

УДК 541(15+64)

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

**ВЛИЯНИЕ ПРИВИТОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС РАДИАЦИОННОЙ
ПРИВИВОЧНОЙ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА,
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ ВОЛОКНА**

Определены теплоты сорбции, константы Генри и коэффициенты диффузии акрилонитрила, метилметакрилата и акриловой кислоты при сорбции их в ПП-волокна и в привитые ПАН, ПММА и полиакриловую кислоту. При сравнительно невысоких скоростях прививки при 40° привитой ПАН распределен по ПП-волокну равномерно, а привитые ПММА и полиакриловая кислота сосредоточены в тонком поверхностном слое глубиной 1–2 мкм. Скорость радикальной прививочной постполимеризации акрилонитрила и метилметакрилата в ПП-волокна описывается уравнением первого порядка по мономеру.

При модификации полимерных материалов путем газофазной прививочной полимеризации важное значение имеет характер распределения привитого полимера. В ряде случаев необходимо, чтобы привитой полимер был распределен равномерно по образцу, в других — сосредоточен на поверхности подложки. Привитой полимер должен распределяться равномерно по образцу, если характеристическое время прививки τ_a заметно больше характеристического времени диффузии τ_d . При $\tau_a \ll \tau_d$ прививка эффективна в поверхностном слое, глубина которого может быть определена по соотношениям, приведенным в работах [1, 2]. В ряде случаев, однако, толщина слоя при неравномерной прививке оказывается заметно ниже расчетной. «Выталкивание» прививочной полимеризации на поверхность (образование запорного слоя) наблюдали в работе [3]. Расхождения между рассчитанной и измеренной толщиной слоя прививки могут быть вызваны существенными изменениями сорбционных характеристик системы при прививке [4].

Цель настоящей работы — изучение влияния ПАН, ПММА и полиакриловой кислоты (ПАК), прививаемых в ПП-волокна, на кинетические, сорбционно-диффузионные и тепловые характеристики сорбции и прививочной постполимеризации, а также на характер распределения привитой фазы в ПП-волокнах.

Процессы сорбции и радиационной прививочной постполимеризации акрилонитрила (АН), метилметакрилата (ММА) и акриловой кислоты (АК) в ПП-волокна изучали на калориметрической установке, схема которой и методика проведения экспериментов описана в работах [2, 5]. Измеряли количество мономера, поглощенного при равновесной сорбции в необлученные ПП-волокна M_p и в постпроцессе M , количество тепла Q , выделившегося при этом на волокнах, а также Q_d — количество тепла, поглощенного в процессе десорбции мономера при откачке ампулы с волокном после завершения сорбции или прививки. Отсюда определяли величины E_c — теплоты сорбции, E_{pp} — теплоты прививочной полимеризации, $M_d = Q_d/E_c$ — количество десорбируемого мономера, $M_{pp} = M - M_d$ — количество привитого полимера. Приводимые в работе величины M_p , M , M_{pp} , Q и Q_d нормированы по массе исходных образцов. Точность измерения составляла 5% для M , 2 кДж/моль для E_c и 4 кДж/моль для E_{pp} .

Из кинетических кривых сорбции в исходные и модифицированные волокна определяли коэффициенты диффузии D и рассчитывали характеристические времена сорбции τ_c и характеристические скорости сорбции $w_c = M_p/(R^2/D)$, где R — радиус волокна.

Температура ПП-волокна в экспериментах была 40°. Мощность дозы предвари-

тельного облучения волокна при комнатной температуре составляла 2,5 Гр/с. Время проведения постполимеризации 1 ч.

В опытах использовали выпускаемые промышленностью ПП-волокна диаметром 15–17 мкм.

Распределение привитых ПАК и ПММА в волокнах изучали по интенсивности люминесцентного свечения красителя родамина Ж, наносимого на срезы волокон из спиртового раствора (привитая ПАК) или из раствора родамина Ж в дихлорэтане (привитой ПММА). Кроме того, привитой ПММА окрашивали родамином Ж из спиртового раствора, вводя его после обработки срезов волокон концентрированной серной кислотой. Распределение привитого ПАН изучали по люминесценции продуктов термолиза ПАН в привитом волокне, прогретом предварительно при 150°. ПП-матрица в этих условиях люминесценцией не обладает. Исследование люминесцентного свечения проводили на микроскопе ЛЮМАМ ПМ-11 со сканирующим столиком. Ошибка определения зоны люминесценции ±0,5 мкм.

На рис. 1 представлены данные опытов по сорбции и десорбции АН и ММА в необлученные ПП-волокна. Как видно, изотермы линейны в изученном интервале относительных давлений $p/p_s = 0,1 - 0,6$ и теплоты сорбции практически не зависят от концентрации сорбированного мономера. Константы Генри Г для АН и ММА равны 10,5 и 65, а теплоты сорбции составляют 32 и 37,5 кДж/моль и близки соответствующим значениям теплот конденсации АН и ММА. Наблюдаемая разница значений Г для АН и ММА обусловлена, вероятно, разницей теплот сорбции. Как видно из рис. 1, величины M_p и M_d практически совпадают. Это свидетельствует об обратимости сорбции АН и ММА в ПП-волокна.

Данные опытов по сорбции и десорбции АН и ММА в привитые ПП-волокна приведены на рис. 2. Здесь количества равновесно сорбированных АН и ММА и соответствующие величины тепловыделения на привитых волокнах Q_p сопоставлены с весовой долей α привитых ПАН и ПММА. Как видно, в изученном диапазоне степеней прививки величины M_p и Q_p связаны линейной зависимостью с величиной α . Это позволяет считать, что сорбция АН и ММА в привитые волокна аддитивна к составляющим. Экстраполируя приведенные на рис. 2 прямые 1 и 3 к $\alpha = 1$, определили теплоты сорбции и константы Генри для сорбции АН в привитой ПАН и ММА в привитой ПММА. Оказалось, что константа Генри при сорбции АН в привитой ПАН составляет 210, при сорбции ММА в ПММА 450, что для АН в 20, а для ММА в 7 раз больше, чем при сорбции этих мономеров в исходный ПП. Теплота сорбции АН в привитой ПАН составляет 42 ± 6 кДж/моль, а ММА в привитой ПММА 46 ± 6 кДж/моль. Обе величины на ~9 кДж/моль выше, чем E_c в исходные ПП-волокна. По-видимому, рост констант Генри при сорбции в привитую фазу обусловлен в основном ростом теплот сорбции соответствующих мономеров.

Из рис. 2 видно также, что при сорбции и десорбции АН и ММА в привитые волокна $M_d = M_p$, т. е. при откачке удается полностью удалить и измерить весь АН и ММА, равновесно сорбированный в привитых волокнах. Это позволяет в дальнейшем считать, что M_d действительно равно количеству мономера, сорбированного в исходные или привитые ПП-волокна. Определение величины M_d/M_p в процессе прививки при $t \gg \tau_c$ позволяет установить, насколько средняя по объему волокна концентрация сорбированного мономера при прививке отличается от равновесной, и оценить таким образом степень неравномерности прививки.

В табл. 1 приведены величины τ_c и w_c , характеризующие кинетику сорбции АН, ММА и АК в исходные и модифицированные ПП-волокна. Как видно, при переходе от исходного ПП к волокнам, содержащим 7–15 вес.-% ПАН или ПММА, τ_c возрастают в ~2 раза. Значение характеристической скорости сорбции при этом меняется мало.

В табл. 2 представлены основные характеристики процесса прививочной полимеризации АН, ММА и АК при сорбции их в облученные до разных доз ПП-волокна: M_{pp} – количество привитого за 1 ч полимера, E_{pp} – брутто-теплота полимеризации, M_d/M_p – количество мономера, сорбированного при прививке, отнесенное к равновесному с учетом вклада привитой фазы (рис. 2), w_p/w_c – измеряемая скорость прививки, отнесенная к характеристической скорости сорбции (табл. 1). Как видно, в течение 1 ч в волокнах образуется от 1 до 9 вес.-% привитого полимера с удель-

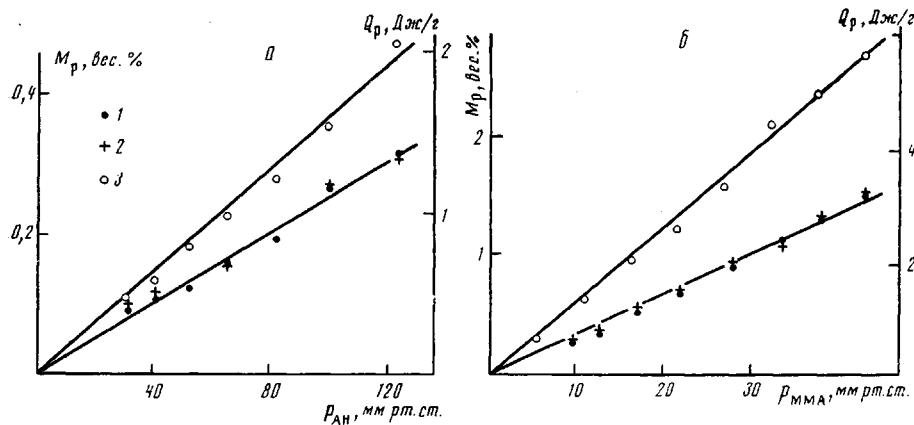


Рис. 1. Изотерма сорбции АН (а) и ММА (б) в ПП-волокна: 1 – количество равновесно сорбированного мономера, 2 – количество десорбируемого мономера – M_d , 3 – количество тепла Q_p , выделяющегося при сорбции мономера

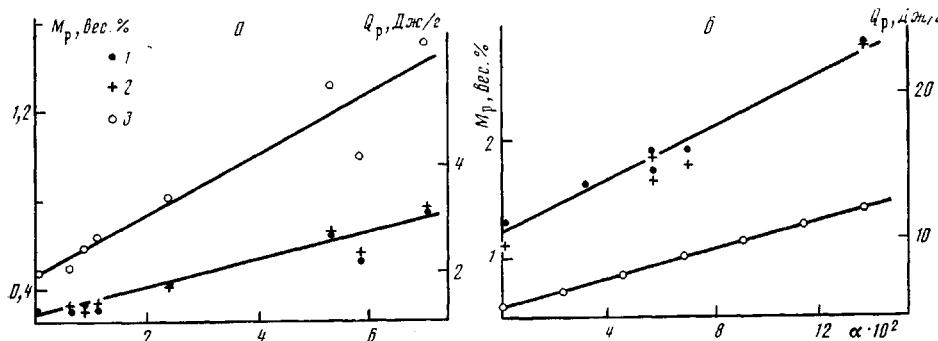


Рис. 2. Зависимость количества равновесно сорбированного (1) и десорбируемого (2) АН (а) и ММА (б), а также выделяющегося при сорбции тепла Q_p (3) от весовой доли полимера в привитом волокне α

ной теплотой образования полимерной фазы $E_u = E_{up} - E_c$, практически совпадающей с соответствующими значениями теплоты полимеризации в растворе.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, при дозах предоблучения $>3-6$ кГр скорость прививки АН и ММА в ПП-волокна мало отличается от измеренной характеристической скорости сорбции w_c . В соответствии с данными работы [1], это должно свидетельствовать о более или менее равномерном распределении мономера и привитого полимера по волокну. При прививке АН равномерное распределение мономера и привитого полимера реально подтверждается тем, что измеряемое непосредственно в эксперименте количество мономера в волокне M_d практически совпадает с равновесным: $M_d/M_p = 1$.

Однако при прививке ММА, как видно из данных табл. 2, при дозах >3 кГр оказалось, что $M_d \ll M_p$. Это означает, что равновесная концентрация ММА устанавливается только в слое, глубина которого при измеренном $M_d/M_p = 0,1$ составляет ≤ 1 мкм. Аналогичные результаты получены и при прививке АК. Вероятно, даже при сравнительно невысоких скоростях прививки привитые ПММА и ПАК резко меняют диффузионные характеристики системы. Поскольку эти изменения в первую очередь происходят в поверхностных областях волокна, возникает, вероятно, самозапирание процесса в слое, глубина которого определяется его собственными диффузионными характеристиками. Диффузионные параметры всего волокна при этом меняются мало (табл. 1), так как глубина слоя существенно меньше радиуса волокна.

Для модифицированных волокон, содержащих привитые ПММА и

Таблица 1

**Зависимость характеристического времени сорбции τ_c
и характеристической скорости сорбции w_c АН, ММА и АК
от содержания привитых ПАН, ПММА и ПАК в модифицированных
волокнах**

Мономер	p , мм рт. ст.	a	τ_c , мин	w_c , вес. /ч
АН	120	0	1,5	2,6
		4	2,0	2,5
		7,5	3,0	2,7
ММА	40	0	4,5	2,8
		7,5	6,0	3,3
		16	8,0	3,8
АК	20	0	4,5	1,8

Таблица 2

**Основные характеристики прививочной полимеризации АН, ММА
и АК в γ -облученные ПП волокна**

Мономер	p , мм рт. ст.	Доза, кГр	$M_{\text{пр}}$, вес. %	$w_{\text{п}}/w_c$	$M_{\text{д}}/M_p^*$	$E_{\text{пп}}$, кДж/моль
АН	120	3	1,0	0,1	0,9	109
		6	2,3	0,4	1,0	100
		9	7,1	1,4	1,1	106
		17	6,7	1,3	0,95	105
ММА	40	1,5	4,0	0,7	0,5	85
		4,5	6,0	1,2	0,10	89
		9	6,5	1,1	0,10	86
		18	9,7	1,9	0,15	87
АК	20	14	2,6	2,4	0,3	134

* Количество мономера, равновесно сорбируемого в волокно, содержащее привитую фазу.

ПАК, размер зоны эффективной прививки был определен непосредственно по люминесценции введенного красителя. Оказалось, что практически весь привитой ПММА действительно находится в слое 1–1,5 мкм. Слой, где сосредоточена привитая ПАК, составляет 1,5–2 мкм. Как видно, размер зоны эффективной прививки ММА и АК практически совпадает с величиной, определенной по десорбции мономеров.

Из представленных в табл. 2 величин M_d/M_p и w_p/w_c определили коэффициент диффузии ММА в привитом слое. Оказалось, что он в 100–200 раз ниже коэффициента диффузии ММА в исходные ПП-волокна.

При исследовании распределения привитого ПАН (7,5 вес. %) наблюдали равномерную люминесценцию ПАН по срезу волокна. Как видно, прививка ПАН при скоростях, сравнимых с характеристикой скоростью сорбции, действительно осуществляется равномерно по образцу. Изменение системы при прививке ПАН происходит, вероятно, достаточно медленно и равномерно, так что все времена поддерживаются равновесная концентрация АН по всему сечению.

Из приведенного сопоставления измеренных скоростей прививки и характера распределения привитых ПАН, ПММА и ПАК в модифицированных ПП-волокнах следует, что образование «запорного» слоя оказывается возможным и в мягких условиях постпрививки при относительно невысоких скоростях полимеризации. Поэтому использовать соотношение w_p/w_c для определения глубины привитого слоя [1] следует весьма осторожно, учитывая, что диффузионные и сорбционные параметры слоя могут су-

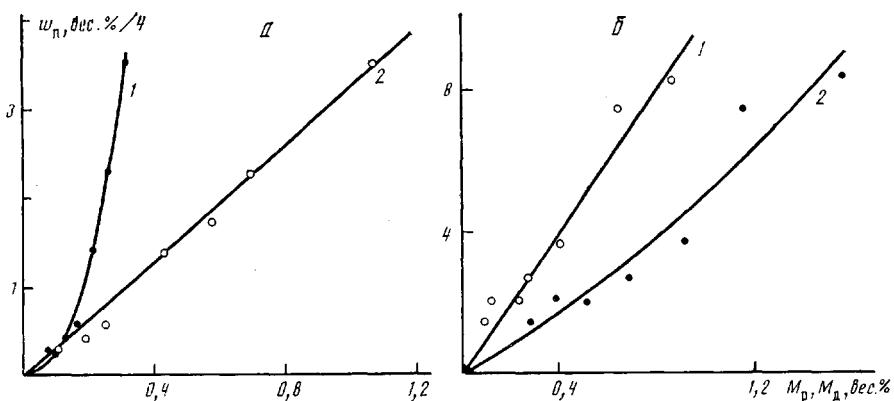


Рис. 3. Сопоставление скорости прививочной полимеризации АН (а) и ММА (б) с количеством мономера, равновесно сорбируемого в ПП-волокна в контролльном опыте M_p (1), и с количеством мономера, десорбируемого из волокна по окончании прививки M_d (2). Доза облучения ПП-волокна 4,5 кГр

щественно отличаться от измеряемых средних по сечению образца характеристик.

Из изложенных данных следует, что количество мономера, «свободно» сорбированного в волокнах во время прививки, существенно отличается от равновесно сорбированного в исходном ПП. При прививке АН это происходит вследствие высокого значения Г при сорбции в привитой ПАН. При прививке ММА уменьшение количества сорбированного мономера вызвано существенным сужением зоны сорбции при прививке. Ясно, что для правильной интерпретации кинетики прививочной полимеризации следует сопоставлять измеренные скорости прививки с реальным количеством мономера в образце. На рис. 3 приведены результаты сопоставления скорости прививки w_n (значение, измеряемое непосредственно перед началом десорбции) с величинами M_p (кривые 1) и M_d (кривые 2), измеряемыми при сорбции и прививке АН и ММА. Для обоих мономеров, как видим, w_n практически пропорциональна M_d . Это свидетельствует о том, что при прививке АН (равномерная прививка) и ММА (прививка в слое 1,5 мкм) наблюдается обычный первый порядок реакции по мономеру. Наблюдаемые на рис. 3 для обоих мономеров зависимости $w_n \sim M_p^q$ ($q > 1$) аналогичны зависимостям, наблюдавшимся в ряде других работ по прививочной полимеризации [6], и отражают, очевидно, тот факт, что реальная концентрация мономера в зоне прививочной полимеризации и размер этой зоны в полимерной матрице могут существенно отличаться от величин, измеренных в контролльном опыте.

Авторы благодарят В. Ф. Гужвий за постоянное участие в проводимых работах. Авторы признательны В. Б. Назарову и А. Н. Мельникову за помощь в проведении исследований на микроскопе ЛЮМАМ ПМ-11.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Круль Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 607.
2. Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 306.
3. Красногоров А. И., Тоболин Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 450.
4. Натализон Л. И., Новожилова В. А., Голубев В. Н., Герко В. И., Тарасенко В. А., Пономарев А. Н., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 251.
5. Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 907.
6. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров/Под ред. Каргина В. А. М., 1973.

Филиал Института энергетических проблем
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
19.05.88

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

INFLUENCE OF THE GRAFTED PHASE ON THE PROCESS
OF RADIATION-INDUCED GRAFT POSTPOLYMERIZATION
OF ACRYLONITRILE, METHYL METHACRYLATE AND ACRYLIC
ACID ONTO POLYPROPYLENE FIBERS

S u m m a r y

Sorption heats, Genry constants and coefficients of diffusion of acrylonitrile, methyl methacrylate and acrylic acid for their sorption into PP fibers and grafted polymers have been determined. For comparatively low rates of grafting at 40° grafted PAN is equally distributed along the PP fiber, while grafted PMMA and PAA are concentrated in the thin interphase of the 1-2 μm depth. The rate of radical graft postpolymerization of acrylonitrile and methyl methacrylate into PP fibers is described by the first-order equation towards a monomer.