

УДК 541(127+15+64)

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИАЦИОННОЙ  
ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА  
ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОМ ВОЛОКНЕ**

Снимщикова А. А., Власов А. В., Львов В. А., Цетлин Б. Л.

Исследованы кинетические закономерности радиационной прививочной полимеризации винилиденхлорида из газовой фазы на полипропиленовом волокне. Установлено, что скорость прививки вплоть до высоких степеней последней подчиняется правилу аддитивности и определяется независимо протекающими реакциями прививочной полимеризации винилиденхлорида на полипропиленовой подложке и на образующемся в ходе процесса привитом поливинилиденхлориде. Определена зависимость этих скоростей от мощности дозы, температуры и концентрации мономера. Полученные данные позволяют рассчитывать кинетические кривые для любых заданных условий проведения реакции.

Радиационная прививочная полимеризация винилиденхлорида (ВДХ) на синтетических волокнах и пленках была предметом многих исследований [1–3], причем подавляющее число работ посвящено изучению структуры и структурно-механических свойств привитых образцов. Это связано с тем интересом, который представляют системы с привитым ПВДХ, легко кристаллизующимся даже при малых степенях прививки и образующим двухфазные макро- или микрогетерогенные структуры. Вместе с тем кинетические закономерности самого процесса прививочной полимеризации ВДХ на полимерных волокнах и пленках до сих пор не исследованы, хотя здесь можно было ожидать интересных особенностей процесса, связанных с формированием в ходе прививки плотных кристаллических образований привитого полимера. Настоящая работа посвящена изучению кинетики радиационной прививочной полимеризации ВДХ из газовой фазы на примере системы ВДХ – полипропиленовое волокно.

ВДХ (ГОСТ 11061-64) перегоняли под вакуумом. Чистоту проверяли по т. кип. (31,7°) и  $n_D$  (1,4249 при 20°). Прививку проводили на полипропиленовой комплексной нити линейной плотности 10 текс (ТУ 6-06-326-462-83), линейная плотность элементарной нити составляла в среднем 0,5 текс. Перед опытами образцы нити отмывали от замасливателя ацетоном. Кинетические кривые снимали на весах Мак-Бена, приспособленных для работы в условиях воздействия рентгеновского излучения [4]. Источником излучения служила рентгеновская установка с разборной трубкой ТРЦ-За, дающая вертикально направленный пучок [5]. Мощность дозы определяли методом пленочной дозиметрии с использованием стандартных дозиметрических пленок [6], помещаемых непосредственно в кинетический прибор в месте крепления образца к пружине весов. Давление ВДХ в системе задавали температурой жидкого мономера в ампуле, приаянной к прибору. Навеска нити равнялась 50–70 мг, ее изменение в ходе прививки определяли с точностью  $\pm 0,02$  мг. Воспроизводимость измерений составляла  $\pm 5\%$  от веса привитого ПВДХ. Остаточное давление в системе при ее вакуумировании перед началом опыта не превышало 1,5 Па. Кинетические кривые снимали в температурном интервале 30–60°, давление паров мономера изменяли в пределах  $(2,5\text{--}7)\cdot 10^4$  Па, мощность дозы – в пределах 0,075–1,5 Гр/с. В большинстве опытов прививку доводили до образования 10–30 вес.% привитого ПВДХ.

На рис. 1 на отдельных примерах показан общий ход кинетических кривых. Их рассмотрение показывает, что скорость прививочной полимеризации по мере образования привитого ПВДХ во всех случаях возрастает.

Исходя из указанных особенностей прививки ПВДХ, приводящей к образованию в модифицируемой полимерной подложке плотных кристал-

[ПВДХ], вес. %

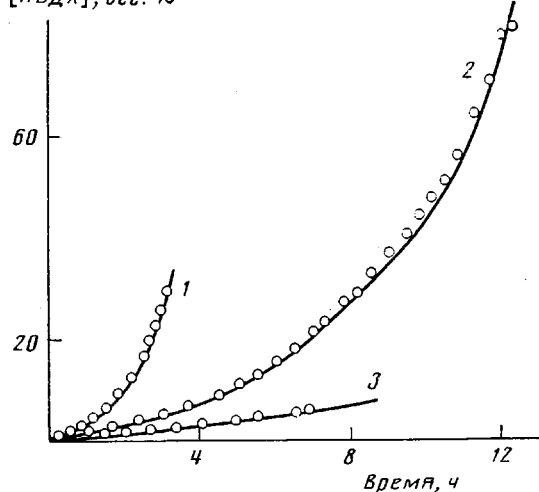


Рис. 1

Рис. 1. Радиационная прививочная полимеризация винилиденхлорида из газовой фазы на полипропиленовом волокне. Точки — эксперимент, кривые — расчет на основе принципа аддитивности. 1 — 1,5 Гр/с, 40°,  $6,8 \cdot 10^4$  Па; 2 — 0,3 Гр/с, 30°,  $6,8 \cdot 10^4$  Па; 3 — 1,5 Гр/с, 60°,  $2,7 \cdot 10^4$  Па

Рис. 2. Зависимость скорости радиационной прививочной полимеризации винилиденхлорида из газовой фазы на привитом ПВДХ (1) и на полипропиленовой подложке (2) от мощности дозы. Темная точка относится к полимеризации винилиденхлорида на порошкообразном поливинилиденхлориде.  $6,8 \cdot 10^4$  Па, 30°

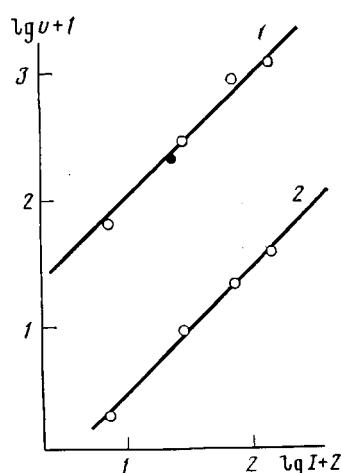


Рис. 2

лических структур, при постановке работы было сделано предположение, что в подобных системах прививочная полимеризация должна протекать независимо на исходной подложке и на образующемся в ходе реакции привитом ПВДХ, т. е. каждый из этих процессов должен характеризоваться своей скоростью, не зависящей от глубины протекания реакции (степени прививки). В этом случае общая скорость процесса должна описываться уравнением  $v = v_{\text{ПВДХ}} \cdot q + v_{\text{пп}}$ , где  $v$  — общая скорость процесса (в вес. %/ч) по отношению к взятой навеске в заданный момент времени, которому отвечает степень прививки  $q$  в весовых частях от взятой навески;  $v_{\text{пп}}$  и  $v_{\text{ПВДХ}}$  — скорости прививки (в вес. %) на полипропиленовой подложке и на привитом ПВДХ соответственно.

Для всех полученных экспериментальных кривых накопления рассчитывали значения  $v_{\text{пп}}$  и  $v_{\text{ПВДХ}}$ . Расчет проводили с использованием ЭВМ «Наири» следующим образом. Для набора экспериментальных точек ( $v, q$ ) по приведенному уравнению подбирали значения  $v_{\text{пп}}$ , дающие значения  $v_{\text{ПВДХ}}$ , наименьшим образом отличающиеся друг от друга (по минимуму суммы абсолютных отклонений  $v_{\text{ПВДХ}}$  от среднеарифметической величины).

Для проверки правильности предположения о независимости протекания реакции прививки на полипропиленовой подложке и на привитом ПВДХ на всех стадиях процесса по значениям  $v_{\text{пп}}$  и  $v_{\text{ПВДХ}}$ , полученным для сравнительно невысоких степеней (до 20 вес. %), рассчитывали всю кинетическую кривую и сравнивали ее с экспериментальной (включая опыты, в которых прививку доводили до высоких степеней). При этом было получено хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными (рис. 1).

Экспериментально установленный факт, что каждый из процессов прививки, протекающих одновременно (прививка на полипропиленовой подложке и на привитом ПВДХ), характеризуется своей скоростью, позволил определить влияние различных параметров реакции на эти скорости.

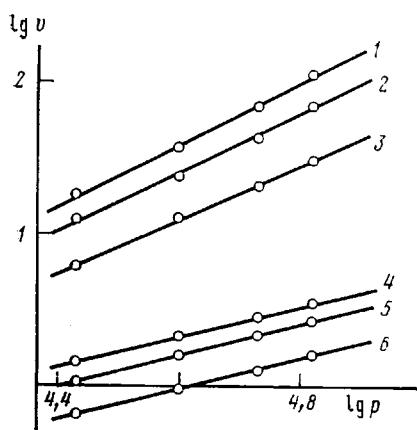


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости радиационной прививочной полимеризации винилиденхлорида из газовой фазы от давления его паров в случае прививки на привитом ПВДХ (1–3) и на полипропиленовой подложке (4–6) при 30 (1, 4), 40 (2, 5) и 60° (3, 6). Мощность дозы 1,5 Гр/с

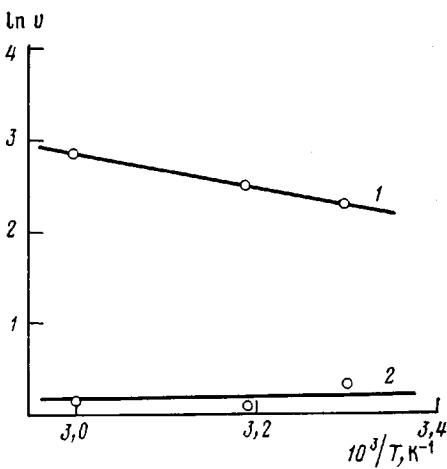


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости радиационной прививочной полимеризации винилиденхлорида из газовой фазы на привитом ПВДХ (1) и на полипропиленовой подложке (2) при заданной величине равновесной сорбции 1,5 вес.%. Мощность дозы 1,5 Гр/с

На рис. 2 приведена зависимость значений  $v_{\text{пп}}$  и  $v_{\text{пвдх}}$  от мощности дозы. Рассмотрение данных, приведенных на графике, показывает, что в обоих случаях наблюдается линейная зависимость скорости прививки от мощности дозы в исследованном ее диапазоне, и, судя по ходу этих кривых, реакция протекает в кинетической области без диффузионных задержек. На кривую 2 нанесена также точка, отвечающая скорости радиационной прививочной полимеризации ВДХ из газовой фазы на поливинилиденхлориде в виде порошка. Порошок получали полимеризацией ВДХ в массе. Прививочную полимеризацию проводили при 30°,  $68 \cdot 10^3$  Па и 30 Гр/с. Полученное значение скорости полимеризации ВДХ на порошке близко к соответствующему значению  $v_{\text{пвдх}}$ . Следовательно, прививочная полимеризация ВДХ на привитом ПВДХ протекает с той же скоростью, что и на собственном «свободном» полимере.

На рис. 3 показана зависимость  $v_{\text{пп}}$  и  $v_{\text{пвдх}}$  от давления паров ВДХ. Как видно,  $v_{\text{пп}}$  связана с  $p$  линейной зависимостью, а в случае прививки на ПВДХ реакция имеет более высокий порядок по концентрации мономера в паровой фазе, как это ранее наблюдали и для других систем [2]. Температурный коэффициент реакции характеризуется небольшим отрицательным значением (он соответствует условной величине  $E_{\phi}$  – 22,2 кДж/моль для  $v_{\text{пп}}$  и –30,6 и –41,1 кДж/моль для  $v_{\text{пвдх}}$  при давлении паров ВДХ  $4 \cdot 10^4$  и  $7 \cdot 10^4$  Па соответственно). Отрицательные значения температурного коэффициента скоростей прививочной полимеризации очевидным образом связаны с понижением величины сорбции паров ВДХ при возрастании температуры при постоянном  $p$ .

Истинный порядок реакции по мономеру был установлен при изучении зависимости  $v_{\text{пп}}$  и  $v_{\text{пвдх}}$  от величины равновесной сорбции паров мономера на волокне, т. е. от его концентрации в реакционной зоне. Для  $v_{\text{пп}}$  он близок к единице, для  $v_{\text{пвдх}}$  составляет величину в пределах 2,0–2,7 в зависимости от значения сорбции. Величина  $E_{\phi}$ , определенная при изучении температурной зависимости скорости прививки при заданной величине сорбции (1,5 вес.%), равна 0 для  $v_{\text{пп}}$  и 15,1 кДж/моль для  $v_{\text{пвдх}}$  (рис. 4). Такие низкие значения  $E_{\phi}$  связаны, по-видимому, с особенностями протекания элементарной реакции обрыва кинетических цепей, сказывающимися также на зависимости скорости прививки от мощности дозы.

Найденные зависимости  $v_{\text{пп}}$  и  $v_{\text{пвдх}}$  от мощности дозы, температуры и давления паров мономера позволяют на основании показанной независимости протекания радиационной прививочной полимеризации на полипропиленовой подложке и на привитом полимере рассчитать ход кинетических кривых для любых заданных параметров реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Власов А. В., Токарева Л. Г., Цванкин Д. Я., Цетлин Б. Л., Шаблыгин М. В. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161, № 4. С. 857.
2. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 108.
3. Круль Л. П., Куриленко А. И., Герасимов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1388.
4. Власов А. В., Михайлов Н. В., Рафиков С. Р., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 139.
5. Затуловский В. И., Нарадчиков Д. И. // Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы/Под ред. Пшежецкого С. Я. М., 1958. С. 406.
6. Абрамов В. К., Ванюшкин Б. М., Коньков Н. Г., Николаев С. М., Толкачев В. В. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Радиационная техника. Вып. 16. М., 1978. С. 9.

Центральный научно-исследовательский институт  
хлопчатобумажной промышленности

Поступила в редакцию  
30.IV.1986

#### KINETIC REGULARITIES OF RADIATION-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION OF VINYLIDENE CHLORIDE FROM THE GASEOUS PHASE ONTO POLYPROPYLENE FIBER

Snimshchikova A. A., Vlasov A. V., L'vov V. A., Tsetlin B. L.

#### Summary

The kinetic regularities of radiation-induced graft polymerization of vinylidene-chloride from the gaseous phase onto polypropylene fiber have been studied. The rate of grafting up to high degrees of conversion is shown to obey the additivity rule and is affected by independent reactions of graft polymerization of vinylidene chloride onto polypropylene supporter and onto grafted polyvinylidene chloride formed in the course of the reaction. The dependence of these rates on the dose power, temperature and concentration of a monomer is determined. The obtained data permit to calculate the kinetic curves for any given conditions of graft polymerization.