

УДК 678.01:53+678.675

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ АКРИЛОНИТРИЛА
В ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ КАПРОНОВЫХ
ВОЛОКНАХ**

A. И. Куриленко, В. И. Глухов

Исследование процессов диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах обычно проводят на полимерных пленках сорбционным или мембранным методами. Сравнительно мало изучен процесс диффузии в волокнах.

Высокопрочные высокоориентированные полимерные волокна отличаются от других полимерных материалов не только формой, но, главным образом, наиболее сложной надмолекулярной структурой [1]. Структура определяет многие свойства полимерных материалов, в том числе и проницаемость [2].

Необходимость в изучении диффузии органических низкомолекулярных веществ в волокнах особенно возросла в последние годы в связи с широким развитием работ по модификации свойств полимерных материалов (волокон и пленок) методами привитой сополимеризации [3, 4]. Роль диффузии в этих процессах очевидна [5, 6].

По нашим сведениям, в литературе нет работ, посвященных исследованию процессов диффузии винильных мономеров в синтетических полимерах, тем более в волокнах.

В настоящем сообщении изложены некоторые результаты экспериментального исследования процесса сорбции акрилонитрила высокоориентированными капроновыми волокнами и расчета величин коэффициентов диффузии из данных по кинетике сорбции.

Измерение диффузии проводили сорбционным методом. Этот метод сравнительно прост и позволяет проводить измерения в широком температурном диапазоне, вплоть до размягчения полимера [7].

Сущность его заключается в измерении изменений во времени веса образца волокон, помещенных в пары низкомолекулярного вещества. При условии, что сорбция газа поверхностью волокна (или десорбция с поверхности) происходит значительно быстрее, чем диффузия внутри волокна, скорость процесса сорбции (десорбции) определяется только величиной коэффициента диффузии (D), и по прошествии некоторого времени, при постоянных температуре и давлении, в волокне устанавливается равновесная концентрация растворенного вещества (c). Если рассматривать волокно как бесконечный цилиндр, в котором концентрация диффундирующего вещества (c) является функцией радиуса (r) и времени (t), то такой нестационарный процесс описывается основным уравнением диффузии, имеющим в цилиндрических координатах вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (1)$$

Решение уравнения (1) имеет наиболее простой вид [8], когда D не зависит от концентрации и заданы следующие граничные и начальные условия

$$\begin{aligned} c &= c_0, \quad r = a, \quad t \geq 0; \\ c &= c_1, \quad 0 < r < a, \quad t = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Условия (2) означают, что к моменту начала проведения процессов сорбции или десорбции по всему сечению волокна радиуса (a) имеется одинаковая концентрация (c_1) растворенного вещества и при изменении условий, в которых содержится волокно (температура, давление паров сорбируемого вещества), в поверхностном слое волокна практически мгновенно устанавливается равновесная в данных условиях концентрация (c_0).

В этом случае решением будет

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 a_n^2} e^{-D \alpha_n^2 t}, \quad (3)$$

где ΔP — количество низкомолекулярного вещества, вошедшего в волокно (сорбированного) или вышедшего из волокна (десорбированного) к моменту времени t , ΔP_0 — то же через бесконечно большое время, a_n — корни функции Бесселя первого рода нулевого порядка ($a_1 = 2,405/a$, $a_2 = 5,52/a$, $a_3 = 8,654/a$).

Для больших времен процесс достаточно точно описывается первым членом суммы (3)

$$1 - \frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{4}{a^2 a_1} e^{-D \alpha_1^2 t}. \quad (4)$$

Дифференцируя \ln (4) по времени, получим выражение для коэффициента диффузии

$$D = -\frac{a^2}{5.76} \frac{d \ln(1 - \Delta P / \Delta P_0)}{dt}. \quad (5)$$

Уравнение (5) справедливо начиная с таких времен t , когда второй член (а тем более последующие) суммы (3) пренебрежимо мал по сравнению с первым, т. е. когда

$$\frac{a_2^2}{a_1^2} e^{Dt(\alpha_2^2 - \alpha_1^2)} \gg 1. \quad (6)$$

Для сравнительно небольшого времени используют выражение

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{a^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{3/2} + \dots \quad (7)$$

и для самых начальных стадий можно ограничиться первым членом (7), т. е.

$$D = \frac{\pi a^2}{16} \left(\frac{\Delta P / \Delta P_0}{t^{1/2}} \right)^2. \quad (8)$$

Методика и результаты экспериментов

Опыты проводили с образцами промыщенного капронового волокна. Диаметр волокна 0,002 см, величина двойного лучепреломления γ равна 0,082, прочность 72 кГ/мм², удельная поверхность * близка к геометрической, степень кристалличности 53%. Волокна перед проведением сорбции отмывали от замасливателя и вы-

* Определяла Л. П. Левченко методом низкотемпературной адсорбции криптона.

держивали до постоянного веса при температуре опыта и давлении 10^{-3} мм рт. ст. Акрилонитрил использовали технический, перед опытом обезгаживали.

Измерение кинетики сорбции проводили на пружинных весах. Чувствительность пружины — 5 мг/мм, изменение ее длины регистрировали визуально катетометром КМ-8 (точность отсчета 0,005 мм). Вес образца волокна ~ 300 мг; следовательно, измерение веса проводили с точностью до $10^{-2}\%$.

При изложении результатов опытов количество сорбированного акрилонитрила выражено в процентах от исходного веса волокна. Опыты проводили при упругости паров акрилонитрила, равной 81 мм рт. ст., и температурах 22, 40 и 60°. Зависимость равновесного количества сорбированного (за 24 часа) акрилонитрила от температуры (рис. 1) описывается уравнением

$$\Delta P_0 = A e^{8600/R T}.$$

На рис. 2 и 3 представлены результаты измерения кинетики сорбции * акрилонитрила капроновым волокном, а в таблице — вычисленные по этим данным величины коэффициентов диффузии.

На рис. 2 данные представлены в координатах $\ln(1 - (\Delta P / \Delta P_0)) - t$. Как видно, при 22°, примерно через час после начала сорбции, экспериментальная кривая может быть аппроксимирована прямой, угол наклона которой пропорционален коэффициенту диффузии согласно уравнению (5).

Подстановка в уравнение (6) величин $a = 10^{-3}$ см, $D = 1,4 \cdot 10^{-11}$ см²/сек и $\tau = 1$ час показывает, что к этому времени второй член суммы (3) зна-

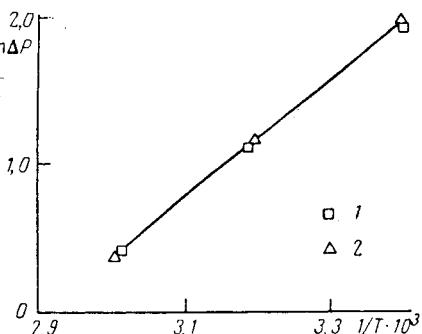


Рис. 1. Зависимость равновесной сорбции от обратной температуры: 1 — опыт 1; 2 — опыт 2

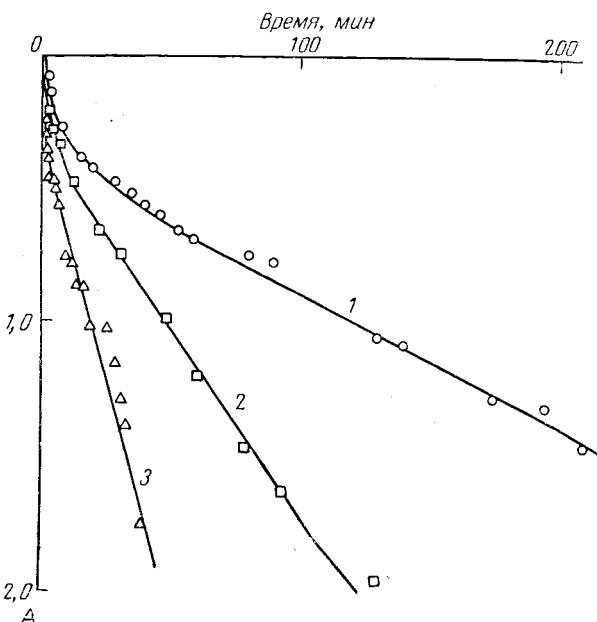


Рис. 2. Кривые сорбции (большие времена): 1 — 22°; 2 — 40°; 3 — 60°

По оси ординат: $\ln(\Delta P_0 - \Delta P) / \Delta P_0$ (A)

чительно меньше первого (почти в 100 раз), т. е. удовлетворяется условие (6) применимости уравнения (5). С повышением температуры угол наклона

* Данные по кинетике десорбции будут изложены и обсуждены в отдельном сообщении.

прямолинейного участка кривой (рис. 2) увеличивается, т. е. возрастает коэффициент диффузии и в соответствии с (6) уменьшается t .

На рис. 3 экспериментальные данные по кинетике сорбции представлены в координатах $(\Delta P / \Delta P_0) - t^{1/2}$. В течение первых минут после начала сорбции до $\Delta P / \Delta P_0$ порядка 0,2–0,3 экспериментальные точки при различных температурах укладываются на прямые, квадрат тангенса угла которых, согласно уравнению (8), пропорционален коэффициенту диффузии.

Сам факт возможности описания опытных данных уравнениями (5) и (8) свидетельствует о том, что предположения о независимости коэффициента диффузии от концентрации, положенные в основу их вывода, действительно имеют место для данной системы в пределах концентраций, соответствующих тем участкам кривых, которые аппроксимируются прямыми.

Как видно из таблицы, величины коэффициента диффузии акрилонитрила в капроновом волокне, вычисленные по уравнениям (5) и (8), оказались близкими (например при 40°) и равными 4,6 и $5,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответственно. Такое со-

Рис. 3. Кривые сорбции (малые времена): 1 – 22°; 2 – 40°; 3 – 60°

впадение приводит к заключению, что в наших условиях имеет место практическое постоянство коэффициента диффузии в довольно широком интервале концентраций.

На рис. 4 представлена зависимость величины коэффициента диффузии от температуры. Экспериментальные точки укладываются на прямую, описываемую уравнением

$$D = -4,1 e^{-9000/RT},$$

т. е. энергия активации диффузии равна 9 ккал/моль.

Можно полагать, что акрилонитрил сорбируется в аморфных областях капронового волокна. В таком случае полученные для данной системы величины коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии имеют разумные значения. По данным [7, 9], вещества, близкие по молекулярному объему к акрилонитрилу, имеют подобные величины D и E_D в аморфных полимерах при температурах ниже температуры стеклования. Васениним [10] в условиях, подобных нашим, изучал

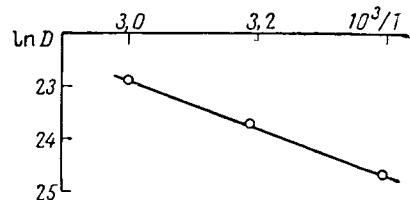


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры

Коэффициенты диффузии акрилонитрила в капроновых волокнах

Температура волокна, °C	$D \cdot 10^{-11}, \text{ см}^2/\text{сек}$		
	по уравнению (5)	по уравнению (8)	средний
22	1,4	2,3	1,9
40	4,6	5,2	4,9
60	10,5	14,3	12,4

лась кинетика сорбции метилового спирта капроновой пленкой. Коэффициент диффузии при 20° оказался равным $2,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$, энергия активации $\sim 10 \text{ ккал/моль}$.

В заключение авторы выражают благодарность И. Г. Каплану за участие в обсуждении работы.

Выходы

Экспериментально исследована кинетика сорбции акрилонитрила высокоориентированными капроновыми волокнами. Вычислены величины коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии акрилонитрила в капроновом волокне при температурах от 22 до 60°.

Поступила в редакцию
6 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, Е. С. Алексеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **139**, 1093, 1961.
2. С. А. Рейтлингер, Успехи химии, **20**, 213, 1951.
3. А. Шариго, Radiation Chemistry of polymeric systems, N.-Y., 1962.
4. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, Изд. «Мир», 1964.
5. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов, Докл. АН СССР, **156**, 372, 1964.
6. А. И. Куриленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **7**, 1935, 1965.
7. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физ., **24**, 797, 1954.
8. J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford, 1956.
9. Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физ., **25**, 458, 1955.
10. Р. М. Вассенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., **6**, 1763, 1964.

STUDING OF ACRYLONITRILE DIFFUSION IN HIGHLY ORIENTED POLYCAPROAMIDE FIBERS

A. I. Kurilenko, V. I. Glukhov

Summary

Coming from the experimental data on the kinetics of sorbtion the diffusion coefficients and the activation energies of diffusion of acrylonitrile into highly oriented polycaproamide fibers at 22—60° C were calculated.