

УДК 541.64:536.7

ТЕПЛОТЫ СОРБЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В КАПРОНОВЫЕ ВОЛОКНА

Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н.

Калориметрическим методом исследована сорбция акрилонитрила в капроновое волокно при 22°. Показано, что при изменении концентрации сорбированного акрилонитрила от 0,1 до 1 вес.% интегральная теплота сорбции уменьшается от 52 до 45 кДж/моль для исходного капронового волокна и от 50 до 35 кДж/моль для капронового волокна, модифицированного радиационной прививкой ПАН, что свидетельствует о наличии в исследуемых волокнах, как и на поверхности твердых тел, достаточно широкого распределения мест сорбции теплотам сорбции. Из сравнения теплот сорбции, равновесных концентраций и коэффициентов диффузии в исходные и привитые капроновые волокна сделан вывод о формировании на поверхности привитого волокна рыхлого слоя ПАН.

Применение метода кинетической калориметрии для изучения процессов сорбции паров в полимерные материалы оказалось весьма эффективным. Одновременное измерение скорости и теплоты сорбции дает дополнительную информацию о процессе сорбции, структуре подложки и возможном влиянии ее на процесс прививочной полимеризации сорбированного мономера [1]. Особенно важным представляется прямое измерение теплот сорбции. Как показано ранее [2–5], энергия связи молекул с подложкой является одним из решающих факторов течения процесса радиационной прививочной полимеризации.

В литературе практически отсутствуют данные прямых измерений теплот сорбции в полимерные материалы. Обычно считают, что теплота сорбции, или теплота растворения, выделяется при взаимодействии молекулы с поверхностью полимерного материала. Дальнейшее перемещение молекул по среде происходит в среднем без изменения общей энергии [6]. В то же время многие эксперименты свидетельствуют о том, что как и на поверхности твердых тел, в объеме полимерных материалов имеется распределение по глубинам ловушек [7–9]. Для прямого наблюдения такого распределения в полимерных системах необходимы измерения теплот сорбции в условиях равновесной сорбции при разных степенях заполнения потенциальных мест сорбции в материале.

Цель настоящей работы – измерение теплоты сорбции акрилонитрила (АН) капроновым волокном и зависимости ее от концентрации сорбированного АН, а также изучение особенностей сорбции АН в промышленное капроновое волокно и в капроновое волокно, модифицированное прививкой АН.

Методика измерений описана подробно ранее и состоит в одновременном и непрерывном измерении скорости сорбции и скорости тепловыделения на подложке двумя дифференциальными калориметрами с автоматической регистрацией сигналов на потенциометре КСПП-4 и в памяти ЭВМ СМ-3 [1].

Исследовали сорбцию АН в промышленное капроновое волокно (К) диаметром 17 мкм и капроновое волокно после прививки на него 55 вес.% ПАН (K_{np}). Прививку АН осуществляли радиационным газофазным методом при мощности дозы $I = 6$ рад/с, давления пара АН $p = 400$ мм рт. ст. и температуре волокна 80°.

Перед исследованием волокно (~1,5 г), плотно уложенное в калориметрической кювете, предварительно откачивали до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. при 70° в течение 3 ч. Упругость пара сорбированного АН изменили в пределах 7–70 мм рт. ст., задавая соответствующую температуру кюветы с жидким АН. Температура волокна составляла 22°. Чувствительность установки при измерении скорости тепловыделения 10^{-5} Вт, при измерении скорости сорбции $6 \cdot 10^{-8}$ г АН/с.

Измерения теплот сорбции в материалах с низкими значениями коэффициентов диффузии D могли быть проведены с достаточной точностью лишь на некотором ограниченном во времени участке процесса сорбции τ , где скорости сорбции и теплоподвода достаточно велики.

Измеряемые за время τ количество сорбированного мономера m , количество выделившегося тепла Q и теплота сорбции $E=Q/m$ характеризуют процесс установления равновесной сорбции в слое, глубину которого δ_τ для волокон определяли по соотношению

$$\delta_\tau = \sqrt{2D\tau}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии мономера в волокно. Определение величин D проводили двумя способами.

1. Минимизируя с помощью ЭВМ сумму квадратов отклонений точек на экспериментальных кривых сорбции от соответствующих им значений, получаемых по расчетной зависимости

$$m(t) = m_p \left[1 - 4 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp\left(-\frac{D\mu_n^2}{R^2} t\right) \right] + m_a, \quad (2)$$

которая является решением уравнения Фика для диффузии в бесконечный цилиндр.

2. По начальному участку кривых сорбции, для которого

$$m(t) = \frac{4m_p}{R\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt} + m_a, \quad (3)$$

где R – радиус волокна; $m(t)$ – количество АН, сорбированного за время t ; m_p – величина равновесной сорбции; m_a – количество АН, адсорбированного на поверхности волокна.

При определении D по способу 2 величины m_p измеряли в специальных опытах при сорбции АН до полного насыщения. Ошибка измерения m_p составляет 10%. В способе 1 m_p находили как параметр при сравнении экспериментальной кривой с расчетной зависимостью (2). Величины m_p и $m(t)$ нормированы к весу волокна и имеют размерность вес.%. Точность измерения $m(t)$ составляла 3%.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сорбции исследованными волокнами. Следует отметить отличное совмещение экспериментальных точек и расчетной зависимости, что позволяет с хорошей точностью описывать процесс сорбции определяемыми ЭВМ параметрами D , m_p и m_a . Из представленных данных следует также, что уже в течение первых 15–20 мин скорость сорбции в К- и К_{пп}-волокна уменьшается почти на порядок, а количество сорбированного АН составляет ~1/3 от равновесно сорбируемого. Поэтому определение теплот сорбции АН проводили на участке сорбции, длительность которого τ составляла 20 мин. Точность определения величины E на этом участке была не хуже 5%.

Приведенные на рис. 1 данные показывают также, что прививка ПАН на капроновые волокна существенно меняет картину сорбции по сравнению с исходным капроновым волокном: и скорости сорбции, и достигаемые концентрации АН в К_{пп}-волокнах заметно ниже.

Основные характеристики процесса сорбции АН в К- и К_{пп}-волокна при разных давлениях пара приведены в таблице. Для исходных К-волокон величины D практически не меняются с ростом давления АН и соответствующим увеличением равновесной концентрации. Из этого следует, что увеличение концентрации АН от 1 до 2,8% не вызывает заметных изменений структуры волокна и глубина слоя δ_τ практически не меняется при изменении давления пара АН.

Как следует из приведенных в таблице данных, величины D для модифицированных К_{пп}-волокон в 2 раза выше, чем для исходных, а равновесная концентрация АН почти в 3 раза ниже при сравнимых условиях сорбции. Снижение величины m_p означает, по-видимому, уменьшение количества центров сорбции в привитом волокне и увеличение расстояния между ними, что приводит к росту величины D , поскольку $D \sim \lambda^2/\tau_c$ (λ – расстояние между центрами сорбции, τ_c – время жизни молекулы на центре, определяемое величиной теплоты сорбции).

Полученные значения D позволяют оценить в соответствии с соотношением (1) глубину слоя, в котором за 20 мин устанавливается концентрация АН, близкая к равновесной. Для К-волокна, $\delta_\tau \approx 2$ мкм, для К_{пп}-во-

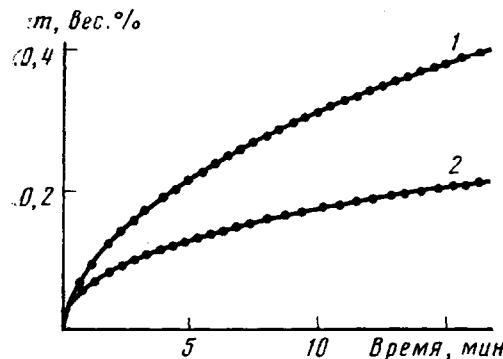


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции АН волокнами К (1) и К_{пр} (2). Точки — экспериментально измеренные величины, сплошные линии — расчетная зависимость (2). Температура волокна 22°, $p = 33$ мм рт. ст.

Рис. 2. Зависимость интегральной теплоты сорбции АН в К- (1) и К_{пр}-волокнах (2) от относительной концентрации АН χ

Рис. 3. Изотерма адсорбции АН на поверхности К_{пр}-волокна (1), а также изотерма сорбции в объеме исходного К-волокна (2) и в объеме К_{пр}-волокна (3) за 20 мин

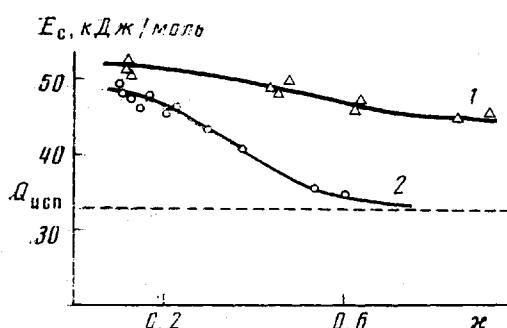


Рис. 2

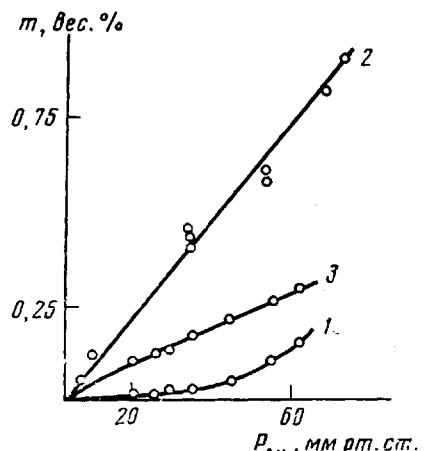


Рис. 3

локна ≈ 3 мкм. Объемная доля волокна, где достигается равновесная сорбция, составляет 40 и 50% соответственно для К- и К_{пр}-волокон.

На рис. 2 приведены интегральные теплоты сорбции, измеренные при разных относительных концентрациях АН в К- и К_{пр}-волокнах. Относительная концентрация χ является характеристикой степени заполнения потенциальных мест сорбции в волокне при разных давлениях АН и представляет собой отношение равновесной концентрации при давлении p к равновесной концентрации при давлении насыщенных паров $p_s = 72$ мм рт. ст.

Из приводимых данных следует, что в немодифицированных К-волокнах теплота сорбции с ростом χ от 0,1 до 0,8 снижается на 6 кДж/моль, оставаясь все время на 10–25 кДж/моль выше теплоты конденсации АН. Наблюдение столь высоких теплот сорбции означает, что при исследуе-

Основные характеристики процесса сорбции АН в К- и К_{пр}-волокна при 22°

| Волокно | $p_{АН}$, мм рт. ст. | m_p | m_τ | $D \cdot 10^{11}$ | $D \cdot 10^{11}$ | m_p^* , вес. % |
|-----------------|--------------------------|--------|----------|--------------------|-------------------|---------------------|
| | | вес. % | | см ² /с | | |
| К | 16 | 0,96 | 0,24 | 1,4 | — | — |
| | 33 | 1,48 | 0,41 | 1,6 | 1,8 | 1,3 |
| | 62 | 2,83 | 0,70 | 1,4 | — | — |
| К _{пр} | 16 | — | 0,09 | — | 2,4 | 0,28 |
| | 33 | — | 0,165 | — | 2,9 | 0,47 |
| | 45 | — | 0,295 | — | 3,5 | 0,59 |

* Определены как параметры уравнения (2) при машинной обработке.

мых степенях заполнения взаимодействие молекул АН друг с другом заметно слабее, чем связь каждой из них с подложкой. Относительно небольшие изменения теплоты сорбции при значительных изменениях величины χ свидетельствуют в то же время о слабо выраженной неоднородности К-волокна, что находится в хорошем соответствии с наблюдаемым постоянством величины D при разных концентрациях АН.

В привитом волокне (рис. 2, кривая 2) в том же интервале изменения χ интегральная теплота сорбции падает от 50 до 35 кДж/моль. При $\chi \approx 0,8$ теплота сорбции практически совпадает с теплотой конденсации АН. Как видно, в модифицированных волокнах по сравнению с исходными меняется не только число центров сорбции и коэффициент диффузии, но также заметно изменяется и спектр теплот сорбции АН. Существенное изменение теплот сорбции с ростом χ свидетельствует о том, что как и на поверхности твердых тел, в объеме полимерного материала существует распределение центров сорбции по теплотам сорбции. Изменение состава и структуры материала в процессе прививки приводит к значительным изменениям этого распределения.

Из сопоставления измеренных значений теплот сорбции и равновесных концентраций АН в исходном и модифицированном прививкой капроновом волокне следует, что снижение равновесной концентрации и теплоты сорбции в привитом волокне обусловлено исчезновением части «глубоких» центров сорбции в К-волокне при прививке, их «зарастанием» привитым ПАН, имеющим низкую сорбционную емкость. В отличие от исследованной нами ранее системы АН – ПП, модифицированной ПАК, в которой сорбция АН, как показано, аддитивна к составляющим модифицированного волокна [1], сорбция АН в К_{пр}-волокна такой аддитивностью не обладает.

При сравнении сорбции АН в К- и К_{пр}-волокна установлено также, что эти процессы характеризуются заметно разными значениями величин m_a (см. соотношения (2), (3)). Величины m_a получали при обсчете сорбционных кривых как отрезок, отсекаемый при экстраполяции зависимости $m(t) - \sqrt{t}$ к нулевому моменту сорбции. Как установлено, для К-волокна во всем изученном интервале давлений АН $m_a \leq 0,01$ вес. %, т. е. не превышает емкости монослоя, рассчитанной из геометрических размеров волокна ($\sim 0,01$ вес. %). Для К_{пр}-волокон m_a выше и значительно меняется с давлением. Зависимость величины m_a от давления – изотерма адсорбции АН на поверхности К_{пр}-волокна приведена на рис. 3 (кривая 1). При $p < 20$ мм рт. ст. $m_a \leq 0,01$ вес. %. Вероятно, удельная поверхность К-волокна при прививке ПАН меняется мало. При повышении давления m_a растет и при $p = 60$ мм рт. ст. становится на порядок больше монослоя. Наблюдаемая форма кривой 1 свидетельствует о возможном протекании полислойной или капиллярной адсорбции АН на поверхности привитых волокон. Теплота адсорбции АН на поверхности привитых волокон, рассчитанная по соотношению $E_a = Q_a/m_a$, при изменении давления от 20 до 70 мм рт. ст. падает от 48 до 32 кДж/моль.

Для сравнения на рис. 3 приведены также изотермы сорбции в объем исходного и привитого волокна. Как видно, сорбция в объеме растет практически пропорционально давлению АН. Обращает на себя внимание также тот факт, что вблизи давления насыщения количество АН, адсорбированного на поверхности привитого волокна составляет $\sim 1/2$ количества АН, сорбируемого в объем.

Сопоставление величин m_a для К- и К_{пр}-волокон показывает, что поверхность привитого волокна заметно отличается от поверхности исходного капронового. Поверхность привитого волокна, вероятно, содержит заметно больше микропор, трещин, в которых возможна капиллярная конденсация АН. Вероятно, именно такая структура поверхности придает привитым капроновым волокнам свойства шерсти – несминаемость, объемность, низкую теплопроводность, хорошее совмещение с другими волокнами при прядении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 12, с. 907.
2. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 9, с. 2020.
3. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 67.
4. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 5, с. 1148.
5. Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 283.
6. Рейтингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
7. Кузина С. П., Михайлов А. И. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1395.
8. Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 6, с. 1395.
9. Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 6, с. 1400.
10. Бабкин И. Ю., Красногоров А. И., Кираев А. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1835.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
12.VI.1985

HEATS OF SORPTION OF ACRYLONITRILE INTO CAPRON FIBERS

Pilyugin V. V., Krtskaya D. A., Ponomarev A. N.

Summary

Sorption of acrylonitrile into capron fibers at 22° has been studied by calorimetry method. The change of the concentration of sorbed acrylonitrile from 0.1 to 1 weight % is accompanied by the change of the integral sorption heat from 52 to 45 kJ/mol for initial capron fiber and from 50 to 35 kJ/mol for the fiber modified by radiation-induced grafting of PAN. These data point out the existence of rather wide sorption heats distribution for sorption sites in fibers under study alike the solid surface. The comparison of sorption heats, equilibrium concentrations and coefficients of diffusion into initial and grafted capron fibers permits to conclude the formation of porous PAN layer on the surface of the grafted fiber.