 0,05$	1
	$0,14 \pm 0,005$	$3,57 \pm 0,04$	2
	$0,13 \pm 0,012$	$3,60 \pm 0,09$	3

Примечание. Рассчитано по уравнению Майо — Льюиса в интегральной (1) и дифференциальной (2) форме, а также по уравнению Абкина (3).

волокнах и без них одинакова и зависит только от состава реакционной смеси. В чистом ВА и в смесях с малыми концентрациями ВДХ кривые конверсия — время имеют автокатализический характер, в отличие от обычных зависимостей для смесей с большими концентрациями ВДХ (рис. 3, а).

Поскольку причины радиационно-химических выходов близки, скорость инициирования приблизительно одинакова для смесей различного состава. Изменения скоростей синтеза обусловлены изменениями соотношений констант скоростей реакций роста и обрыва при добавлении ВДХ, что подтверждают измерения характеристических вязкостей сополимеров. Характеристические вязкости растворов сополимеров изменяются симметрично изменению состава смеси (табл. 2). Прямолинейный участок на кривой 1 появляется как результат взаимной компенсации двух процессов: ускорения синтеза в результате накопления растущих цепей и снижения скорости вследствие уменьшения концентрации мономеров.

Процессы привитой сополимеризации в волокнах протекают иначе, чем обычной непривитой сополимеризации, как видно из данных, приведенных на рис. 2 и 3, б. В области больших концентраций ВДХ имеется максимум на кривой зависимости ΔP_2 от состава реакционной смеси, обусловленный, вероятно, зависимостью кон-

центрации смеси в волокне от состава смеси. На рис. 4 приведены данные по равновесной сорбции реакционной смеси волокнами от состава исходной смеси. Смеси с большим содержанием ВДХ сорбируются обоими волокнами в большем количестве. Скорость привитой сополимеризации на волокнах ПП выше, чем на волокнах ПКА во всем изученном диапазоне составов смесей. Это вызвано различиями в величинах скоростей инициирования и в концентрациях смеси мономеров в волокнах. Волокна ПП сорбируют больше реакционной смеси, чем ПКА при любых соотношениях мономеров. Кроме того, для ПП радиационно-химический выход несколько выше, чем для ПКА.

В табл. 3 приведены величины констант сополимеризации ВА с ВДХ (r_1 и r_2), определенные графическим способом. Величины r_1 и r_2 , рассчитанные по уравнению Майо — Льюиса [4] в инте-

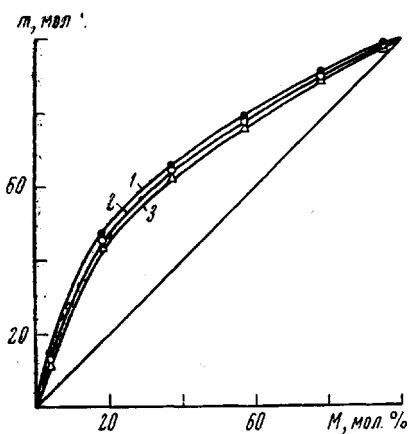


Рис. 5. Кривые состава непривитых сополимеров ВА — ВДХ в присутствии ПКА (1), ПП (2) и без волокна (3); M — содержание ВДХ в исходной смеси и m — в сополимере

гральной и дифференциальной формах при глубине сополимеризации до 10% и уравнению Абкина [5], хорошо согласуется между собой. Найденные значения r_1 и r_2 , а также характер кривых сополимеризации (рис. 5) показывают, что ВДХ проявляет большую активность по отношению к радикалу ВА и к своему собственному, чем ВА. Сополимер, синтезированный на ПКА волокнах, в большей степени обогащен ВДХ, чем сополимер, синтезированный на ПП волокнах и в их отсутствие.

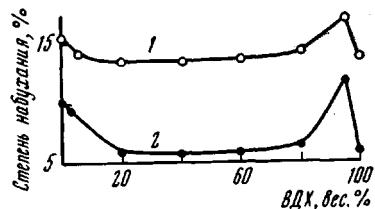


Рис. 4. Зависимость степени набухания волокон ПП (1) и ПКА (2) от состава смеси мономеров

Выводы

1. Изучен процесс радиационной сополимеризации винилацетата (ВА) с винилиденхлоридом (ВДХ) в среде осадителя на полипропиленовых и поликапропамидных волокнах.

2. Показано, что скорость процессов привитой сополимеризации зависит от состава реакционной смеси и природы волокон, а скорость синтеза непривитого полимера зависит только от состава смеси.

3. Константы сополимеризации ВА с ВДХ имеют близкие значения для изученных систем.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Институт ядерной энергетики АН БССР

Поступила в редакцию
25 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Herman, U. Kruse, J. J. Brancato, *Polymer Preprints*, **6**, 376, 1965; А. И. Куриленко, Адгезия и прочность адгезионных соединений, сб. 2, МДНТП, 1968, стр. 98; Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, В. А. Темниковский, И. Г. Никулин, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **A11**, 1747, 1969.
2. Г. А. Клейн, Л. Х. Осицова, М. П. Тихомолова, А. Н. Филиппов, Действие ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах, изд-во «Легкая индустрия», 1968, стр. 114.
3. А. Свободу, Радиационная химия органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 191.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1594, 1944.
5. Л. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, *Ж. физ. химии*, **21**, 1269, 1947.

RADIATION-INDUCED COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE WITH VINYLIDENE CHLORIDE ON SYNTHETIC FIBERS IN A PRECIPITATING AGENT

A. I. Kurilenko, I. E. Kapustina

Summary

The process of preparation of combined fibers by synthesis of grafted and nongrafted copolymer of vinyl acetate with vinylidene chloride on polycaproamide and polypropylene fibers in petroleum ether has been studied. The dependences of the copolymerization rates on the monomer mixture composition have been determined and the copolymerization constants have been calculated.
