

УДК 541(64 + 15).542.952

О ФОРМИРОВАНИИ ПРОФИЛЯ ПРИВИТОЙ ФАЗЫ ПРИ НЕРАВНОМЕРНОЙ ПОСТРАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 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.

Для описания процесса накопления привитого полимера в матрице в виде слоя с прямоугольным профилем предложена математическая модель, учитывающая наряду с особенностями прививочной полимеризации изменения диффузии и сорбции прививаемого мономера, связанные с уменьшением свободного объема матрицы при прививке и с последующей его релаксацией. На примере прививки метилметакрилата в γ -облученные ПП-волокна показано, что экспериментальные результаты хорошо согласуются с предложенной моделью.

При исследовании радиационной прививочной постполимеризации из газовой фазы было установлено, что для широкого ряда мономеров наблюдается установление режима неравномерной прививки, при котором полимеризация сосредотачивается в достаточно узком слое, расположенным вблизи поверхности образца [1 - 3]. Образование такого слоя объясняли значительными изменениями сорбционно-диффузионных характеристик среды в процессе прививки. Различия этих изменений при прививке разных мономеров относили преимущественно за счет существенно различающихся характера и скорости обрыва цепи при ее формировании в условиях твердой матрицы.

В последнее время появились сообщения о наблюдении практически прямоугольного профиля распределения привитой фазы по образцу при неравномерной прививочной полимеризации [4, 5]. В работе [5] в ходе прививки наблюдали также перемещение границы раздела от поверхности к центру образца. Формирование прямоугольного фронта и перемещение границы полимеризации вглубь образца представляется довольно неожиданным, а объяснение требует создания математической модели, учитывающей особенности процесса.

В предлагаемой работе предпринята попытка, используя комплекс полученных ранее характеристик [1 - 3], а также некоторые вновь полученные данные о пострадиационной прививочной полимеризации, создать математическую модель процесса, описывающую формирование прямоугольного профиля концентрации привитого полимера и провести сравнение ее решения с экспериментально измеренными величинами. В качестве модельной нами исследована пострадиационная газофазная прививочная полимеризация

метилметакрилата (ММА) в γ -облученные ПП-волокна. Исследованы зависимости скорости полимеризации, количества сорбированного мономера и концентрации радикалов от времени процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы сорбции и радиационной прививочной полимеризации MMA в γ -облученные ПП-волокна изучали методом кинетической калориметрии на установке, представляющей собой систему из двух идентичных изотермических калориметров. Схема установки и методика проведения экспериментов подробно описаны ранее [1, 2]. Измеряли скорости сорбции $w_c(t)$ и полимеризации $w_p(t)$, величину равновесной сорбции m_0 в исходное ПП-волокно, количество привитого полимера $P(t)$ и количество мономера $m_c(t)$, сорбированного волокном во время постполимеризации [2, 3].

Эксперименты по сорбции и прививке проводили при температуре ПП-волокна 40°C. Волокно облучали в вакуумированной калориметрической ампуле на γ -установке ^{60}Co при комнатной температуре до 20 кГр и перед напуском мономера выдерживали в течение 3 ч при температуре опыта. Упругость пара MMA – 4.5 кПа, время контакта облученного волокна с парами мономера от 20 до 300 мин.

В опытах использовали промышленные ПП-волокна диаметром 15 - 17 мкм.

Радикалы, стабилизированные в волокне после облучения и выдерживания в вакууме или в парах мономера, исследовали на ЭПР спектрометре ESR-200. Условия облучения и прививки те же, что и в калориметрических опытах. Спектры ЭПР регистрировали при 77 K.

Численные расчеты проводили на ЭВМ "ИСКРА-226".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих работах формирование привитой фазы в виде поверхностного слоя мы наблюдали не только по распределению окраски соответствующих срезов волокон [2], но и по резкому понижению количества мономера m_c , содержащегося в облученном волокне через 1 ч после начала прививки по сравнению с равновесной сорбцией m_0 , определяемой для исходного волокна [2, 3]. Получаемые в эксперименте значения m_c/m_0 позволяют сделать заключения о степени неравномерности прививки. Для объяснения наблюдаемой локализации прививки в тонком поверхностном слое высказано предположение о резком понижении коэффициента диффузии мономера в зоне полимеризации и образовании "запорного" слоя.

Для изучения эволюции этого слоя в процессе прививки исследована зависимость отношения m_c/m_0 от времени процесса при прививке MMA в γ -облученные ПП-волокна при 40° . Эта зависимость представлена на рис. 1 (кривая 1). Как видно, измеренная через 20 мин после напуска мономера величина m_c/m_0 составляет только 0.1 и далее растет со временем, оставаясь тем не менее даже через 3 ч существенно меньше единицы. Столь низкие значения m_c/m_0 и их рост по ходу процесса свидетельствуют, вероятно, о том, что происходит расширение зоны реакции от поверхности вглубь образца. Экстраполяция m_c/m_0 к моменту $t = 0$ дает величину около 0.04, что соответствует начальной глубине слоя полимеризации <0.3 мкм.

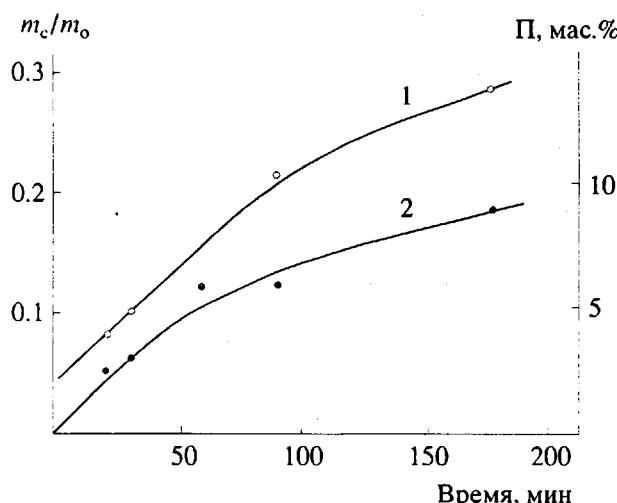


Рис. 1. Зависимость количества сорбированного MMA (1) и количества привитого ПММА (2) от времени постпрививки в γ -облученные ПП-волокна.

На рис. 1 (кривая 2) приведены также данные по накоплению привитого ПММА, соответствующие измеряемым значениям m_c/m_0 . Как видно, вначале скорость прививки достаточно быстро падает, а затем в течение длительного периода она меняется мало. Наблюдение маломеняющейся скорости прививки при постоянно увеличивающейся глубине слоя, в котором происходит сорбция, означает, по-видимому, что реакция протекает эффективно в некоторой, достаточно узкой зоне на границе между привитой и непривитой областями. Формирование такого фронта и перемещение его от поверхности вглубь волокна можно объяснить, если допустить, что в зоне полимеризации происходит достаточно быстрая гибель активных центров, так что после прохождения фронта позади него остается область с "мертвым" полимером, тогда как перед ним сохраняется исходная матрица со стабилизованными в ней радикалами.

На рис. 2 представлена измеренная нами зависимость концентрации радикалов в γ -облученных ПП-волокнах от времени выдерживания образцов при 40° в вакууме (кривая 1) и в парах MMA (кривая 2). Видно, что после повышения температуры от комнатной до 40° значительная часть радикалов (более 90%) быстро гибнет. Оставшиеся после отжига в вакууме в течение 3 ч при 40° радикалы относительно стабильны, время их жизни составляет более 10 ч. Однако после напуска паров MMA скорость гибели радикалов резко возрастает, так что через 1 ч в образце остается

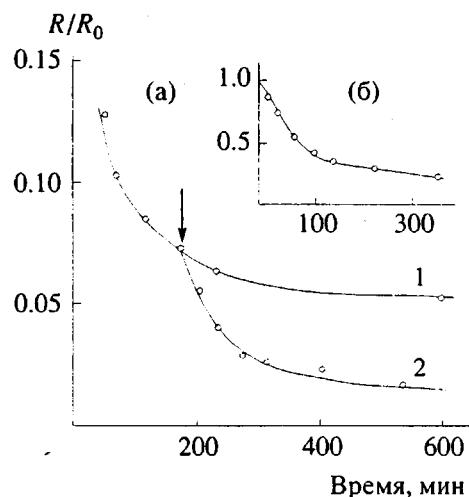


Рис. 2. Изменение концентрации радикалов в γ -облученных ПП-волокнах от времени выдерживания при 40° в вакууме (1) и в парах MMA (2) (а) и гибель в процессе постпрививки радикалов, стабилизованных после предварительного выдерживания образцов в течение 3 ч при 40° в вакууме (б). Стрелкой обозначен момент напуска MMA.

менее половины от сохранившихся после отжига радикалов.

Как видно, в исследуемой системе γ -облученные ПП-волокна + газообразный MMA прививочная полимеризация сопровождается быстрой гибелью радикалов. Увеличение скорости гибели радикалов в присутствии мономера может быть вызвано увеличением их подвижности за счет роста цепи. Можно допустить, что скорость гибели активных центров будет пропорциональна скорости роста цепи и, следовательно, пропорциональна концентрации мономера.

На основании полученных данных математическая модель процесса прививки с учетом гибели активных центров и изменения сорбционно-диффузионных параметров по мере накопления привитого полимера может быть представлена в виде системы уравнений

$$\frac{dC}{dt} = \operatorname{div}[DC_p \operatorname{grad}(C/C_p)] - k_p RC \quad (1)$$

$$\frac{dR}{dt} = -k_0 R^2 C \quad (2)$$

$$C(r, 0) = 0 \quad (3)$$

$$C(r_0, t) = C_p \quad (4)$$

$$R(r, 0) = R_0 \quad (5)$$

$$P = k_p \int_0^r RC dt \quad (6)$$

Уравнение (1) с начальными и граничными условиями (3) и (4) описывает диффузию мономера в облученное волокно и его полимеризацию; уравнение (2) с начальным условием (5) учитывает бимолекулярную гибель активных центров и зависимость скорости обрыва от концентрации мономера; уравнение (6) определяет концентрацию привитого полимера $P(r, t)$.

При решении этой системы использовали следующие допущения: 1) зависимость коэффициента диффузии D от доли привитого полимера $\alpha = P(r, t)/(P_0 + P(r, t))$ имеет экспоненциальный характер [6, 7]; $D(r, t) = D_0 \exp(-\beta\alpha(r, t))$, где D_0 – коэффициент диффузии в исходной матрице, β – постоянная, P_0 – концентрация исходного ПП; 2) равновесная концентрация мономера C_p аддитивно складывается из сорбции в исходную матрицу C_0 и в привитую фазу C_{np} , так что $C_p = C_0(1 - \alpha) + C_{np}\alpha$; 3) скорость бимолекулярной гибели активных центров определяется скоростью роста цепи и пропорциональна концентрации сорбированного мономера.

Для упрощения решения вводили безразмерные переменные $r' = r/r_0$ (r_0 – радиус волокна), $C' = C/C_0$, $R' = R/R_0$, $t' = t/\tau$ ($\tau = r_0^2/D_0$), а также обозначения $\tau_n = (k_p R_0)^{-1}$, $\tau_0 = (k_0 R_0 C_0)^{-1}$; $T_1 = \tau/\tau_n$, $T_2 = \tau/\tau_0$. Систему уравнений I решали методами численного интегрирования [8], подбирая параметры T_1 , T_2 и β , при которых соответствие расчетной кинетики накопления привитого поли-

мера, гибели радикалов и изменения количества сорбированного мономера с экспериментальными данными было наилучшим. При этом использовали полученные в работе [2] значения $C_{np}/C_0 = 7$, $D_0 = 5 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, $\tau = r_0^2/D_0 = 15 \text{ мин}$, и оценивали $T_1 < 1000$ (при измеренных концентрациях радикалов $R < 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и константе скорости роста $k_p = 400 \text{ л/моль с}$ [9]).

Как установлено, удовлетворительного соответствия между экспериментальными и расчетными зависимостями можно достичь лишь при $\beta > 10$, т.е. при очень резком падении коэффициента диффузии по мере накопления привитого полимера. При этом с течением времени действительно наблюдается формирование "ступенчатого" профиля привитого слоя и движение этого слоя к центру волокна. Однако рассчитанные на основании полученных значений D характеристические времена сорбции мономера в модифицированные волокна должны были бы возрасти не менее чем в 10 раз по сравнению с исходными волокнами, в то время как в реальных экспериментах, как установлено нами ранее [2], это возрастание не превышает двух раз. Как видим, модель, соответствующая системе уравнений I, требует для своего осуществления гораздо больших изменений диффузии, чем наблюдается в эксперименте.

Для устранения полученного противоречия необходимо предположить существование некоторого механизма, который включал бы, с одной стороны, резкое замедление транспорта мономера в зону прививки и, с другой – к восстановлению транспортных свойств системы после прекращения полимеризации.

Действительно, накопление привитого полимера должно приводить к созданию напряженных неравновесных структур, деформирующих исходную матрицу. Возникающие напряжения релаксируют с течением времени, что и приводит в конечном счете к увеличению размеров образца в процессе прививки. Однако если скорость релаксации недостаточно велика, можно ожидать значительного уменьшения проницаемости как в результате падения коэффициента диффузии из-за закупоривания транспортных каналов, так и вследствие уменьшения растворимости мономера в напряженных областях матрицы.

В процессе прививки должно происходить локальное увеличение плотности полимера сверхравновесной, что, вероятно, можно рассматривать как уменьшение в этих областях свободного объема полимера. Релаксацию полимера можно тогда рассматривать как процесс восстановления свободного объема до равновесного значения. Можно, видимо, представить релаксацию полимерного образца как диффузию дырок с наружной поверхности, где их концентрация всегда равна равновесной, во внутренние области об-

разца. Этот процесс можно описать коэффициентом диффузии дырок D_d , и если он окажется достаточно мал, привитая область будет обеднена дырками, однако через некоторое время по окончании прививки равновесная концентрация дырок по образцу будет восстановлена.

Для описания зависимости D мономера от доли свободного объема f в полимере можно использовать выражение [10],

$$D = D_0 \exp(\gamma(1/f_0 - 1/f))$$

где f_0 – равновесная доля свободного объема. Если вместо доли свободного объема ввести концентрацию дырок $s \sim f$, то

$$D = D_0 \exp(\kappa(1/s_0 - 1/s))$$

Конкретный вид зависимости C_p от возникающих при прививке напряжений неизвестен. В простейшем случае можно предположить, что величина равновесной сорбции мономера в напряженном образце пропорциональна доле свободного объема, или $C_p = C_0 s / s_0$. Скорость гибели свободного объема при прививке, очевидно, должна быть пропорциональна скорости полимеризации. Пренебрегая более слабыми изменениями D и C_p в результате модификации матрицы и используя введенные при описании системы уравнений I обозначения, а также вводя дополнительно $s' = s/s_0$, $\tau_d = r_0^2/D_d$, $\tau_r = (\beta K_p R_0 C_0 / s_0)^{-1}$, $T_3 = \tau_d/\tau_r$, $T_4 = \tau_r/\tau_r$, получим в безразмерных переменных (отбросив в обозначениях штрихи) следующую систему уравнений, описывающих прививочную полимеризацию и учитывающую в отличие от модели I гибель свободного объема в зоне прививки (уравнение (8)):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \operatorname{div}[DC_p \operatorname{grad}(C/C_p)] - T_1 RC & (7) \\ \frac{\partial s}{\partial t} &= T_3 \operatorname{div}grads - T_4 RC & (8) \\ \frac{\partial R}{\partial t} &= -T_2 RC \\ C(r, 0) &= 0 \quad s(r, 0) = 1 \quad R(r, 0) = 1 \\ C(1, t) &= 1 \quad s(1, t) = 1 \end{aligned} \right\} \quad \text{II}$$

На рис. 3 приведены рассчитанные методами численного интегрирования системы уравнений II профили концентрации привитого полимера при значениях параметров $T_1 = 500$, $T_2 = 200$, $T_3 = 1$, $T_4 = 500$, $C_0 = 1$ мас. %, $\tau = 15$ мин. Параметры T_1 , T_2 , T_3 и T_4 выбраны в соответствии с условиями реального эксперимента. Из рис. 3 видно, что при решении системы II получается выраженный ступенчатый профиль привитого полимера, приближающийся к прямоугольному, движение фронта полимеризации к центру волокна происходит в этом случае довольно медленно, так что при $t = 1$ ч ($r' = 4$) толщина привитого слоя около 2 мкм, что хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными результатами [2].

Рассчитанные интегральные по образцу значения $\Pi(t)$, $R(t)$ и $m_c(t)$ приведены в табл. 1. Сравнивая соответствующие значения, полученные

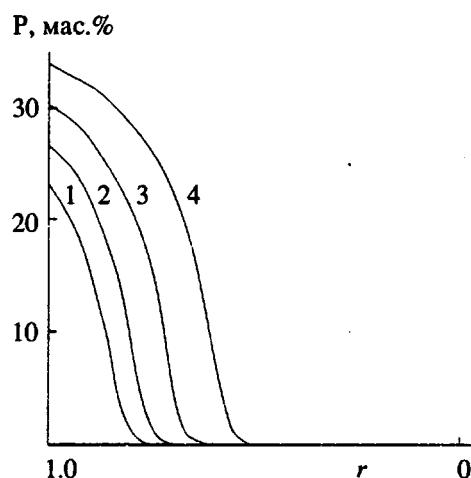


Рис. 3. Изменение рассчитанного по модели II профиля распределения привитого ПММА в течение постпрививки. Безразмерное время составляет 1.0 (1); 2.0 (2); 4.0 (3) и 8.0 (4). Значения используемых параметров даны в тексте.

для этой модели, с экспериментальными, следует отметить, что при скоростях накопления полимера, несколько превышающих экспериментальную (рис. 1, кривая 2), расчет по модели II дает значения m_c/m_0 и R/R_0 , практически совпадающие с экспериментальными (рис. 1, кривая 1 и рис. 2б). Учитывая, что модели II соответствует выраженный ступенчатый профиль распределения привитого полимера, медленное движение его вглубь образца и хорошее соответствие расчета с экспериментом, можно считать эту модель более близкой к процессам, происходящим при прививочной полимеризации MMA в γ -облученные ПП-волокна.

На основании модели II различия в распределении привитых полимеров, наблюдавшиеся нами в работе [3], могут быть объяснены как существенно отличающимися константами скорости роста цепи, которые должны приводить к заметным изменениям скорости гибели радикалов, так и различным влиянием привитых полимеров на релак-

Таблица 1. Зависимость от времени количества привитого полимера Π , количества радикалов и сорбированного мономера, рассчитанные с использованием модели II

Время, мин	Π , мас. %	R/R_0	m_c/m_0
6	2.0	0.81	0.08
15	3.6	0.73	0.11
30	5.5	0.66	0.15
45	8.3	0.60	0.17
60	9.5	0.56	0.20
90	–	0.49	0.23

сационные параметры системы, т.е. на закупоривание транспортных каналов и их восстановление после прививки.

Авторы признательны В.И. Иржаку за участие в обсуждении результатов работы.

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. Пилюгин В.В., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 1. С. 30.
4. Стырикович Н.М., Кечекьян А.С., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 249.
5. Рогальская Е.А., Прутченко С.Г., Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 495.
6. Натанзон Л.И., Новожилова В.А., Голубев В.Н., Герко В.И., Тарасенко В.А., Пономарев А.Н., Чеплин Б.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 251.
7. Бабкин И.Ю., Гордеев Ю.М., Китаев К.Н., Ковалев Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1742.
8. Саульев В.К. Интегрирование уравнений параболического типа методом сеток. М., 1960.
9. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
10. Peterlin A., McCrackin F.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. N. 6. P. 1003.

On the Formation of the Profile of the Grafted Phase in the Course of Nonuniform Radiation-Induced Graft Polymerization

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 – A mathematical model that takes into account the peculiarities of graft polymerization and changes in the process of diffusion and sorption of a grafted monomer, due to a decrease in the free volume and subsequent relaxation of the matrix, has been proposed to describe the process of accumulation in a matrix of grafted polymer in the form of a layer with a rectangular profile. The experimental results for the grafting of methyl methacrylate into γ -irradiated PP-fibers agree well with the proposed model.