ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXXI 1989 № 2

УДК 541(15+64+127)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА НА КАПРОНОВЫЕ ВОЛОКНА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

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

Исследовано влияние температуры, упругости пара, дозы облучения на скорость прививочной полимеризации акрилонитрила на γ-облученные капроновые волокна. Установлено, что концентрация растущих привитых цепей много больше концентрации радикалов капрона, а скорость прививки пропорциональна корню квадратному из концентрации радикалов капрона. Наблюдаемые зависимости объяснены в предположении, что скорость инициирования мала и определяется сегментальной подвижностью матрицы, а растущие цепи ПАН быстро гибнут. Определены величины отношения $k_p/\sqrt{k_o}$ для прививки акрилонитрила при 20 и 80°. Они на порядок выше, чем при полимеризации акрилонитрила в растворе.

В настоящей работе изучали кинетику сорбции и радиационной прививочной постполимеризации акрилонитрила (АН) на капроновые волокна из газовой фазы. Цель работы — определение основных кинетических характеристик процесса: констант скоростей роста и обрыва цепей k_p и k_o, коэффициента диффузии мономера в волокне, измерение концентрации радикалов в облученных капроновых волокнах в процессе прививки и установление природы активных центров, ведущих полимеризацию.

Экспериментальная методика, детально описанная в работе [1], состояла в следующем. Облученное в вакууме при комнатной температуре капроновое волокно помещали в ячейку калориметрической установки, выдерживали в течение 3 ч при температуре последующей прививки и напускали пары АН. Скорость поглощения мономера волокна регистрировали калориметрически по скорости испарения его из специальной ячейки-питателя. Точность определения скорости расхода мономера не менее 10%.

Измерения проводили при различной упругости пара АН в диапазоне 7–70 мм рт. ст., температура волокна 23 и 80°. Мощность дозы облучения составляла 4,5 Дж/кг·с.

Концентрацию радикалов в облученных образцах определяли на спектрометре РЭ-1307. Измерения проводили при комнатной температуре.

Поглощение мономера предварительно облученным волокном можно описать уравнением $\partial c/\partial t = D\Delta c - k_p[R_p]c$ с начальными и граничными условиями: $c(r, 0)=0$ и $c(r_0, t)=c_0$, где c — концентрация мономера, r_0 — радиус волокна, D — коэффициент диффузии АН в капроне, k_p — константа скорости роста цепи при прививочной полимеризации, $[R_p]$ — концентрация активных центров. Решение этого уравнения для скорости поглощения мономера облученных волокном $w_c(t)$ при условии, что концентрация активных центров постоянна, имеет следующий вид:

$$w_c(t) = \frac{4c_0}{\tau_c}\sum_1^\infty \frac{1}{\alpha^2+\mu_n^2}\left\{\alpha^2+\mu_n^2 \exp\left[-(\alpha^2+\mu_n^2)\frac{t}{\tau_c}\right]\right\}, \quad (1)$$

где μ_n — корни уравнения Бесселя нулевого порядка, $\tau_c = r_0^2/D$,

$$\alpha^2 = k_p[R_p]_{ст}\tau_c \quad (2)$$

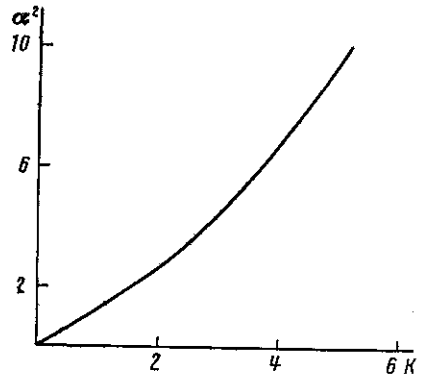

Рис. 1

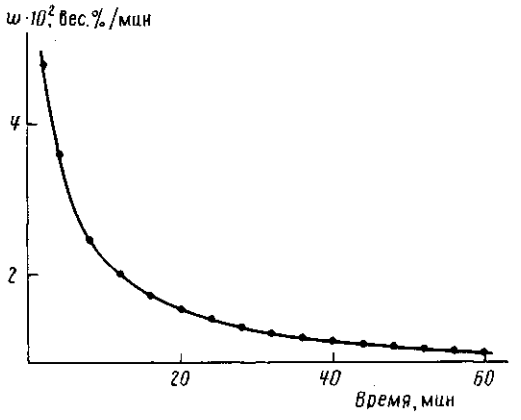

Рис. 2

Рис. 1. Расчетная зависимость безразмерных параметров α^2 и K для прививочной полимеризации в волокнах

Рис. 2. Зависимость от времени скорости сорбции-прививки АН на капроновые волокна при 23°. Доза облучения волокна 20 кДж/кг, $p_{АН}$=30 мм рт. ст. Пояснения в тексте

Здесь $[R_p]_{ст}$ — стационарная концентрация активных центров; α^2 — параметр, аналогичный параметру Одиана для пленки [2], который представляет собой, как видим, отношение характеристического времени диффузии τ_c к характеристическому времени присоединения молекулы мономера к полимерной цепи $1/k_p[R_p]_{ст}$. При $\alpha^2 \ll 1$ сорбированная молекула может пройти в глубь волокна, не вступая в полимеризацию,— прививка осуществляется равномерно по образцу. При $\alpha^2 \gg 1$ растущая полимерная цепь присоединяет диффундирующую молекулу в поверхностном слое образца — характеристическая толщина слоя, в котором осуществляется прививка, много меньше r_0.

Выражение (1) позволяет описывать начальный нестационарный участок кривой сорбции-прививки и определять параметр α^2, откуда по соотношению (2) легко найти величину удельной скорости прививочной полимеризации $w_{уд}=k_p[R_p]_{ст}$.

При временах, больших τ_c, должна устанавливаться стационарная скорость поглощения мономера волокном, равная стационарной скорости прививки

$$w_{ст}=w_{пр}=\frac{4c_0}{\tau_c}\sum_1^\infty \frac{\alpha^2}{\alpha^2+\mu_n^2} \qquad (3)$$

Уравнение (3) можно записать в виде

$$w_{пр}=K\frac{c_0}{\tau_c}, \qquad (4)$$

где безразмерный параметр K, введенный в работе [3] для прививки на пленку, связан с величиной α^2 зависимостью $K=4\sum_1^\infty \frac{\alpha^2}{\alpha^2+\mu_n^2}$. Это соотношение изображено графически на рис. 1. Значение K определяется из экспериментальных величин $w_{пр}$, c_0 и τ_c, после чего из рис. 1 можно получить α^2 и определить удельную скорость полимеризации.

На рис. 2 приведена полученная при 23° зависимость от времени скорости поглощения АН волокном, облученным дозой 20 кДж/кг (кривая). В течение эксперимента скорость сорбции-прививки непрерывно падает. Процесс является нестационарным, что неудивительно, поскольку τ_c при этой температуре составляет ~10 ч. Точки на рис. 2 представляют расчетную зависимость (1), в которой использованы значения c_0=1,4 вес.%

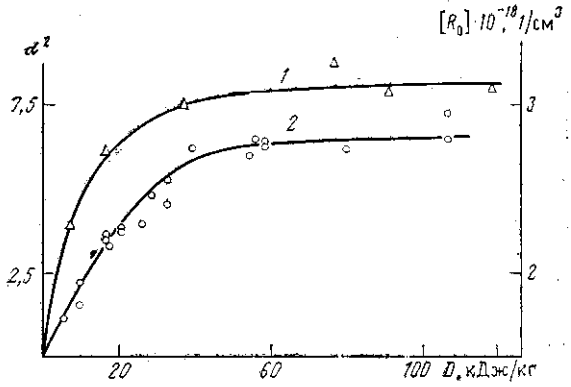

Рис. 3

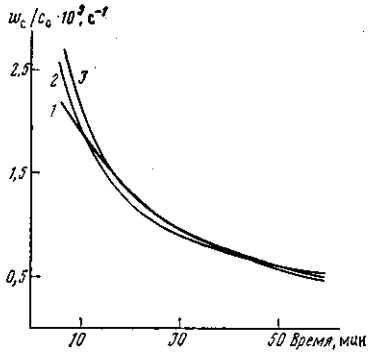

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметра α^2 (*1*) и концентрации радикалов $[R_0]$ в облученном волокне (*2*) от дозы предварительного облучения. Температура волокна −23°, $p_{АН}$= =30 мм рт. ст.

Рис. 4. Зависимость приведенной скорости прививки АН на капроновые волокна от времени процесса при 80°. $p_{АН}$=11 (*1*), 49 (*2*) и 59 мм рт. ст. (*3*). Доза предварительного облучения 20 кДж/кг

и D=1,8·10^{-11} см^2/с, определенные при сорбции в необлученные волокна, а α^2=7. Как видно, соответствующим подбором величины α^2 удается полностью совместить экспериментальную кривую с расчетом. При изменении α^2 на ±1 расхождение кривых превышает ошибку эксперимента. Совпадение экспериментальной кривой и расчетной зависимости подтверждает справедливость использования приведенной математической модели процесса сорбции АН в облученные капроновые волокна и эффективность ее при определении кинетических параметров прививки АН. Наблюдаемое совпадение означает также, что при 23° менее чем за 1—2 мин устанавливается стационарная концентрация активных центров, ведущих полимеризацию, которая практически не меняется в ходе эксперимента.

На рис. 3 приведены данные, показывающие, как зависит α^2 от дозы предварительного облучения волокна. С ростом дозы α^2 увеличивается и при дозах, больших 20 кДж/кг, достигает предельного значения α^2=7 (прививка протекает эффективно в поверхностном слое). Удельная скорость полимеризации составляет при этом 0,64 ч$^{-1}$.

При 80° характеристическое время диффузии АН в волокно составляет 6 мин, и можно было ожидать, что при контакте облученного волокна с парами АН при этой температуре быстро установится стационарная скорость прививки. Однако в экспериментах наблюдали медленный спад скорости прививки (рис. 4). Характеристическое время этого спада составляет 50 мин. Поскольку указанное время заметно больше, чем характеристическое время сорбции, процесс при 80° можно считать квазистационарным с медленно меняющимся параметром α^2. Это позволяет использовать соотношение (4) для определения K из измеряемых $w_{пр}$ и далее по рис. 1 получить значения α^2. Изменение α^2 в соответствии с уравнением (2) можно связать с уменьшением стационарной концентрации $[R_p]_{ст}$.

В течение 1 ч сорбции-прививки при 80° величина α^2 падает в 3 раза и к концу опыта равна единице. Полученные значения α^2 характеризуют прививку со слабо выраженной неоднородностью. $w_{уд}$ при этом составляет ~2,5 ч$^{-1}$ (доза облучения 20 кДж/кг), т. е. в 4 раза выше, чем при 23°.

Следует обратить внимание на то, что на рис. 4 зависимости $w_{пр}/c_0$, измеренные при разных упругостях пара АН (c_0=0,05—0,5 вес.%), практически совпадают. Это означает, что в исследованном интервале концентраций величина α^2 и ее изменение во времени не зависят от c_0, следовательно, также не зависит от c_0 величина k_p. Ранее в работах [4—6] было установлено, что при прививке АН, ММА и винилацетата на неорганические подложки повышение концентрации мономера на поверхности

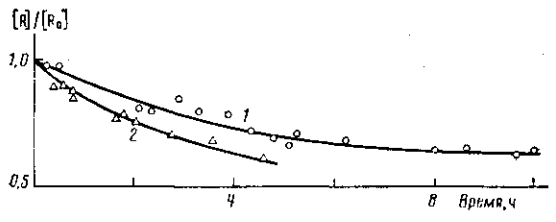

Рис. 5

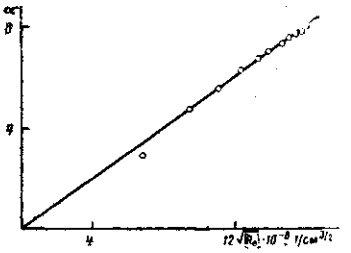

Рис. 6

Рис. 5. Изменение концентрации радикалов в облученных капроновых волокнах в зависимости от времени выдерживания их при комнатной температуре в вакууме (*1*) и в парах АН (*2*)

Рис. 6. Зависимость параметра прививки α^2 от концентрации радикалов в облученном капроне при 23°. $p_{АН}$=30 мм рт. ст.

сопровождается ростом величины $k_р$ прививочной полимеризации. Установлена корреляция $k_р$ с энергией связи молекул мономера с подложкой. В изучаемой системе АН — капроновые волокна неоднородность мест сорбции в подложке не превышает 4—8 кДж/моль [7] и это, как видим, не приводит к заметным изменениям $k_р$ при изменении концентрации сорбированного мономера.

Было установлено, что напуск воздуха в кювету с облученным волокном вызывает полное ингибирование последующей прививки. Полное прекращение прививки наблюдали также при напуске воздуха в любой момент по ходу прививочной полимеризации АН, сорбированного в облученные капроновые волокна. Радикальный механизм подтверждается также симбатностью зависимостей α^2 и $[R_0]$ — концентрации радикалов капрона от дозы облучения (рис. 3, кривые *1* и *2* соответственно).

Исследованные нами ЭПР-спектры радикалов облученного капронового волокна совпадают с известными из литературы и относятся в основном к алкильным радикалам $-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\dot{C}H-CH_2-$ [8, 9]. В вакууме при 23° время их жизни более 16 ч (рис. 5, кривая *1*). Напуск паров АН и проведение прививки несколько увеличивают скорость гибели радикалов (рис. 5, кривая *2*), но даже после 5 ч контакта с АН наблюдаемые спектры ЭПР практически совпадают по форме со спектрами ЭПР образцов, выдерживаемых в вакууме. Учитывая это, стационарную концентрацию радикалов ПАН в слое, где идет полимеризация, можно оценить как $[R_р] < 0{,}1\,[R_0]$.

На рис. 6 измеренные значения кинетического параметра $\alpha^2 = k_р [R_р]_{ст} \tau_c$ сопоставлены с соответствующими значениями концентрации стабильных радикалов в капроне при разных дозах облучения. Оказывается, что зависимость между ними с хорошей точностью описывается выражением $\alpha^2 = A\sqrt{[R_0]}$, где $A = 5 \cdot 10^{-9}$ $(1/см^3)^{-1/2}$. Наблюдаемая зависимость означает, что стационарная концентрация радикалов роста $[R_р]_{ст}$ связана с концентрацией радикалов $[R_0]$, стабилизированных в капроне, соотношением $[R_р]_{ст} \sim \sqrt{[R_0]}$. Это возможно, если обрыв радикалов роста происходит при взаимодействии их друг с другом, а сами радикалы $R_р$ возникают из стабильных R_0 через стадию инициирования

$$\frac{d[R_р]}{dt} = k_и[R_0] - k_0[R_р]^2, \qquad [R_р]_{ст} = \sqrt{\frac{k_и}{k_0}[R_0]}$$

Низкие значения $[R_р]_{ст}$, о которых свидетельствуют приведенные данные ЭПР, означают, с одной стороны, низкую скорость инициирования, с другой — сравнительно высокую скорость гибели растущих радикалов: медленно вступающие в полимеризацию радикалы капрона, вероятно, быстро гибнут, превратившись в более подвижные концевые радикалы ПАН. В этом случае скорость гибели радикалов капрона $w_г$, вызванная

присутствием АН, равна скорости инициирования прививочной полимеризации $w_и$ и может быть определена из кривой спада $[R_0]$ при напуске АН (рис. 5, кривая *2*). Она составила $6{,}3\cdot10^{13}$ 1/см³·с. Эффективная константа инициирования $k_и$, полученная из соотношения $w_и = w_г = k_и[R_0]$, при 23° оказалась равной $3{,}7\cdot10^{-5}$ с$^{-1}$.

Низкую скорость инициирования нельзя объяснить низкой реакционной способностью радикалов R_0, так как для этого потребовалось бы, чтобы константа взаимодействия их с АН была на пять — семь порядков ниже известных констант взаимодействия радикалов с ненасыщенными молекулами. Легко показать также, что в гомогенной среде даже при низком коэффициенте диффузии мономера ($D=10^{-11}$ см²/с) число встреч молекулы и радикала достаточно велико и также не может лимитировать инициирования. Остается предположить, что встреча мономера со стабильным радикалом затруднена из-за отсутствия достаточного свободного объема вблизи него. В этом случае превращение R_0 в $R_р$ лимитируется локальной перестройкой жесткой структуры матрицы вблизи стабильного радикала, а низкая скорость инициирования объясняется низкой сегментальной подвижностью матрицы при 23°. Как оказалось, полученная нами константа $k_и$ действительно лишь на порядок ниже частоты сегментальных движений в аморфной фазе ориентированного капрона, рассчитанной для 23° по данным работы [10]. Такое совпадение подтверждает справедливость предложенного механизма инициирования: стабильный радикал «активируется» в результате того, что при сегментальном движении матрицы вблизи него образуется полость, в которой растет полимерная цепь.

Константа обрыва радикалов роста в зоне реакции может быть оценена из простого соотношения $k_0 \approx 1/w_и\tau_п^2$, где $\tau_п$ — время установления стационарной концентрации радикалов роста. Поскольку при 23°, как уже отмечалось ранее, скорость сорбции-прививки описывается выражением (1) достаточно хорошо, начиная уже с 1—2 мин, можно полагать, что $\tau_п < 1$—2 мин и $k_0 > 2\cdot10^3$ л/моль·с. k_0 при полимеризации АН в растворе обычно равна 10^6—10^8 л/моль·с [11].

Полученные в экспериментах при 23° значения $\tau_с$, α^2, A, $[R_0]$ и $w_и$ позволили определить отношение $k_р/\sqrt{k_0}$ и оценить величину $k_р$ прививочной полимеризации АН на капроновые волокна. Как показывает расчет, $k_р/\sqrt{k_0} = 0{,}5$ (л/моль·с)$^{1/2}$, а $k_р > 50$ л/моль·с. Полученное отношение $k_р/\sqrt{k_0}$ по крайней мере в 10 раз выше известного для полимеризации АН в растворе. Это вызвано, вероятно, тем, что k_0 для привитых радикалов в твердом полимере ниже, чем в растворе. Интересно, что вычисленное значение $k_р$ в твердом капроне близко к соответствующей константе скорости роста в растворе при 23°.

Повышение температуры капронового волокна, облученного дозой 20 кДж/кг, от 23 до 80° приводит к быстрому спаду концентрации радикалов: за 10 мин $[R_0]$ уменьшается с $1{,}7\cdot10^{18}$ до $1{,}1\cdot10^{17}$ 1/см³. Дальнейшее снижение $[R_0]$ при 80° происходит значительно медленнее, с характеристическим временем более 4 ч. При напуске АН на выдержанные в течение 1 ч при 80° волокна капрона скорость гибели радикалов заметно возрастает: в течение 1 ч концентрация радикалов падает до $3\cdot10^{16}$ 1/см³. Обращает на себя внимание корреляция характеристических времен спада концентрации радикалов в присутствии АН и спада скорости прививочной полимеризации (рис. 4). Полагая, что при 80°, как и при 23°, «активация» стабильных радикалов (зарождение цепи) — медленный процесс, связанный с сегментальным движением, а рост и обрыв происходят сравнительно быстро, т. е. в системе поддерживается медленно меняющаяся квазистационарная концентрация радикалов роста, можно из спада концентрации $[R_0]$ определить константу инициирования, которая при 80° составляет $6{,}7\cdot10^{-4}$ с$^{-1}$. Полученное значение $k_и$ в 200 раз ниже частоты сегментальных движений при этой температуре в аморфно-подвижных областях капрона [9]. Вероятно, $k_и$ характеризует сегментальные движения в наиболее жесткой при 80° аморфной части капрона, в которой стабилизированы радикалы.

Используя полученные при 80° α^2, τ_c, $[R_0]$ и $k_и$ и развитые представления о механизме процесса, можно получить значение величины $k_р/\sqrt{k_о}$. Эта величина равна 3,8 (л/моль·с)$^{1/2}$, что, как и при 23°, на порядок выше, чем при полимеризации АН в растворе. Полагая, что $k_о$ при 80° по крайней мере не ниже, чем при 23°, получим $k_р > 200$ л/моль·с, что также близко к величине $k_р$ для полимеризации АН в растворе.

Таким образом, на примере прививки АН на капроновые волокна показано, что полимерная матрица существенно влияет на процесс полимеризации сорбированного в ней мономера. Наиболее заметно это влияние проявляется на стадии превращения радикалов матрицы в активные центры, ведущие полимеризацию, и на стадии обрыва цепей. Константа скорости роста полимерной цепи остается, по-видимому, такой же или несколько ниже, чем при полимеризации АН в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 907.
2. *Odian G., Kruse R. L.* // J. Polymer Sci. C. 1969. V. 22. № 3. P. 691.
3. *Круль Л. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 607.
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. *Брук М. А., Павлов С. А., Абкин А. Д.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 3. С. 626.
7. *Пилюгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 236.
8. *Shinohara Y., Ballantine D.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 11. P. 3042.
9. *Igarashi M.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21, № 8. P. 2405.
10. *Бартенев Г. М., Кобляков А. И., Бартенева А. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2076.
11. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А.* // Справочник по химии полимеров. Киев, 1971.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 22.VII.1987

FEATURES OF KINETICS OF RADIATION-INDUCED GRAFT POSTPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE ONTO CAPRON FIBERS FROM THE GASEOUS PHASE

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

Summary

The effect of temperature, vapor pressure, irradiation dose on the rate of graft polymerization of acrylonitrile onto γ-irradiated capron fibers has been studied. The concentration of growing grafted chains is much more than the concentration of capron radicals and the rate of grafting is proportional to the square root of the capron radicals concentration. The observed dependences are explained with an assumption that the rate of initiation is small and related with segmental mobility of a matrix, while the growing PAN chains rapidly disappear. The values of the $k_p/\sqrt{k_t}$ ratio for grafting of acrylonitrile at 20 and 80° are determined being one order higher than those for polymerization in solution.