

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ МОНОМЕРОВ ПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ

*Пилогин В. В., Крицкая Д. А., Шономарев А. Н.*

Особенности механизма радиационной полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел, определяются величиной энергии адсорбции молекул мономера на подложке и их концентрацией. На примере систем силикагель — адсорбированный мономер было показано, что в зависимости от коэффициентов поверхностной диффузии и концентрации мономера процесс полимеризации может протекать либо в диффузионном, либо в кинетическом режиме [1]. Калориметрические методы исследования позволили измерить для таких систем теплоты адсорбции, эффективные теплоты полимеризации, коэффициенты поверхностной диффузии мономера, константы скоростей роста и обрыва цепей и другие кинетические характеристики, что дало возможность достаточно полно описать механизм процессов [1, 2].

Более сложной представляется картина радиационной прививочной полимеризации мономеров, сорбированных полимерными подложками. Особенности таких систем определяются тем, что сорбция и перенос молекул мономера осуществляется не только на поверхности полимера, но и в его объеме. Полимеры обычно содержат различные фазы (аморфную и кристаллическую), для которых диффузионные характеристики, растворимости мономеров могут быть различными. Появление в процессе модификации привитого полимера еще более усложняет картину. Сочетание методов кинетической калориметрии с другими методами исследования представляется перспективным для получения сведений о механизме и термодинамике процессов сорбции различных мономеров полимерными системами и о механизме процессов прививочной полимеризации. Детальное знание механизма таких процессов необходимо для решения практических вопросов, связанных с разработкой различных вариантов технологии модификации полимеров методом прививочной полимеризации.

Основные требования к методу кинетической калориметрии применительно к рассматриваемым системам сводятся к следующему: непрерывная регистрация относительно небольших тепловыделений в полимерном материале ( $10^{-3}$ — $10^{-2}$  Вт/г) во время длительных (несколько часов) процессов сорбции, одновременная непрерывная регистрация количества сорбируемого вещества (0,1—несколько весовых процентов в течение нескольких часов), раздельное терmostатирование полимера и мономера с точностью до  $0,1^\circ$ .

Цель настоящей работы — создание калориметрической методики для изучения кинетики и термодинамики сорбции полимерными материалами (порошки, пленки, волокна) различных мономеров из газовой фазы и проведение таких исследований на системах ПП (порошок, пленки, волокна) — акрилонитрил.

Калориметрическая установка представляет собой систему из двух дифференциальных калориметров типа Кальве, выполненных по способу, разработанному в ИХФ АН СССР [3]. В одном из калориметров расположена стеклянная ячейка с полимером-сорбентом (1—1,5 г), в другом — ячейка с жидким мономером (7—9 г). Ячейки соединены между собой стеклянной перепускной трубкой. Таким образом, скорость сорбции мономера в первой ячейке при постоянном давлении его паров в системе равна скорости испарения из второй ячейки. На потенциометре ЭПР-09РМЗ одновременно записывали скорости выделения и поглощения тепла в ячейках, обусловленные сорбцией и испарением мономера соответственно.

Фиксируемые потенциометром ЭДС калориметров  $U_n(t)$  и  $U_m(t)$  и скорости выделения и поглощения тепла в ячейках  $W_n(t)$  и  $W_m(t)$  связаны соотношением

$$W = \alpha \left[ U(t) + \tau \frac{dU(t)}{dt} \right],$$

где  $\alpha$  – чувствительность соответствующего калориметра,  $\tau$  – постоянная времени калориметра [4].

Количество мономера  $m(t)$ , сорбированного за время  $t$ , определяли по формуле

$$m(t) = \beta \int_0^t W_m(t) dt, \quad (1)$$

где  $\beta$  – градуировочный коэффициент. Интегральные теплоты сорбции определяли по формуле

$$E_c = \int_0^t W_n(t) dt / m(t)$$

Для определения коэффициентов диффузии в волокнах использовали эмпирическую зависимость, предложенную в работе [5]

$$m(t)/m_\infty = \sqrt{1 - \exp(-kt)}, \quad (2)$$

где  $m_\infty$  – количество сорбированного вещества в условиях равновесия. Параметр  $K$  связан с коэффициентом диффузии  $D$  и радиусом волокна  $r$  соотношением  $D = 0,204K \cdot r^2$ .

Измерительная система калориметров была связана с измерительно-вычислительным комплексом ИВК-3, где результаты измерений записывали в виде массивов

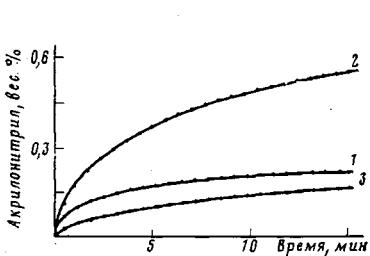


Рис. 1

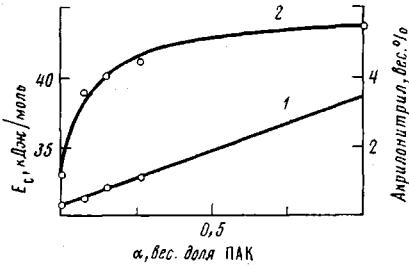


Рис. 2

Рис. 1 Кинетические кривые сорбции акрилонитрила в волокна ПП: 1 – чистый ПП; 2 – сополимер ПП+18 вес.% γ-привитой ПАК; 3 – сополимер ПП+20 вес.% плазмопривитой ПАК. Точки – экспериментально измеренные величины, сплошные линии – расчетная зависимость (1).

Температура волокна 22°, температура жидкого акрилонитрила 0°

Рис. 2. Зависимость равновесной сорбции (1) и теплоты сорбции (2) акрилонитрила от весовой доли ПАК в радиационно-привитых волокнах ПП. Сплошная кривая 2 – расчет

данных, а затем обрабатывали. Величины  $D$  и  $m_\infty$  определяли путем минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных точек  $U_m$  от приведенной выше зависимости (2).

Чувствительность установки по скорости тепловыделения составляла  $10^{-5}$  Вт, по расходу мономера  $4 \cdot 10^{-6}$  г/мин, постоянная времени 120 с. Точность определения интегральных теплот сорбции  $\pm 1$  кДж/моль. Активное терmostатирование калориметров в интервале температур  $-50^\circ + 80^\circ$  обеспечивало дрейф температуры не более  $10^{-2}$  град/ч. Измерения проводили при температуре полимерной подложки 22°, температура мономера – акрилонитрила 0° (давление паров 33 тор).

В экспериментах изучали сорбцию паров акрилонитрила чистым ПП в виде волокон, пленки или порошка, а также полипропиленовыми волокнами, на которые предварительно радиационно-химическим или плазмохимическим методом из газовой фазы было привито определенное количество полиакриловой кислоты (ПАК). Плазмоиницированную прививку осуществляли следующим образом. Волокна помещали в зону тлеющего высокочастотного разряда в воздухе при давлении  $10^{-1}$  тор, удельная мощность разряда 0,1 Вт/см<sup>2</sup>. После обработки разрядом волокно выдерживали в том же сосуде в парах АК при 70° в течение 1–4 ч.

Перед использованием в калориметрических опытах модифицированное волокно отмывали спиртом от гомополимера ПАК в аппарате Сокслета. Проводили также исследование сорбции акрилонитрила волокнами, подвергнутыми действию плазмы высокочастотного разряда без последующей прививки ПАК.

Диаметр волокон чистого ПП 15 мкм, толщина пленки ПП 100 мкм. Изучали также сорбцию акрилонитрила чистой порошкообразной ПАК, полученной радиационной полимеризацией АК из раствора в гексане.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сорбции АН чистыми ПП-волокнами и волокнами, модифицированными радиационной и плазмохимической прививкой ПАК из газовой фазы. Такие зависимости использовали для определения коэффициентов диффузии и величины равновесной сорбции в соответствии с уравнениями (1) и (2). Следует отметить, что экспериментальные данные (точки на рис. 1) хорошо описываются уравнением (2) с найденными параметрами  $K$  и  $m_{\infty}$  (сплошные линии).

В таблице приведены расчетные значения  $D$  и  $m_{\infty}$ . Как видно, сорбционная емкость и скорость процесса сорбции существенно зависят от способа прививки. В привитых образцах коэффициент диффузии заметно снижается, сорбционная емкость возрастает. В то же время при одинаковом содержании привитой ПАК значения  $m_{\infty}$  и  $D$  для плазмопривитых волокон почти в 2 раза ниже, чем для радиационно-привитых.

**Теплоты сорбции  $E_c$ , равновесные сорбционные емкости  $m_{\infty}$   
и коэффициенты диффузии  $D$  акрилонитрила в ПП  
(Температура подложки 22°, температура акрилонитрила 0°)**

Подложка	$E_c$ , кДж/моль	$m_{\infty}$ , вес. %	$D \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup> /с
<b>Полипропилен</b>			
Волокно	33,0	0,26	5,6
Пленка	32,5	0,15	—
Порошок	33,5	0,22	—
Плазмообработанное волокно	33,0	0,20	3,6
<b>Привитые сополимеры ПП с ПАК</b>			
8,5 вес. % ПАК (радиация)	39,5	0,46	1,8
18 вес. % ПАК	40,0	0,80	1,6
36 вес. % ПАК	41,0	1,10	0,9
9 вес. % ПАК (плазма)	39,0	0,30	—
20 вес. % ПАК (плазма)	43,0	0,30	0,7
ПАК-порошок	43,5	2,45	—

Для того чтобы понять возможные причины такого различия, необходимо отметить особенности протекания процессов радиационной привитой полимеризации, инициируемой  $\gamma$ -излучением, и плазмоинициируемой прививки. В первом случае привитая полимеризация осуществляется непосредственно в процессе облучения, когда активные центры генерируются по всему объему волокна, процесс прививки протекает за несколько часов, и молекулы мономера за это время способны проникнуть в глубь всего волокна, т. е. прививка может идти в условиях сорбционного равновесия между газовой и твердой фазами во всем объеме волокна. Известно, что в таких условиях привитой полимер может образоваться в довольно толстых слоях подложки [6]. При плазмоинициируемой прививке, когда волокно сначала подвергается действию неравновесной плазмы тлеющего разряда, а затем выдерживается в парах мономера, активные продукты, способные инициировать привитую полимеризацию, образуются лишь в тонком поверхностном слое, толщина которого не превышает 1 мкм [7]. В этом случае, очевидно, структура модифицированного волокна должна быть иной: центральная часть ПП-волокна остается без изменений, а привитая ПАК образует слой на поверхности. Толщина переходного слоя, где возможна смесь ПП и ПАК, не может превышать толщину слоя, где были образованы активные продукты, инициирующие полимеризацию. Плазмопривитая ПАК образует как бы «запорный» слой на поверхности волокна.

В таблице приведены также измеренные величины интегральных теплот сорбции  $E_c$  и равновесной сорбции  $m_{\infty}$  акрилонитрила в волокно, пленку, порошок ПП, а также в ПП-волокно, модифицированное радиационной

и плазмоиницированной прививкой ПАК. Как видно, величины  $E_c$  для всех видов немодифицированного ПП оказались одинаковыми и близкими к величине теплоты конденсации акрилонитрила (32,5 кДж/моль [8]). Величины равновесной сорбции  $m_\infty$  уменьшаются в ряду волокно — порошок — пленка от 0,26 до 0,15 вес. %. Заметное уменьшение  $m_\infty$  наблюдается при обработке плазмой исходного волокна без последующей прививки ПАВ. Нечувствительность  $E_c$  к структуре ПП-подложки означает, вероятно, что в исследуемых образцах сорбция определяется одним и тем же видом центров сорбции, одними и теми же структурными группами (например, аморфной фазой ПП [9]). Наблюданное изменение значения  $m_\infty$  в разных образцах связано, по-видимому, с изменением содержания в них этих структурных групп и центров сорбции.

Для волокон, содержащих радиационно-привитую ПАК, величины  $E_c$  и  $m_\infty$  имеют значения, промежуточные между соответствующими величинами для чистого ПП-волокна и чистой ПАК. На рис. 2 значения величин  $m_\infty$  сопоставлены с весовой долей ПАК  $\alpha$ , привитой радиационно-химическим методом. Зависимость 1 имеет линейный характер, что свидетельствует об аддитивности сорбции акрилонитрила в ПП-подложку и  $\gamma$ -привитую ПАК. При экстраполяции зависимости 1 до  $\alpha=1$  определено значение  $m_\infty$  для чистой  $\gamma$ -привитой ПАК. Полученное таким образом значение (3,6 вес. %) несколько выше соответствующего значения  $m_\infty$  для порошка ПАК (таблица). Наблюданное различие обусловлено, вероятно, заметно отличающимися условиями формирования порошка ПАК и привитой фазы ПАК в радиационно-модифицированных волокнах.

На рис. 2 представлена зависимость  $E_c$  для сорбции акрилонитрила ПП-волокном с радиационно-привитой ПАК в предположении аддитивности сорбции акрилонитрила в ПП-подложку и ПАК. Сплошная линия — расчет, полученный сложением соответствующих величин для чистых полимеров с учетом их весовой доли, точки — экспериментально измеренные значения для образцов, содержащих радиационно-привитую ПАК. Видно, что точки хорошо совпадают с расчетной кривой. Соответствующие данные для ПП-волокон с плазмопривитой ПАК не ложатся на расчетную зависимость. Темпера сорбции, наблюдавшаяся в этом случае, как можно видеть из таблицы, близка к теплоте сорбции акрилонитрила порошком ПАК.

Таким образом, сравнение теплот сорбции для радиационно- и плазмопривитых ПП-волокон также подтверждает вывод о том, что при плазмопрививке на поверхности ПП-волокна образуется слой ПАК, существенно затрудняющий диффузию акрилонитрила в ПП-подложку.

Авторы признательны В. В. Разникову за помощь в осуществлении стыковки экспериментальной установки с ИВК-3 и создание рабочих программ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пильгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 283.
2. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2020; 1975, т. 17, № 4, с. 807.
3. Гусаковская И. Г. Заводск. лаб., 1967, т. 33, с. 652.
4. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Miltky J., Rais J. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 10, p. 2429.
6. Красногоров А. И., Табалин Е. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 450.
7. Василец В. Н., Тихомиров Л. А., Пономарев А. Н. Химия высоких энергий, 1981, т. 15, № 1, с. 77.
8. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 47.
9. Чальых А. Е., Пучков Н. И., Орлова С. П., Щипачева Н. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1355.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
1.VIII.1983