

УДК 66.095.26

ХИМИЯ

В. Н. ГОЛУБЕВ, член корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
Б. Л. ЦЕТЛИН

РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И СТИРОЛА ИЗ ИХ ПАРОВЫХ СМЕСЕЙ НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОМ ВОЛОКНЕ

Как известно, радиационная прививочная полимеризация из газовой фазы является одним из эффективных методов получения привитых материалов, позволяя синтезировать двухслойные полимерные волокна и пленки, сочетающие в себе свойства исходных подложек и привитых слоев (1).

Проведение реакции прививочной сополимеризации из двухкомпонентных паровых смесей должно, очевидно, привести к получению привитых слоев, состоящих из сополимерных макромолекул, составом которых можно

дополнительно регулировать свойства модифицируемых материалов. Кроме того, характер зависимости состава сополимеров от состава реагирующих смесей мономеров является важным критерием в суждении о механизме полимеризации и поэтому подобное исследование применительно к процессу радиационной полимеризации из газовой фазы, механизм которого нельзя считать однозначно установленным, представляет интерес и с этой точки зрения.

В настоящей работе исследован подобный процесс радиационной прививочной сополимеризации из газовой фазы на примере сополимеризации акриловой кислоты и стирола из их паровых смесей с использованием в качестве подложки полипропиленового волокна.

Ранее было показано, что процесс радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы протекает на поверхности подложки, и его скорость определяется

концентрацией мономера в сорбционном слое, а не в паровой фазе (2), поэтому для определения зависимости состава сополимера от состава реагирующей смеси мономеров необходимо было предварительно определить относительные концентрации мономеров в сорбированной волокном смеси. В связи с этим нами была изучена сорбция паров мономеров и их смесей на полипропиленовом волокне и зависимость состава сорбционного слоя от состава паровой смеси. Сорбцию паров исследовали на приборе типа весов Мак-Бена. Было установлено, что общая величина сорбции паров акриловой кислоты и стирола близка к аддитивной. Состав паровой смеси задавали составом и температурой жидких смесей мономеров согласно диаграмме состояния жидкости — пар. Соотношение компонентов в сорбционном слое определяли вымораживанием сорбированной смеси и ее рефрактометрическим анализом.

На рис. 1 приведены результаты этого исследования. Они показывают, что сорбционный слой обогащен стиролом, причем экспериментальные точ-

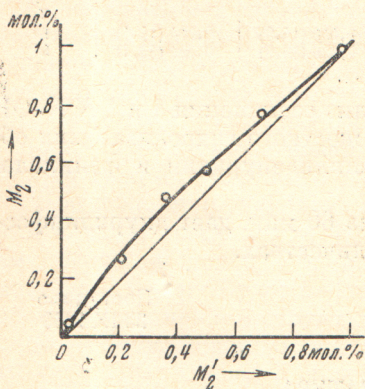


Рис. 1. Зависимость состава сорбционного слоя от состава паровой фазы. Сплошная кривая — расчетная, точки — экспериментальные данные. M_2' и M_2 — содержание стирола в паре и сорбционном слое соответственно

ки хорошо укладываются на кривую зависимости состава сорбционного слоя от состава паровой смеси, рассчитанную исходя из предположения о независимости сорбции обоих мономеров.

Радиационную прививочную сополимеризацию из паровых смесей акриловой кислоты и стирола и измерение скорости реакции проводили по ранее описанной методике (2). На рис. 2 показана кривая зависимости скорости прививочной сополимеризации от состава сорбционного слоя. Как видно из рассмотрения этой кривой, уже незначительное содержание в сорбционном слое стирола резко снижает скорость реакции.

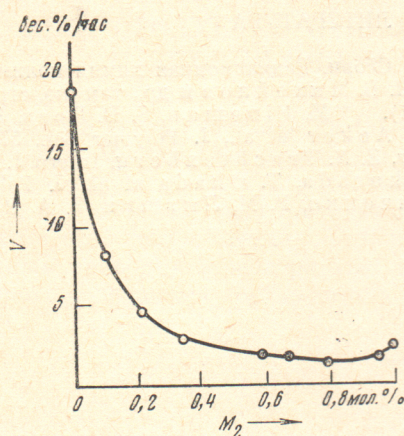


Рис. 2

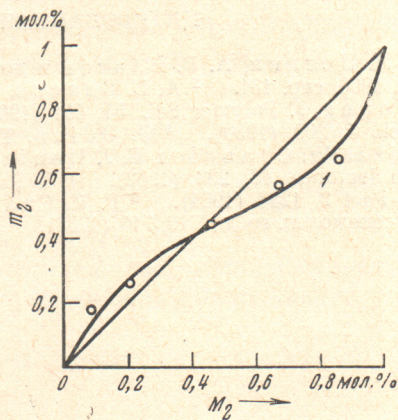


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость начальной скорости прививочной полимеризации V от содержания стирола в сорбционном слое M_2 . Температура волокна 80° , концентрация сорбированной смеси мономеров $0,2\%$, мощность дозы 500 рад/сек

Рис. 3. Кривые состава сополимера акриловой кислоты и стирола: 1 — зависимость содержания стирола в сополимере m_2 от содержания стирола в реагирующей смеси мономеров M_2 по данным (3); точки — полученные экспериментальные данные (M_2 — содержание стирола в сорбционном слое, m_2 — содержание стирола в привитом сополимере)

На рис. 3 приведены экспериментальные данные, характеризующие зависимость состава образующихся сополимеров от состава сорбционного слоя, в котором протекает реакция сополимеризации. Состав сополимеров определяли непосредственно на сорбционных весах обработкой привитых образцов газообразным аммиаком. На этом же рисунке приведена кривая зависимости состава сополимера, образующегося при сополимеризации стирола и акриловой кислоты в массе с использованием перекисных инициаторов, от состава исходной смеси мономеров. При этом мы исходили из приведенных в (3) значений относительных активностей мономеров $r_{\text{акр. кислоты}} = 0,45$, $r_{\text{стирола}} = 0,25$. Относительные активности акриловой кислоты и стирола в реакции радиационной прививочной сополимеризации из газовой фазы, рассчитанные по полученным экспериментальным точкам методом Финемана и Росса (4), составляют $r_{\text{акр. кислоты}} = 0,43$, $r_{\text{стирола}} = 0,29$. Совпадение значений r_1 и r_2 , полученных в условиях радиационной сополимеризации из газовой фазы, с соответствующими значениями r_1 и r_2 , относящимися к сополимеризации этих же мономеров в массе, протекающей по радикальному механизму, позволяют сделать вывод, что радиационная прививочная сополимеризация из газовой фазы на синтетических волокнах также протекает по радикальному механизму.

В ранее выполненных работах по радиационной прививочной сополимеризации, посвященных исследованию состава образующихся сополимеров от состава реагирующих смесей мономеров в условиях прививки из жидкой фазы, наблюдались значительные отклонения состава сополимеров от состава, рассчитанного по значениям относительных активностей мономеров

при их обычной радикальной сополимеризации (5-8). Однако в этих работах за исходный состав реагирующей смеси мономеров непосредственно принимали состав жидких смесей, которые, очевидно, отличаются от состава смеси мономеров в объеме полимерных подложек, где собственно протекает реакция сополимеризации.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Л. Цетлин, А. В. Власов и др., Сборн. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 131. ² А. В. Власов, Н. В. Михайлов и др., там же, стр. 139.
³ L. I. Young, J. Polymer Sci., 54, 411 (1961). ⁴ M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269 (1950). ⁵ G. Odian, T. Acker et al., J. Polymer Sci., 57, 661 (1962). ⁶ H. W. Chandler, E. J. Henley, E. N. Trachtenberg, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes, 13, 239 (1962). ⁷ J. Sakurada, T. Okada et al., J. Polymer Sci., C4, Part 2, 1233 (1964). ⁸ Г. И. Станченко, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б10, 715 (1968).