

УДК 541.64 : 536

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИВИТОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
В УЛЬТРАТОНКИХ ПЕРХЛОРВИНИЛОВЫХ ВОЛОКНАХ*И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, Б. А. Ковалев*

Изучено распределение привитого полимера в волокне на примере привитой полимеризации акрилонитрила в ультратонких перхлорвиниловых волокнах под действием ускоренных электронов при мощностях дозы 0,1–0,8 *Мрад/мин.* Показано, что теоретическое распределение привитого полимера характеризуется безразмерным параметром α , зависящим от коэффициента диффузии, кинетических констант, скорости инициирования и радиуса волокна. При значениях параметра $\alpha \leq 0,5$, когда процесс привитой полимеризации протекает в кинетической области, имеет место равномерное распределение привитого полимера по объему волокна. Когда параметр $\alpha \geq 10$, процесс прививки лимитируется диффузией мономера в волокно, и скорость прививки зависит от удельной поверхности волокна и мощности дозы в степени 0,25. В этом случае прививка протекает в основном в приповерхностной области волокна.

Распределение привитого поликарбонитрила в волокне влияет на микрорельеф поверхности, кинетику сорбции мономера и свойства модифицированных волокон.

Свойства полимерных волокон, модифицированных путем привитой сополимеризации различных мономеров, зависят не только от вида и количества привитого полимера, но в значительной степени определяются распределением его по сечению волокна. Изучение распределения привитого полимера необходимо для направленного изменения свойств модифицируемых материалов и выбора оптимальных условий такого модификации. Например, для повышения смачиваемости волокон и увеличения адгезии процесс привитой сополимеризации необходимо проводить на поверхности волокон [1, 2], в то время как для улучшения термомеханических свойств и уменьшения набухания в различных средах требуется равномерное распределение привитого полимера в объеме волокна [3–5]. Кроме того, различные «аномальные» явления, которые наблюдаются при исследовании кинетики процессов привитой сополимеризации, могут быть объяснены при изучении распределения привитого полимера в полимере-подложке.

В статье описаны результаты исследования распределения привитого поликарбонитрила (ПАН) в ультратонких перхлорвиниловых (ХПВХ) волокнах ($\phi = 7 \text{ мкм}$).

Экспериментальная часть

Если рассмотреть волокно как бесконечный цилиндр, в котором концентрация мономера c является функцией радиуса r и времени t , то для нестационарного процесса привитой полимеризации материальный баланс мономера в элементарном объеме волокна описывается уравнением

$$v + \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (1)$$

где v – скорость привитой полимеризации в элементарном объеме; D – коэффициент диффузии.

Правая часть уравнения (1) показывает разность скоростей диффузии мономера в элементарный объем волокна и из него. В стационарном процессе привитой полимеризации член $\partial c / \partial t$ равняется нулю.

$$v = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2)$$

С другой стороны, скорость процесса радикальной полимеризации в элементарном объеме волокна определяется уравнением

$$v = (k_p/k_0)^{1/2} \cdot v_i^{1/2} \cdot c, \quad (3)$$

где k_p и k_0 – константы скорости реакций роста и бимолекулярного обрыва привитых цепей соответственно, v_i – скорость инициирования центров полимеризации.

Приравнивая уравнения (2) и (3), получаем

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \frac{1}{D} (k_p/k_0)^{1/2} v_i^{1/2} c \quad (4)$$

При граничных условиях $r=r_0$; $c=c_0$; $r=0$; $\partial c / \partial r=0$ решение уравнения (4) будет иметь вид

$$\frac{c}{c_0} = \frac{I_0 \left(\alpha \frac{r}{r_0} \right)}{I_0(\alpha)}, \quad (5)$$

где $\alpha = [(k_p/k_0)^{1/2} v_i^{1/2} / D]^{1/2} r_0$, I_0 – функция Бесселя нулевого порядка первого рода от мнимого аргумента.

Из уравнения (5) следует, что распределение мономера, а следовательно, и привитого полимера по сечению волокна определяется величиной параметра α . Как видно из рис. 1, чем больше значение α , тем более неравномерно распределяется мономер. При $\alpha=5$ концентрация мономера в центре составляет менее 5% от концентрации на поверхности волокна. При больших значениях α распределение мономера смещается к поверхностным областям. Так как величина α зависит от радиуса, то для одной и той же системы волокно – мономер и одинаковых условий прививки распределение мономера будет существенно зависеть от толщины волокна.

При исследовании кинетики привитой полимеризации обычно измеряется средняя скорость прививки, значение которой для волокон определяется следующим уравнением:

$$\bar{v} = 2\pi l \int_0^{r_0} vr dr, \quad (6)$$

где l – длина единицы массы волокна.

Решая уравнение (6), после подстановки значения v из уравнения (3), а c из (5) получаем выражение

$$\frac{2\pi r_0^2 l (k_p/k_0)^{1/2} v_i^{1/2} c_0}{\bar{v}} = \frac{I_0(\alpha)}{I_1(\alpha)} \alpha \quad (7)$$

Как видно из уравнения (7), средняя скорость привитой полимеризации зависит от параметра α .

При значении $\alpha \leq 0,5$ уравнение (7) приобретает вид

$$\bar{v} = (k_p/k_0)^{1/2} v_i^{1/2} c_0 \quad (8)$$

Уравнение (8) представляет собой обычное уравнение процесса привитой полимеризации не лимитируемой диффузией, т. е. при $\alpha \leq 0,5$ имеет место равномерное распределение привитого полимера.

При значениях $\alpha > 10$ отношение функций Бесселя мало отличается от единицы, и уравнение (7) преобразуется в уравнение

$$\bar{v} = (k_p/k_0)^{1/2} v_i^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot c_0 \cdot s_{уд}, \quad (9)$$

где $s_{уд}$ – удельная поверхность волокна.

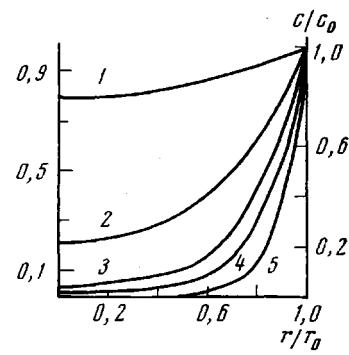


Рис. 1. Кривые распределения концентрации мономера по сечению волокна для различных значений α : 1–1; 2–3; 3–5; 4–6,4; 5–10

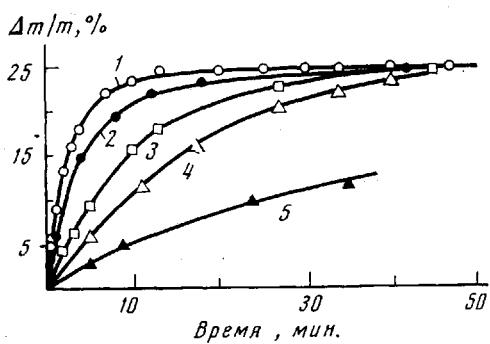


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции паров АН волокном ХПВХ, содержащим 30 (1, 2), 60 (3), 80 (4), 100 (5) вес.% ПАН, привитого при мощности дозы 0,6 (2-5) и 0,1 Мрад/мин (1)

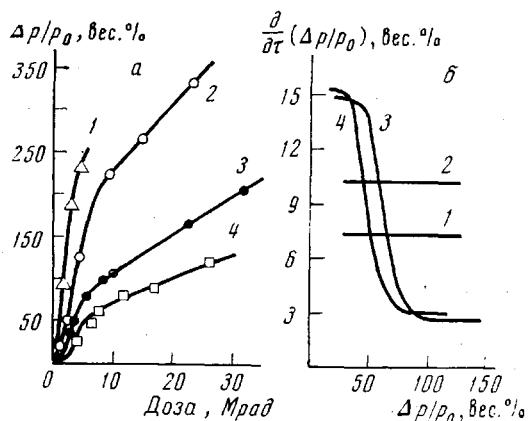


Рис. 3. Кинетические кривые (а) и скорости привитой полимеризации (б) АН при различных мощностях дозы: 1—0,1; 2—0,2; 3—0,6; 4—0,8 Мрад/мин

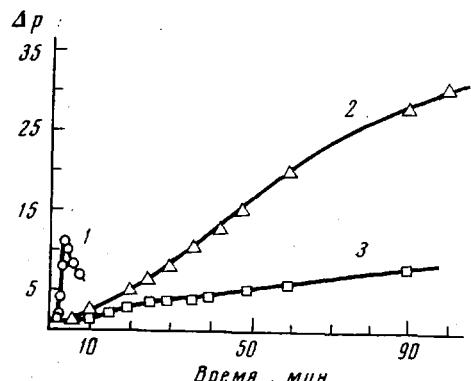


Рис. 4. Изменение Δp фильтрующих материалов на основе различных волокон при фильтрации воздуха, содержащего насыщенные пары ацетона; исходные волокна ХПВХ (1), волокна, модифицированные прививкой 30%-ного ПАН при 0,6 (2) и 0,1 Мрад/мин (3)
 Δp дано в мм вод. ст.

таким образом, при $a > 10$, когда фронт концентрации мономера резко сдвинут к поверхности и процесс привитой полимеризации ограничивается приповерхностной областью волокна, скорость прививки в меньшей степени (0,25) зависит от скорости инициирования, чем при объемной прививке. Кроме того, скорость в этом случае прямо пропорциональна удельной поверхности волокна. Уравнение (7) применимо на тех стадиях процесса, когда входящие в него параметры не изменяются или изменяются незначительно.

Мы использовали получено^е уравнение (7) для определения распределения привитого ПАН в волокнах фильтрующего материала ФПП [6], модифицированного для повышения устойчивости к воздействию органических растворителей методом газофазной привитой полимеризации.

Методика. В опытах использовали фильтрующий волокнистый материал ФПП, полученный из перхлориниловой смолы с $[\eta] = 0,69$ в дихлорэтане при 25°.

Прививку акрилонитрила (АН) производили под действием ускоренных электронов (1,1 Мэв) при мощности дозы от 0,1 до 0,8 Мрад/мин.

Технический стабилизированный АН осушали хлористым кальцием, дважды перегоняли и использовали фракцию с n_D^{20} 1,3911.

Для предотвращения полимеризации в очищенный АН добавляли гидрохинон.

Тонкий (во избежание затруднения диффузии паров мономера в глубь материала) слой ФПП помещали в прямоугольную герметичную камеру. Для уменьшения поглощения энергии излучения металлической стенкой в камере с обеих сторон по ходу луча были сделаны «окна», закрытые тонкой (0,1 мм) алюминиевой фольгой. Остальная часть камеры для предотвращения образования гомополимера в свободном объеме была защищена свинцовыми экранами. Положение исследуемого образца строго фиксировали напротив окон. Для удаления кислорода камеру с образцом перед облучением продували азотом в течение 15 мин. Подачу мономера осуществляли в токе азота. Насыщение азота АН производили в терmostатируемом барботере до относительно-го давления паров, равного 0,9.

К ст. В. Д. Енальева и др., к стр. 2013

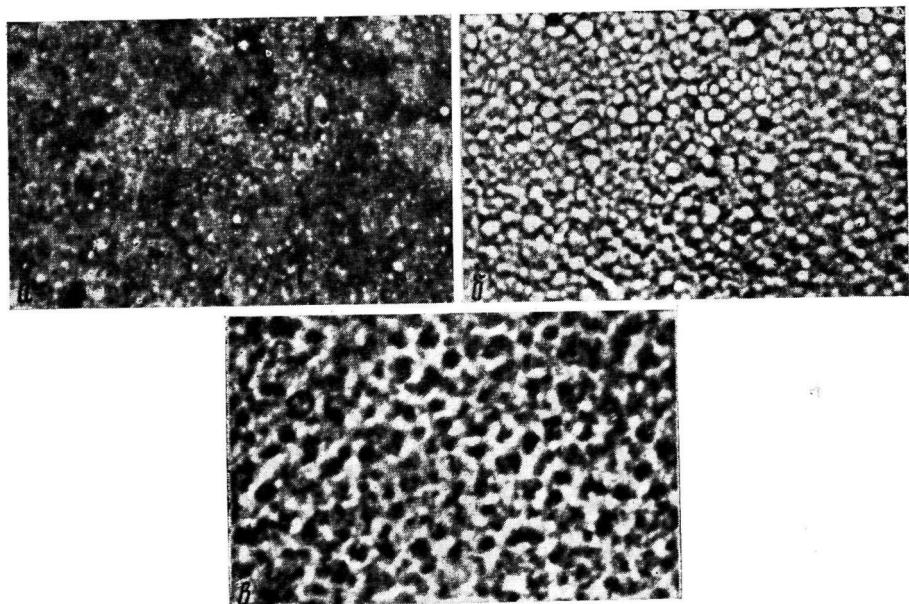


Рис. 3. Микрофотографии УПС ($\times 525$) с индексом расплава 0,6 (a); 3,4 (б) и 0,2 (с)

К ст. И. Ю. Бабкина и др., к стр. 2136

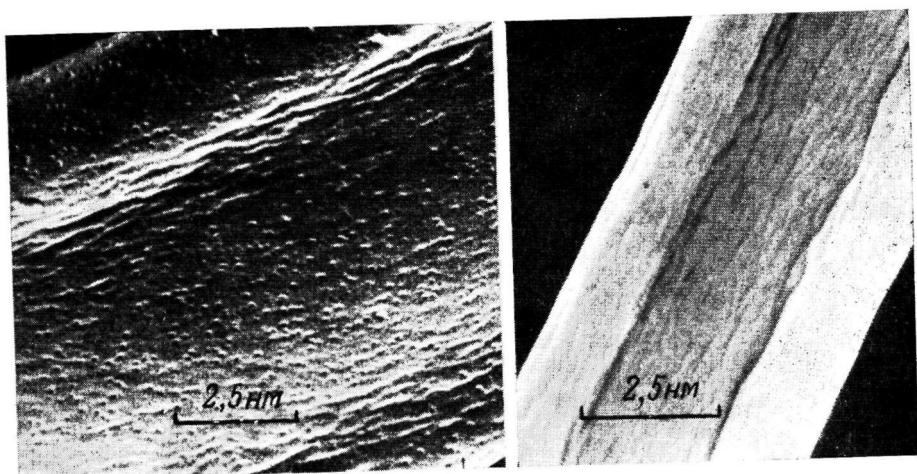


Рис. 5. Рельеф поверхности волокон, модифицированных прививкой 100%-ного ПАН при мощности дозы 0,6 (a) и 0,1 Мрад/мин (б)

Скорость продувки камеры была выбрана такой, чтобы уменьшение концентрации паров мономера в азоте за счет привитой полимеризации не превышало 5%, и составляла 3 см/сек. Такая скорость потока газа обеспечивала быстрый отвод тепла, выделяющегося при полимеризации АН. Для предотвращения пост-полимеризации одновременно с прекращением облучения в камеру подавали воздух. Волокнистый образец извлекали из камеры и после удаления сорбированного мономера путем взвешивания определяли количество привитого полимера. Поглощенную дозу определяли по изменению светопоглощения пластиноч из ПММА (до 3 Мрад) и триадетатцеллюлозы (выше 3 Мрад) на спектрофотометре СФ-4. Во избежание ошибок вследствие нестабильной работы линейного ускорителя дозиметрию проводили для каждого опыта.

Кинетику сорбции паров АН измеряли путем регистрации изменения веса волокнистого материала в условиях, аналогичных условиям процесса прививки, т. е. линейной скорости потока газовой смеси, равной 3 см/сек, и относительном давлении паров мономера — 0,9.

Степень набухания волокон определяли по изменению гидродинамического сопротивления Δr [7] волокнистого материала при фильтрации воздуха, содержащего насыщенные пары ацетона. Скорость потока воздуха составляла 1 см/сек.

Удельную поверхность волокон измеряли методом тепловой десорбции на установке, описанной в [8], с использованием гелия в качестве газа-носителя и аргона как адсорбата. Исследование поверхности волокон проводили с помощью растрового электронного микроскопа YSM-2 с разрешением 250 Å.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 2, скорость сорбции мономера уменьшается с увеличением количества привитого ПАН, хотя равновесная концентрация АН в волокнах остается постоянной. Начальные участки сорбционных кривых волокон, содержащих больше 90% ПАН, совпадают. Следует отметить, что кинетика сорбции мономера зависит не только от количества привитого полимера, но и от мощности дозы, при которой проводился процесс (кривые 1 и 2). Коэффициенты диффузии, вычисленные из этих кривых по методике, описанной в [9], равны $3,8 \cdot 10^{-10}$ и $1,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответственно, т. е. волокна, модифицированные при 0,1 Мрад/мин, имеют более «рыхлую» структуру, чем волокна, модифицированные при мощности дозы 0,6 Мрад/мин.

На рис. 3 показаны кинетические кривые и скорости привитой полимеризации АН при различных мощностях дозы. При 0,1 и 0,2 Мрад/мин скорость прививки пропорциональна мощности дозы в степени 0,47. При 0,6 и 0,8 Мрад/мин кинетические кривые имеют более сложный вид. После некоторого индукционного периода наблюдается резкое возрастание скорости полимеризации до максимума, после чего скорость уменьшается до устойчивого более низкого значения, чем в случае прививки при мощностях доз 0,1—0,2 Мрад/мин.

Подставляя в уравнение (7) вычисленные значения коэффициента диффузии и скорости полимеризации, находим величину α для процессов прививки АН при мощностях дозы 0,1 и 0,6 Мрад/мин. Когда степень прививки ПАН составляет 30%, параметр α для указанных мощностей равен 1,1 и 6,4 соответственно. Таким образом (рис. 1), процесс привитой полимеризации при 0,6 Мрад/мин резко сдвигнут к приповерхностным областям, и скорость в центре ($r/r_0=0$) волокна составляет менее 2% от скорости полимеризации АН у поверхности. Это приводит к образованию «запорного» слоя, препятствующего диффузии мономера в глубь волокна. По мере увеличения количества привитого ПАН происходит дальнейшее уменьшение реакционного объема процесса и смещение его к поверхности. Так, в случае прививки ПАН больше 90%, когда скорость процесса

стабилизируется, параметр $\alpha=10,3$ (при $D=1,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$) и в дальнейшем не изменяется. Характерно, что при большей мощности дозы ($0,8 \text{ Мрад/мин}$) стабилизация скорости процесса происходит при меньшей степени прививки (70% ПАН).

При мощности дозы $0,1 \text{ Мрад/мин}$ привитой полимер распределается значительно равномернее, так как концентрация АН в центре волокна отличается от поверхностной на 20%.

Свойства модифицированных волокон существенно зависят не только от количества привитого ПАН, но и от распределения ПАН в волокне. На рис. 4 приведена зависимость Δp исходного фильтрующего волокнистого материала и материалов, модифицированных прививкой 30% ПАН, от времени продувки через них воздуха, содержащего насыщенные пары ацетона. Гидродинамическое сопротивление исходного материала вначале быстро возрастает, а затем в результате разрушения фильтра резко падает. Модифицированные материалы под действием ацетона не разрушаются. Показательно (рис. 4), что фильтрующий материал, модифицированный при мощности дозы $0,1 \text{ Мрад/мин}$, значительно меньше увеличивает свое сопротивление. Это, по-видимому, объясняется меньшей степенью набухания волокон с более равномерным распределением привитого ПАН.

Рельеф поверхности волокон также зависит от мощности дозы. Как видно из рис. 5 (см. вклейку к стр. 1989), волокна, на которые привито 100% ПАН при $0,1 \text{ Мрад/мин}$, имеют рельеф исходных волокон, в то время как прививка такого же количества ПАН при $0,6 \text{ Мрад/мин}$ приводит к появлению на поверхности волокон выпуклых образований, довольно однородных по размеру (ϕ около 750 \AA). Причем вклад этих образований в развитие поверхности незначительный, поскольку удельная поверхность при модификации не возрастает, а уменьшается соответственно увеличению диаметра волокон.

Филиал Физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
9 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Nasr Hussein, J. Textl. Res., 41, 859, 1971.
2. А. И. Куриленко, А. К. Александрова, Л. Б. Сметанина, Высокомолек. соед., 8, 1164, 1966.
3. Е. П. Данилов, А. И. Куриленко, Высокомолек. соед., A9, 2697, 1967.
4. Сакурада Итиро, Хосада Масао, Окада Норио, Япон. пат. 23353, 1971; РЖХим, 1972, 4С1164П.
5. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, А. И. Красногоров, Химич. волокна, 1970, № 4, 46.
6. И. В. Петрянов, В. Л. Козлов, П. И. Басманов, Б. Л. Огородников, Волокнистые фильтрующие материалы ФП, «Знание», 1968.
7. В. Н. Ужов, Б. И. Мягков, Очистка промышленных газов фильтрами, «Химия», 1970, стр. 16.
8. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, Заводск. лаб., 33, 1934, 1967.
9. А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Высокомолек. соед., 8, 573, 1966.