

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(127+64):532.72

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ СВОЙСТВ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ
КИНЕТИКИ**

Ермолин А. Н., Герко В. И., Тарасенко В. А., Пономарев А. И.

Разработана мобильная экспериментальная методика, позволяющая исследовать температурные зависимости сорбционно-диффузионных характеристик волокнистых материалов. Получены алгебраические соотношения, связывающие интересующие параметры процессов с экспериментально определяемыми интегральными характеристиками функции распределения потока мономера из измерительной колонки по времени. С использованием этих соотношений измерены коэффициенты диффузии и константы сорбционного равновесия акрилонитрила в исходных и модифицированных капроновых волокнах.

Одним из перспективных современных методов получения композиционных полимерных материалов является радиационная прививочная полимеризация из газовой фазы [1]. Скорость процесса модификации существенно зависит от сорбционно-диффузионных свойств полимерных материалов. Для построения математической модели и установления оптимальных условий проведения процессов газофазной радиационной прививочной полимеризации необходимо знать коэффициенты диффузии и константы сорбционного равновесия низкомолекулярных веществ для каждой конкретной системы. Для ряда выпускаемых промышленностью полимерных пленок и волокон эти характеристики достаточно широко исследованы [2–4]. Однако в большинстве случаев, в особенности для композиционных материалов, приведенные в литературе данные недостаточны. Поэтому необходимо исследование сорбционно-диффузионных свойств конкретной системы в условиях, близких к условиям проведения процессов модификации в радиационно-химических реакторах.

Основным недостатком известных методов измерения сорбционно-диффузионных свойств полимерных материалов – гравиметрического, основанного на применении весов Мак-Бена [5], и калориметрического с использованием микрокалориметра типа Кальве [6], является большая длительность опытов, поскольку в них требуется достижение сорбционного равновесия в системе. Свободна от указанного недостатка разработанная нами хроматографическая методика, основанная на измерении времени выхода сорбируемого газа через заполненную исследуемым материалом колонку [7]. Однако присутствие газа-носителя, продуваемого через колонку, может в общем случае влиять на сорбционно-диффузионные параметры изучаемой системы.

Цель настоящей работы – разработка мобильной экспериментальной методики, позволяющей исследовать сорбционно-диффузионные характеристики волокнистых материалов, и определение параметров сорбции и диффузии акрилонитрила (АН) в ПА-волокнах, исходных и модифицированных прививкой ПАН.

Исследовали ПА-волокно (ОСТ 6-06-019-78) линейной плотности 0,25 текс; средний диаметр волокон, определенный двумя независимыми методами – световой микроскопией и взвешиванием отдельной нити, составлял 17 мкм. Модифицированные волокна (степень прививки $\varepsilon=23$ вес. %) получали радиационной прививкой полимеризацией из газовой фазы по методике, описанной в работе [1].

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Установка включает в себя колонку в виде металлической трубы длиной 345 мм и диаметром 15,8 мм, внутрь которой помещали жгут волокна длиной l ($150 \leq l \leq 340$ мм). Колонку термостатировали в интервале 70–130°. Неравномерность температуры по длине колонки не превышала 3°. Система напуска мономера в колонку состояла из пробирки с жидким мономером, напускного объема и ртутного манометра. Для снижения постоянной времени при регистрации потока мономера из колонки применена система дифференциальной откачки, состоящая из двух форвакуумных и одного диффузионного насосов. Величина отверстия в мемbrane выбрана таким образом, чтобы обеспечить работу измерительной лампы (ПМИ-2) в оптимальном режиме. Сигнал с ПМИ-2, пропорциональный потоку мономера $q(t)$ из колонки, регистрировался вакуумметром (ВИТ-3) с выходом на самопищий потенциометр, а также через цифровой вольт-

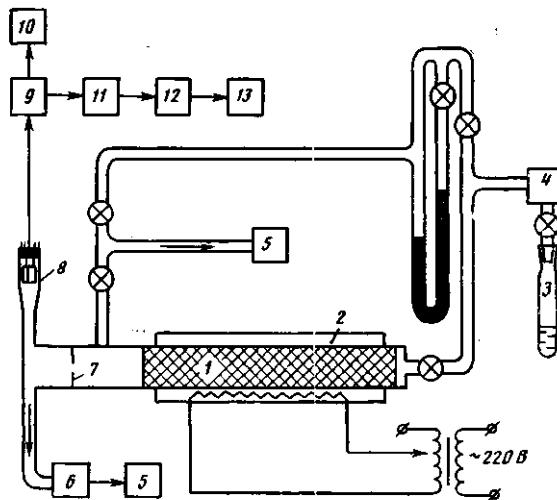


Рис. 1. Схема установки: 1 – колонка с исследуемым волокном; 2 – термостат; 3 – пробирка с жидким мономером; 4 – напускной объем; 5 – форвакуумный насос; 6 – диффузионный насос; 7 – мембрана; 8 – измерительная лампа ПМИ-2; 9 – вакуумметр ВИТ-3; 10 – самописец; 11 – цифровой вольтметр; 12 – интерфейс ввода; 13 – микроЭВМ

метр и интерфейс ввода на микро ЭВМ. Запись чисел в ЭВМ осуществлялась в форме четырех цифр с периодом ~ 1 с при общей длительности эксперимента 10–30 мин. Для обеспечения молекулярного режима течения мономера в колонке давление в объеме напускной системы не поднимали выше $1,33 \cdot 10^3$ Па. Давление на выходе из колонки не превышало 13,3 Па.

Методика позволяла проводить измерение сорбционно-диффузионных характеристик тремя способами, отличающимися граничным и начальными условиями. Создавая на входе давление мономера в виде ступенек или б-функции, на выходе получали отклик – зависимость относительной величины потока мономера от времени в виде функций, изображенных на рис. 2. Обработка этих зависимостей позволяла определять коэффициенты диффузии мономера в газовой фазе D_1 и внутри волокна D_2 , а также постоянную сорбционного равновесия Γ .

Рассмотрим математическую модель процессов. Сорбция и диффузия внутри термостатируемой цилиндрической колонки в отсутствие химической реакции описываются системой двух уравнений

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{2D_2\theta}{r_0} \frac{\partial N}{\partial r} \Big|_{r=r_0} \quad (1)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 N}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial N}{\partial r} \right), \quad (2)$$

где $c(x, t)$ – концентрация мономера в газовой фазе, зависящая от линейной координаты колонки x ($0 \leq x \leq l$) и времени t ($0 \leq t < \infty$); $N(x, r, t)$ – концентрация мономера, сорбированного в волокне на расстоянии r от его оси ($0 \leq r \leq r_0$); θ – степень заполнения колонки волокном, равная отношению объема волокна к свободному объему колонки. Границные и начальные условия системы (1) – (2) зависят от способа проведения экспериментов. При низких концентрациях $c(x, t)$ мономера реализуется кнудсеновский режим течения, и D_1 оказывается зависящим только от ММ мономера, температуры T и степени заполнения колонки θ

$$D_1 = (T/M)^{0.5} f(\theta) \quad (3)$$

Для коэффициента D_2 характерна зависимость от температуры в аррениусской форме [8]

$$D_2 = D_2^0 \exp(-E_D/RT) \quad (4)$$

Описание макрокинетики сорбционно-диффузионных процессов внутри колонки в форме системы уравнений (1) – (2) предполагает следующее.

1. Установление сорбционно-десорбционного равновесия вблизи поверхности волокна ($r \approx r_0$) происходит за время $t \ll l^2/D_1$, $\tau \ll r_0^2/D_2$. Поэтому граничное условие при $r=r_0$ для уравнения (2) определяется из изотермы адсорбции. Малая концентрация мономера дает основание для выбора изотермы типа Генри

$$N(x, r_0, t) = \Gamma \cdot c(x, t) \quad (5)$$

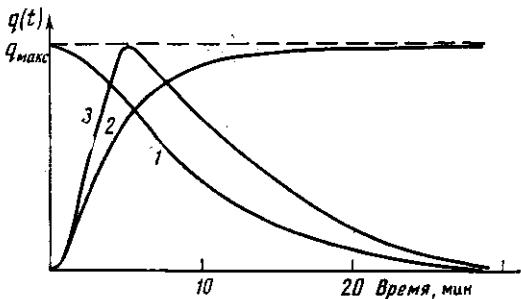


Рис. 2

Рис. 2. Временная зависимость потока мономера на выходе из колонки для трех исследованных вариантов проведения опытов

Рис. 3. Температурная зависимость постоянной экспоненциального спада для экспериментов с несорбируемыми газами: 1 – аргон, $\theta=0,766$; 2 – аргон, $\theta=0,942$; 2' – воздух, $\theta=0,942$; 3 – аргон, $\theta=0,983$

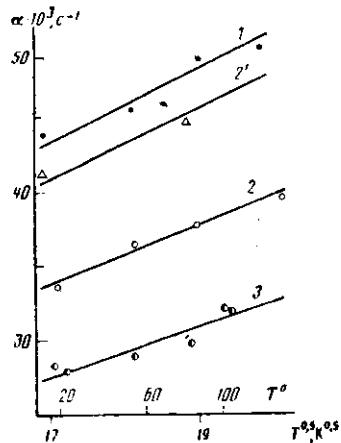


Рис. 3

Зависимость константы Генри от температуры имеет вид [8]

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(Q/RT), \quad (6)$$

где Q – теплота сорбции мономера.

2. Характерные времена диффузии как внутри волокна, так и в газовой фазе могут быть сравнимы ($l^2/D_1 \approx r_0^2/D_2$), и при описании следует учитывать оба процессы.

3. Для колонки длиной l и диаметром d с волокном радиуса r_0 выполняется условие $l \gg d \gg r_0$, позволяющее пренебречь краевыми эффектами и считать $c(x, t)$ зависящей только от одной пространственной переменной.

4. При малых концентрациях мономера $N(x, r, t)$ коэффициент диффузии D_2 не зависит от $N(x, r, t)$ [4].

Для определения параметров D_1 , D_2 , Γ нет необходимости решать систему уравнений (1) – (2). С этой целью удобно использовать известный метод моментов [9]. С его помощью удается связать определяемые в эксперименте величины – первые временные моменты

$$M_n = \int_0^\infty q(t) t^n dt, \quad n = 0, 1, \dots$$

потока мономера из колонки

$$q(t) = -\frac{D_1}{1+\theta} \frac{\pi d^2}{4} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=l}$$

с параметрами колонки и сорбционно-диффузионными параметрами исследуемой системы. В одном из возможных способов проведения эксперимента (рис. 2, кривая 1) вначале ($t < 0$) на входе в колонку длительное время поддерживали постоянную концентрацию газообразного мономера c_0 , благодаря чему в системе устанавливалось стационарное распределение концентраций

$$c_{st}(x) = c_0(1-x/l) \quad (7)$$

$$N_{st}(x, r) = \Gamma c_0(1-x/l) \quad (8)$$

Это распределение являлось начальным условием макрокинетической задачи. В момент $t=0$ входной край колонки закрывали на все время опыта, в результате чего реализовывались нулевые граничные условия

$$\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. c \right|_{x=l} = 0, \quad t \geq 0 \quad (9)$$

Для указанных начального и граничных условий методом моментов были получены выражения

$$M_0/q(0) = (1+\Gamma\theta) l^2/2D_1, \quad c \quad (10)$$

$$M_1/M_0 = (1+\Gamma\theta) 5l^2/12D_1 + \Gamma\theta r_0^2/8D_2(1+\Gamma\theta), \quad c \quad (11)$$

которые использовали для определения параметров D_1 , D_2 , Γ .

Регистрируемый сигнал $q(t)$ потока мономера при таком способе проведения опытов имеет вид монотонно спадающей функции времени, переходящей в экспоненту $q(t) \approx Ae^{-\alpha t}$ при больших временах. Поэтому, вычисление моментов M проводили в два этапа: численное интегрирование на начальном участке зависимости $q(t)$ и вычисление вклада конечного (экспоненциального) участка по установленным величинам A и α .

При проведении опытов другим способом (рис. 2, кривая 2) образец перед началом измерений длительно откачивали. Во время измерений на входе образца ($x=0$) поддерживалось постоянное давление мономера c_0 без прекращения его откачки со стороны выхода ($x=l$). Предварительная откачка позволяла принять начальные условия в виде

$$c(x, 0) = 0, \quad N(x, r, 0) = 0 \quad (12)$$

С учетом достаточно высокой производительности насоса Q_0 , при которой выполняется условие $D_1 S / Q_0 l \ll 1$, где S – площадь поперечного сечения колонки, граничные условия можно записать в виде

$$c(0, t) = c_0, \quad c(l, t) = 0 \quad (13)$$

Непосредственное вычисление связанных с сигналом $q(t)$ моментов невозможно ввиду расходимости соответствующих интегралов. Однако моменты от функции $q^*(t) = q_\infty - q(t)$, где $q_\infty = \lim_{t \rightarrow \infty} q(t)$, существуют и могут быть использованы согласно общему методу. Для них получены удобные для сопоставления с экспериментальными результатами выражения

$$M_0/q_\infty = (1 + \Gamma\theta) l^2 / 6D_1, \quad c \quad (14)$$

$$M_1/M_0 = (1 + \Gamma\theta) l^2 / 60D_1 + \Gamma\theta r_0^2 / 8D_2 (1 + \Gamma\theta), \quad c \quad (15)$$

Функция распределения потока мономера во времени на выходе образца при подаче на его вход δ-функция обладает точкой максимума (рис. 2, кривая 3). Измерения, опирающиеся на эту точку, легко осуществимы и могли бы быть использованы как источник информации о неизвестных параметрах процессов. Тем не менее с математической точки зрения задача об отыскании точки максимума функции или значения функции в этой точке по известному ее изображению оказалась сложной [10]. По этой причине пришлось отказаться от измерений, опирающихся на экстремальную точку сигнала.

С целью проверки надежности результатов обработки сигнала на ЭВМ были проделаны контрольные опыты с несорбируемыми ($\Gamma < 1$) газами и исходным ПА-волокном. На рис. 3 приведены зависимости постоянной экспоненциального спада от температуры. Поскольку полученное для α теоретическое соотношение $\alpha = l D_1 / 4l^2$ указывает, согласно (3), на пропорциональность $\alpha \sim (T/M)^{0.5}$, представленные зависимости имеют вид прямых. Отношение величин α для воздуха и для аргона, полученное из тангенсов углов наклона прямых 2 и 2' при одинаковых $\theta = 0.942$, совпадает в пределах 3% с его теоретическим значением

$$(M_{\text{возд}}/M_{\text{Ar}})^{0.5} \approx (29/40)^{0.5} \approx 0.851$$

Взаимное расположение прямых 1–3 для аргона свидетельствует о сильной зависимости D_1 от θ в соотношении (3).

На основании данных опытов с несорбируемыми газами были вычислены коэффициенты D_1 АН для тех же степеней заполнения колонки волокном. В экспериментах с АН в ходе машинной обработки сигнала $q(t)$ определяли отношения $M_0/q(0)$ и M_1/M_0 , для которых получены теоретические выражения (10) – (11). Результаты экспериментов представлены на рис. 4 и 5. Слабой температурной зависимостью ($\sim T^{0.5}$) коэффициента диффузии D_1 мономера в газовой фазе можно пренебречь. Поэтому, как следует из выражения (6), функция $\lg(l^2 \Gamma \theta / 2D_1)$ от $10^3/T$ должна быть линейной, и из ее наклона можно определить теплоту сорбции мономера Q . Для повышения точности и в целях контроля адекватности макрокинетической модели реальным физическим процессам диффузии – сорбции в системе газообразный мономер – волокно были проведены эксперименты для $\theta = 0.942$ и пяти различных длий l жгута волокна в колонке. Им соответствуют пять наборов экспериментальных точек на рис. 4. Для каждого набора точек по методу наименьших квадратов был вычислен тангенс угла наклона прямой. Измеренное значение теплоты сорбции акрилонитрила в капроновом волокне оказалось равным $Q = 29.7 \pm 2.5$ кДж/моль. По длинам отрезков, отсекаемых этими прямыми на оси ординат, измерено значение предэкспонента Γ^0 в выражении (6), что позволило представить Γ в виде

$$\Gamma = 1.08 \cdot 10^{-3} \exp(3560/T)$$

Найденная зависимость дала возможность оценить характерные значения $\Gamma\theta$: $8 < \Gamma\theta < 35$.

На рис. 5 результаты опытов представлены в координатах $\lg \left(\frac{r_0^2}{8D_2} \frac{\Gamma\theta}{1 + \Gamma\theta} \right) - 10^3/T$. Поскольку $\Gamma\theta \gg 1$, в соответствии с выражением (4) зависимость должна представлять собой прямую, из наклона которой определяется энергия активации диффузии $E_D = 60 \pm 12$ кДж/моль. Таким образом, коэффициент диффузии $D_2 = 2.5 \cdot 10^{-5} \exp(-7150/T)$, $\text{м}^2/\text{s}$.

Аналогичные эксперименты проведены для системы АН – привитое капроновое

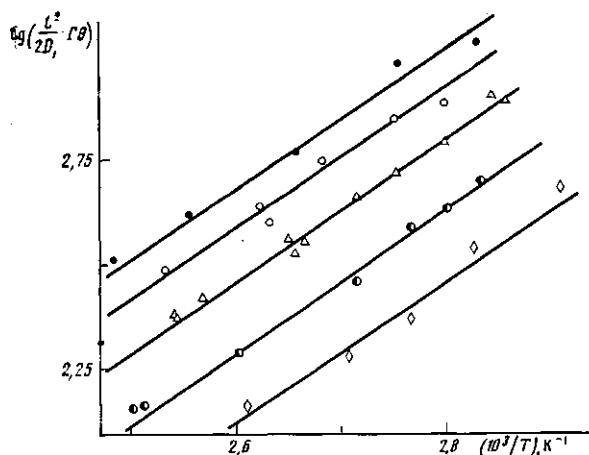


Рис. 4. Определение зависимости константы сорбционного равновесия Γ для системы АН – капроновое волокно от температуры. Прямые относятся к экспериментам с пятью жгутами волокна различной длины l

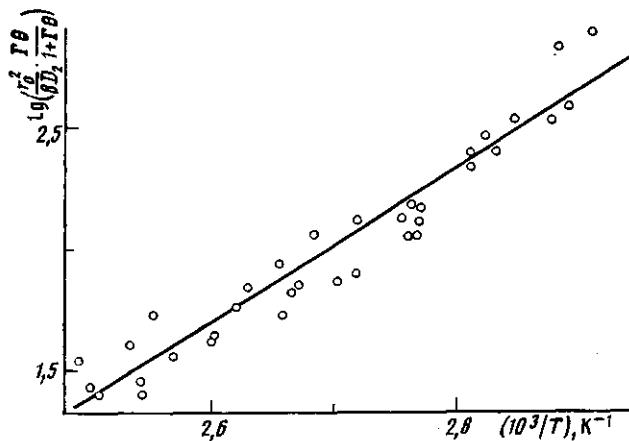


Рис. 5. Определение зависимости коэффициента диффузии D_2 АН в капроновом волокне от температуры

волокно при $\theta=0,860$ и температурах $90\text{--}105^\circ$. Измерения при более высокой температуре оказались невозможными из-за необратимого изменения свойств модифицированного волокна при нагревании. При температурах ниже 90° чувствительность экспериментальной установки оказалась недостаточной. Аналогичная обработка данных позволила для этой системы определить следующие значения: $Q=25\pm 5$ кДж/моль; $E_D=80\pm 25$ кДж/моль; $\Gamma=4 \cdot 10^{-3} \exp(3000/T)$; $D_2=8 \cdot 10^{-3} \exp(-9600/T) \text{ м}^2/\text{с}$.

Заметно уменьшение коэффициента D_2 и практическая неизменность константы Генри для привитого волокна по сравнению с исходным. Следует отметить, что для исследованных систем полученные значения сорбционно-диффузионных параметров практически совпадают с аналогичными характеристиками, измеренными гравиметрическим и хроматографическим способами [7].

Таким образом, разработанная методика позволяет с удовлетворительной точностью и достаточно быстро определять сорбционно-диффузионные параметры и их зависимость от температуры для систем газообразный мономер – волокно. Результаты, полученные для системы АН – капроновое волокно, могут быть использованы для оптимизации условий модификации текстильных материалов путем газофазной радиационной прививки. Совпадение результатов, полученных различными методами, позволяет в каждом конкретном случае выбирать наиболее удобный способ измерения.

ЛИТЕРАТУРА

- Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 108.
- Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.

3. Конструктивные свойства пластмасс/Под ред. Э. Бэра. М., 1967. С. 193.
4. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 232 с.
5. Власов А. В., Михайлов Н. В., Рафиков С. Р., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 139.
6. Гусаковская И. Г. // Завод лаб. 1967. Т. 33. № 5. С. 652.
7. Наганзон 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.
8. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 269.
9. Тунчикий Н. И., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физикохимической кинетики. М., 1972. 197 с.
10. Дёц Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М., 1971. С. 179.

Филиал института энергетических
проблем химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.X.1987

**DETERMINATION OF THE SORPTION-DIFFUSIONAL PROPERTIES
OF SYNTHETIC FIBERS BY THE MACROSCOPIC
KINETICS METHOD**

Yermolin A. N., Gerko V. I., Tarasenko V. A., Ponomarev A. N.

Summary

The mobile experimental technique permitting to study the temperature dependences of the sorption-diffusional characteristics of fiber materials has been worked out. The algebraic expressions relating the parameters of processes with experimentally determined integral characteristics of the time distribution function of the monomer flow from the measuring column were derived. With the aid of these expressions the coefficients of diffusion and the sorptional equilibrium constant of acrylonitrile in initial and modified capron fibers were measured.

УДК 541 (127+64):542.92

**МЕТОД КИНЕТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА ТОМСА**

Манжай В. Н., Савинов Г. Л., Несын Г. В., Малкин А. Я.

Предложено использовать эффект снижения гидродинамического сопротивления (оцениваемый по приращению объемного расхода полимерного раствора по сравнению с объемным расходом растворителя) как метод контроля кинетики полимеризации. По известной зависимости величины приращения расхода от концентрации рассчитывается изменение концентрации полимера во времени.

Эффект снижения гидродинамического сопротивления жидкостей в области больших чисел Рейнольдса Re с помощью малых добавок ВМС весьма чувствителен к содержанию полимера в растворе. В большом числе случаев зависимость относительного снижения гидродинамического сопротивления X (при $Re=\text{const}$) от концентрации полимера c выражается известным уравнением Вирка

$$\frac{1}{X} = \frac{[c]}{cX_\infty} + \frac{1}{X_\infty}, \quad (1)$$

где $[c]$ и X_∞ – константы, количественно характеризующие эффект Томса. При этом чем меньше $[c]$ (характеристическая концентрация), тем при меньших концентрациях полимера развивается эффект Томса.

Для ряда систем полимер – растворитель константы $[c]$ и X_∞ известны. Тогда, измеряя X , можно найти c . Этот подход представляется особенно обещающим для изучения начальных стадий полимеризации, когда концентрация образующегося полимера мала, а формула (1) позволяет определять значение c на уровне 10 м. д. ($10^{-3}\%$).

В настоящей работе предпринята попытка экспериментального доказательства возможности и целесообразности такого подхода для изучения начальных стадий полимеризации как одного из вариантов реокинетического метода.