

УДК 541.64:542.952

ГАЗОФАЗНАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКНАХ С НЕРАВНОМЕРНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИВИТОГО ПОЛИМЕРА

© 1993 г. В. В. Пилюгин, Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев

Филиал Института энергетических проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., Ногинский р-н, п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 29.04.92 г.

Измерены и сопоставлены значения коэффициентов диффузии, констант Генри, теплот сорбции, скоростей и теплот прививочной пострадиационной полимеризации метилметакрилата, акриловой кислоты, акрилонитрила, винилацетата, винилиденхлорида и стирола в ПП-волокна. Показано, что в условиях, когда скорость полимеризации сравнима со скоростью сорбции мономеров в исходное волокно и, следовательно, по существующим представлениям прививка должна была бы протекать равномерно по всему объему волокна, устанавливается режим неравномерной (поверхностной) прививки для метилметакрилата, акриловой кислоты, винилацетата и стирола.

В работах [1, 2] при исследовании особенностей кинетики радиационной прививочной полимеризации в полимерных матрицах было обнаружено, что в ряде случаев уже при относительно небольших в среднем по объему подложки степенях прививки процесс "запирается" в поверхностном слое, толщина которого определяется как условиями полимеризации, так и природой подложки и прививаемого мономера. Формирование привитой фазы в тонком поверхностном слое при относительно низкой скорости прививки было обнаружено нами впервые [2].

В настоящей работе явление неравномерной прививки из газовой фазы исследовано для более широкого ряда мономеров. Проведены измерения удельных теплот и скоростей сорбции и полимеризации, коэффициентов диффузии и констант Генри в процессах сорбции и прививочной полимеризации акрилонитрила (АН), акриловой кислоты (АК), метилметакрилата (ММА), винилиденхлорида (ВДХ), винилацетата (ВА) и стирола в ПП-волокна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили на калориметрической установке, схема которой и методика проведения экспериментов подробно описаны ранее [1, 2]. Определяли скорости сорбции $w_c(t)$ и постполимеризации $w_n(t)$, величину равновесной сорбции M_0 в исходное ПП-волокно, количество привитого полимера Π и количество мономера M_c , сорбированного в волокне во время прививки. Одновременно измеряли количество тепла Q_c и Q_n , выделяющиеся соответственно при сорбции и прививке, и находили теплоты сорбции $E_c = Q_c/M_0$ и прививки $E_{np} = Q_n/\Pi$. Значение M_c определяли

как количество мономера, которое десорбируется из волокна сразу после прерывания прививки, по соотношению $M_c = Q_d/E_c$, где Q_d – поглощение тепла, регистрируемое при десорбции.

В опытах использовали промышленные ПП-волокна 15 - 17 мкм. Волокно облучали на γ -установке ^{60}Co в вакууме при комнатной температуре и перед введением мономера выдерживали в течение 3 ч при температуре опыта. Время облучения 2 ч, мощность дозы 2.5 Гр/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как установлено в работе [2], при сорбции и прививочной полимеризации в ПП-волокна одной из важных характеристик является величина M_c – количество мономера, десорбируемое из волокна сразу после прекращения сорбции или прививки. Когда $M_c \approx M_0$ (M_0 – равновесная сорбция в исходное немодифицированное волокно), можно считать, что достигается равномерное распределение мономера по волокну, а при прививке – равномерное распределение привитой фазы. Если же $M_c < M_0$, прививка осуществляется в некотором поверхностном слое, толщину которого можно оценить из соотношения $\delta / r_0 \sim M_c / M_0$, где r_0 – радиус ПП-волокна.

В табл. 1 приведены значения M_c / M_0 , измеренные через 1 ч прививки в γ -облученные ПП-волокна при непрерывной подаче мономеров АН, ВА, MMA, АК, ВДХ и стирола при температуре ПП-волокна 10, 25 и 40°C. Как видно, прививка АК, MMA и стирола характеризуется значениями $M_c/M_0 < 1$ уже при 40°C. При прививке ВА и ВДХ M_c/M_0 становится < 1 при понижении температуры подложки. Самые низкие значения

$M_c/M_0 = 0.1$ получены при прививке MMA при 25°C.

Из приведенных данных следует, что при понижении температуры практически все мономеры полимеризуются в режиме неравномерной (поверхностной) прививки.

Часто используемым параметром, значение которого также позволяет различить равномерный или поверхностный характер прививки, является отношение измеряемых скоростей прививки и сорбции. Обычно полагают, что если $w_n/w_c < 1$, привитая фаза распределяется равномерно по образцу [3]. Определение соотношения w_n/w_c при прививке изучаемых нами мономеров показало, что в исследуемом интервале температур и доз предварительного облучения для всех мономеров $w_n/w_c \leq 1$, что должно свидетельствовать о выполнении условий равномерной прививки.

В случае прививки АН, ВА и ВДХ при 40°C, как видим, наблюдаемое соотношение $M_c/M_0 \approx 1$ (табл. 1) подтверждается соотношением $w_n/w_c < 1$. Однако при прививке MMA, АК и стирола при 40°C, ВА и ВДХ при 10 и 25°C имеют место одновременно взаимоисключающие соотношения $M_c/M_0 < 1$ и $w_n/w_c < 1$. Объяснение противоречия между наблюдаемой неравномерностью прививки ($M_c/M_0 < 1$) и выполнением условия равномерной прививки ($w_n/w_c < 1$) может состоять в том, что используемое значение w_c характеризует исходное волокно, в то время как в процессе прививки скорость сорбции, по-видимому, достаточно быстро уменьшается, например, из-за резкого понижения проницаемости привитых структур. Уменьшение проницаемости может быть вызвано как закупориванием наиболее доступных транспортных каналов, так и ухудшением растворимости мономеров в напряженных привитых структурах. Понижение проницаемости, вероятно, создает условия для самозапирания процесса прививки в некотором приповерхностном слое. При осуществлении прививки различных мономеров следует ожидать, что чем выше скорость прививки, тем вероятнее установление режима самозапирания.

В табл. 2 приведены значения измеренных скоростей прививки w_n исследуемых мономеров в γ -облученные ПП-волокна. Из сопоставления зна-

чений w_n для разных мономеров следует, что при постпрививке MMA и АК w_n действительно в 3 - 5 раз выше, чем при прививке АН, ВА и ВДХ. Однако при прививке стирола самозапирание наблюдается несмотря на относительно невысокую скорость прививки.

Для объяснения разных режимов прививки для групп мономеров АК, MMA, стирол, ВА - с одной стороны, и АН и ВДХ - с другой, можно было предположить наличие специфического взаимодействия указанных групп мономеров или соответствующих им привитых полимеров с матрицей ПП-волокон. С целью выяснения такого предположения были выполнены эксперименты по изучению сорбционно-диффузационных характеристик исследуемых мономеров при их сорбции в немодифицированные ПП-волокна.

Значения коэффициентов диффузии D , M_0 и констант Генри H , сорбированных в исходные ПП-волокна при 40°C MMA, АК, АН, ВА, ВДХ и стирола представлены в табл. 2. Как видно, по сорбционным свойствам мономеры действительно можно разделить на две группы: с высокой упругостью пара, высокими D и низкими значениями H - АН и ВДХ, и с низкой упругостью пара, заметно более низкими D и в 6 - 30 раз более высокими значениями H - MMA, АК и стирол. ВА занимает промежуточное положение.

Значения D для всех шести мономеров отличаются в 2 - 3 раза, а M_0 и соответственно H почти в 30 раз. Самый низкий коэффициент Генри имеют АН и ВДХ, самый высокий - стирол. Однако, несмотря на стольенную разницу значений H , их сопоставление с соответствующими упругостями пара показывает, что сорбция в ПП-волокнах всех исследованных мономеров может быть представлена как процесс заполнения свободного объема матрицы насыщенными парами.

Об этом же свидетельствуют измеренные значения теплот сорбции E_c , приведенные в табл. 3. Действительно, значения E_c практически совпадают с теплотами конденсации E_k соответствующих мономеров [4]. Это означает, что взаимодей-

Таблица 2. Сорбционно-диффузационные характеристики процесса сорбции мономеров в ПП-волокно и начальные скорости прививки.

($D = 1.8 \text{ кГр}; p/p_s = 0.5; T = 40^\circ\text{C}$)

Температура волокна, °C	Значения M_c/M_0					
	АН	ВА	ВДХ	Стирол	АК	MMA
10	-	-	0.2	-	-	-
25	-	0.4	0.8	-	-	0.10
40	0.95	1.0	0.9	0.6	0.3	0.15

Мономер	$D \times 10^{-10}, \text{ см}^2/\text{с}$	$M_0, \text{ мас. \%}$	H	$w_n, \text{ мас. \%}/\text{ч}$	$w_{уд}, \text{ ч}^{-1}$
АН	14	0.26	10.5	0.8	3
MMA	6.2	1.3	65	13	10
ВА	7.5	1.1	22	2.2	2
ВДХ	20	4.8	11	3.4	0.7
Стирол	3.6	1.2	320	4.8	3.3
АК	3.1	0.8	500	12	7.2

Таблица 3. Теплоты сорбции E_c и прививочной полимеризации E_{pp} и E_{pc} при сорбции и постполимеризации в γ -облученные ПП-волокна ($p/p_s = 0.1 - 0.8$; $T = 40^\circ\text{C}$)

Мономер	E_c	E_k [4]	E_{pp}	E_{pc}	E_{pk} [4]
	кДж/моль	кДж/моль			
АН	33	33	106	73	70 - 75
ММА	37	38	88	45	56
АК	-	46	125	78	70 - 75
ВА	34	33	105	73	84 - 100
ВДХ	34	30	88	54	60 - 75
Стирол	44	38	96	54	65 - 75

ствие с сорбирующей матрицей по крайней мере не выше, чем между молекулами адсорбата.

Измеренные при прививке в γ -облученные ПП-волокна теплоты прививочной полимеризации E_{pp} весьма велики и составляют 85 - 125 кДж/моль (табл. 3). В предположении, что $E_{pp} = E_c + E_{pc}$ были рассчитаны значения E_{pc} - теплоты полимеризации мономеров, сорбированных в ПП-волокна. Как видно, за исключением АН и АК полученные таким образом значения E_{pc} на 10 - 20 кДж/моль ниже справочных значений E_{pk} теплот полимеризации соответствующих мономеров в жидкой фазе [4]. При прививке АН E_{pc} и E_{pk} практически совпадают, а при прививке АК $E_{pc} > E_{pk}$.

Несовпадение измеренных значений E_{pc} и табличных значений E_{pk} в пределах 5 - 10 кДж/моль является, как видно, скорее привилом, чем исключением при прививке в ПП-волокна и характеризует, очевидно, различие в способе формирования привитой полимерной фазы в твердой матрице и в жидкости. Следует отметить, что и справочные значения E_{pk} , приводимые различными авторами, колеблются в пределах 5 - 15 кДж/моль, что, вероятно, связано с влиянием температуры, природы растворителя и других условий полимеризации в жидкости на эти величины. Наблюдаемое при прививке в ПП-волокна большинства исследованных мономеров соотношение $E_{pc} < E_{pk}$, возможно, обусловлено распределением привитого полимера по матрице в виде отдельных невзаимодействующих цепей [5]. Кроме того, следует отметить, что истинные значения E_{pc} , по-видимому, несколько ниже, чем приведенные в табл. 3, так как при определении последних использовали значения теплоты сорбции мономеров в исходную матрицу, в то время как при сорбции в привитую фазу E_c заметно возрастает [2].

Как видим, прямое измерение теплот сорбции и полимеризации сорбированных мономеров свидетельствует о практически ван-дер-ваальсовом взаимодействии между матрицей и прививаемыми мономерами и полимерами, и о микрогетеро-

генном распределении привитого полимера преимущественно в виде отдельных привитых полимерных молекул. С этой точки зрения характер поведения мономеров в прививочной полимеризации не должен заметно отличаться от их поведения в жидкофазном процессе.

Отсутствие специфичности во взаимодействии мономеров и привитых полимеров с ПП-матрицей позволяет предположить, что индивидуальные константы скорости роста полимерной цепи в прививочной полимеризации могут не отличаться существенно от соответствующих значений для жидкофазного процесса. Однако, как следует из данных табл. 2, соотношение измеренных удельных скоростей прививки $w_{ud} = w_n/M_c$ для разных мономеров существенно отличается от соотношения констант скоростей полимеризации в жидкой фазе [4]. Это означает, по-видимому, что при прививке значительно отличаются константы обрыва растущих цепей. Действительно, при прививке характер и способ обрыва в гораздо большей степени, чем в жидкофазном процессе, должны определяться гибкостью, подвижностью, укладкой растущей макромолекулы, а также скоростью роста, т.е. прямым перемещением активного конца.

При прививке по методу постэффекта, когда концентрация активных центров определяется их гибелю в процессе полимеризации [6], влияние характера обрыва цепи на распределение привитой фазы по образцу может оказаться определяющим. При достаточно быстром обрыве цепи привитая фаза представляет собой "мертвый" полимер, через который мономер продолжает подаваться к новым активным центрам в более глубоких областях образца. При достаточно медленной гибели активных центров фронт полимеризации может перемещаться к центру образца весьма медленно, полимерная фаза, оставаясь достаточно долго "живой", забирает на себя поток мономера, а накапливаемый привитой полимер приводит к существенному снижению проницаемости.

Полученные данные в совокупности позволяют представить следующую вероятную картину протекающих процессов: характер распределения привитых полимеров по ПП-волокну в радиационной постпрививочной полимеризации исследуемых мономеров в наибольшей степени определяется свойствами растущей полимерной цепи и ее активного конца; прививка АН и ВДХ характеризуется высокой константой обрыва, относительно низкой скоростью полимеризации и равномерным распределением привитого полимера; прививочные процессы ММА, АК и стирола имеют относительно низкие константы обрыва, достаточно высокие скорости полимеризации и поверхностный характер расположения привитой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пилюгин В.В., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 306.
2. Пилюгин В.В., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2349.
3. Круль Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 25. № 8. С. 607.
4. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
5. Агамалин М.М., Бабкин И.Ю., Бурухин С.Б., Евмененко Г.А. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 418.
6. Пищежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.

Gas-Phase Graft Polymerization in Polypropylene Fibers With Nonuniform Distribution of the Grafted Polymer.

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

*Branch of the Institute of Energetic Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow Oblast', 142432 Russia*

Abstract – Diffusion coefficients, Henry constants, sorption heats, rates and heats of graft postradiational polymerization are measured and compared for methyl methacrylate, acrylic acid, acrylonitrile, vinyl acetate, vinylidene chloride, and styrene in polypropylene fibers. It is shown that under the conditions, when the polymerization rate is comparable with the rate of sorption of monomers into the initial fiber and, consequently, according to the commonly accepted view, instead of grafting proceeding uniformly throughout the fiber, as expected, a nonuniform (surface) grafting regime occurs in the cases of methyl methacrylate, acrylic acid, vinyl acetate, and styrene.