

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 6

УДК 678.742:678.01:54

ХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

*P. V. Джагацпаниян, Б. М. Королев, И. А. Романский,
В. И. Зеткин*

Реакция хлорирования полиэтилена (ПЭ) давно привлекает внимание исследователей как один из наиболее простых способов его модификации. Введение хлора в полимерную молекулу изменяет химическую природу и структуру ПЭ. В результате продукт приобретает ценные технические свойства: эластичность, озоностойкость, огнестойкость, лучшую окрашиваемость и т. д. [1, 2].

Однако получение хлорированного ПЭ осложняется очень плохой растворимостью ПЭ, особенно ПЭ низкого давления, в органических растворителях. Поэтому на практике используют некоторые специфические приемы хлорирования: хлорирование в виде суспензии в среде растворителей, воды или при отсутствии жидкостей в токе сухих газов [2, 3]. Наибольший интерес представляет способ хлорирования порошкообразного ПЭ в токе сухого хлора под действием γ -излучения [4—6]. Сочетание радиационного способа инициирования с псевдоожижением полимера представляется наиболее оправданным, так как в этом случае создаются оптимальные условия как для массо- и теплообмена, так и для равномерного инициирования процесса по реакционному объему и зерну полимера.

Цель этой работы — изучение некоторых кинетических закономерностей радиационного хлорирования ПЭ низкого давления в твердой фазе.

Экспериментальная часть

Объектом исследования был выбран промышленный порошкообразный полиэтилен низкого давления с молекулярным весом $8 \cdot 10^4$, т. пл. $\approx 123^\circ$ и степенью кристалличности $\sim 67\%$. Молекулярный вес полимера определяли вискозиметрически в декалине при 135° . Степень кристалличности исходных полимеров определяли рентгенографически и по плотности.

Технический хлор подвергали дополнительной осушке и очистке. Для этого хлор из баллона через осушители с H_2SO_4 и $CaCl_2$ перемораживали в маленькие баллончики. Затем остатки легколетучих продуктов удаляли многократной дегазацией при температуре плавления хлора и последующей переконденсацией при -60 — -55° . Содержание кислорода в очищенном хлоре не определяли.

Радиационное хлорирование ПЭ проводили в вакуумной циркуляционной установке. Навеску 0,1 г сухого полимера помещали в реакционный сосуд, снабженный рукояткой и карманом для термопары. Реакционный сосуд закрепляли в определенном месте рабочей камеры радиационной установки при помощи штатива. Перед каждым опытом циркуляционную установку откачивали до остаточного давления $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Затем систему быстро заполняли хлором до рабочего давления, после чего включали циркуляционный насос.

С момента напуска хлора отсчитывали время «темновой» реакции. Продолжительность «темнового» хлорирования составляла во всех случаях 10 мин. В конце «темнового» хлорирования вводили источник излучения (Co^{60}) на определенное время. Дозиметрию осуществляли ферросульфатным дозиметром. После окончания опыта хлор

быстро удаляли перемораживанием в ловушку, охлаждаемую жидким азотом, и откачкой вакуумным насосом.

Благодаря большому объему рабочей системы (5 л), содержание HCl в системе не превышало 0,5%. Хлорированный полимер дегазировали в вакуумном сушильном шкафу и далее анализировали на содержание хлора методом Шёнигера.

Результаты и их обсуждение

Опыт показывает, что при контакте хлора с полимером в темноте и без облучения происходит хлорирование полимера. В темновом хлорировании ясно наблюдаются две стадии — быстрая и медленная (рис. 1). Первая, быстрая стадия темнового хлорирования, заканчивается менее чем за 10 мин. и, по-видимому, связана с хлорированием поверхностных слоев

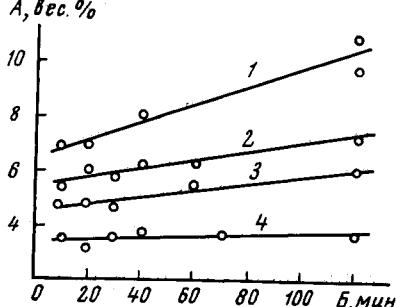


Рис. 1. Темновое хлорирование порошкообразного ПЭ низкого давления при 20° и различных давлениях хлора (мм рт. ст.):

1 — 500; 2 — 350; 3 — 200; 4 — 100. А — Среднее содержание хлора в полимере; Б — продолжительность контакта хлора с полимером

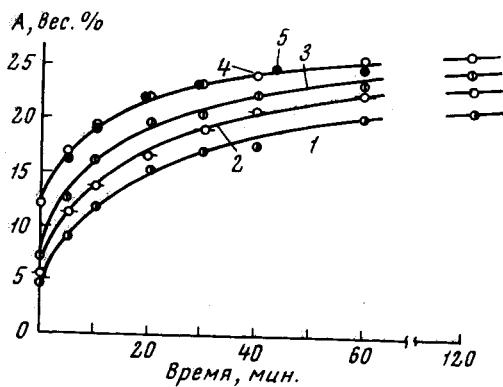


Рис. 2. Кинетические кривые радиационного хлорирования ПЭ при мощности дозы 6,7 рад/сек и различных давлениях хлора (мм рт. ст.):
1 — 200; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 760; 5 — хлорирование смеси полиэтилена с NaCl (весовое соотношение полимера и NaCl 1 : 10). А — Среднее содержание хлора в полимере

частиц полимера, причем на этой стадии за 5—10 мин. в полимер входит основная часть хлора при темновом хлорировании в течение 2 час. Средняя скорость хлорирования на начальной стадии прямо пропорциональна давлению хлора.

Наиболее вероятной причиной темнового хлорирования, по-видимому, является инициирование реакций непосредственно в момент адсорбции хлора за счет выделяющегося при этом тепла. Кроме того, в окисленном в какой-то степени поверхностном слое полимера могут находиться неустойчивые перекисные соединения и радикалы, способные также инициировать реакцию хлорирования.

Действие излучения значительно ускоряет реакцию хлорирования. При одновременном действии хлора и излучения на полимер без предварительного темнового хлорирования полимер часто спекается. Чтобы исключить спекание образца, перед каждым опытом полимер подвергали десятиминутному темновому хлорированию; благодаря этому последующее радиационное хлорирование протекает практически в изотермических условиях. Некоторые кинетические кривые радиационного хлорирования приведены на рис. 2. Для устранения возможных тепловых и внешнедиффузионных эффектов в ходе радиационной реакции в отдельной серии опытов, проведенных при давлении хлора 760 мм рт. ст. и мощности дозы 6,7 рад/сек, использовали смесь полимера с мелкораздробленной поваренной солью (весовое соотношение полимера к NaCl 1 : 10). NaCl улучшает условия теплоотвода и уменьшает объемную концентрацию полимера. Как видно из рис. 2, кривые хлорирования полимера с NaCl (кривая 4) и без NaCl

(кривая 5) практически совпадают. Кроме того, предварительно было показано, что скорость реакции не зависит от скорости подачи хлора при расходах выше 0,1 л/мин. На практике в системе газ циркулировал со скоростью более 0,5 л/мин. Можно считать, что в наших условиях процесс изотермичен и не лимитируется внешней диффузией газа.

Кинетику радиационного хлорирования ПЭ изучали в диапазоне мощностей доз 1—15 рад/сек и давлений хлора 200—760 мм рт. ст. в основном при комнатной температуре.

Относительно характера реакции можно утверждать, что реакция хлорирования ПЭ в твердой фазе цепная и, по-видимому, радикальная, так как радиационно-химический выход довольно высок ($G \approx 10^4 \div 10^5$ атомов Cl / 100 эв), и реакция очень чувствительна к примеси кислорода в хлоре.

Проведенное нами рентгенографическое исследование образцов хлорированного ПЭ показало, что на первой стадии процесса хлорирования хлорируются главным образом аморфные участки полимера, а не весь полимер. Некоторые результаты исследования показаны на рис. 3. Величина $\mu I_{(110)}$ прямо пропорциональна степени кристалличности [7] и представляет собой интенсивность пика (110) при отсутствии ослабления интенсивности излучения за счет взаимодействия излучения с веществом (μ — линейный коэффициент ослабления излучения для образца; $I_{(110)}$ — интенсивность дифракционного пика 110). Как видно из рис. 3, на начальной стадии хлорирования до содержания хлора $\sim 15\text{--}20\%$ сохраняется неизменной исходная кристалличность полимеров (горизонтальные участки кривых 1—3), т. е. на этой стадии хлорируется аморфная фаза полимеров, причем при общем содержании хлора в полимерах около 20% на мономерное звено ПЭ и полипропилена (ПП) в аморфной фазе приходится в среднем около 0,5 атома хлора. При увеличении содержания хлора в данных полимерах выше 15—20% начинает хлорироваться и разрушаться кристаллическая фаза. О разрушении исходных кристаллических форм в ПЭ в результате хлорирования и сульфохлорирования также свидетельствуют данные электронномикроскопического исследования [8]. По рентгеновским данным в процессе радиационного хлорирования и сульфохлорирования происходит эффективное разрушение кристаллической фазы: например, при введении 40% хлора в полимеры с исходной кристалличностью $\sim 65\%$ кристалличность уменьшается до 30—40%.

Нами была предпринята попытка обработки кинетических результатов хлорирования ПЭ. При этом мы предполагаем, что реакция хлорирования аморфной фазы ПЭ в наших условиях протекает в кинетической области на основании следующих данных. Экспериментально было показано, что скорость процесса хлорирования пропорциональна корню квадратному из мощности поглощенной дозы и давлению хлора при малых степенях превращения. Наблюдаемая энергия активации на начальной стадии процесса оказалась равной ~ 5 ккал/моль. Зависимость скорости реакции от мощности дозы облучения свидетельствует о квадратичном обрыве цепей, что характерно для кинетического режима реакции.

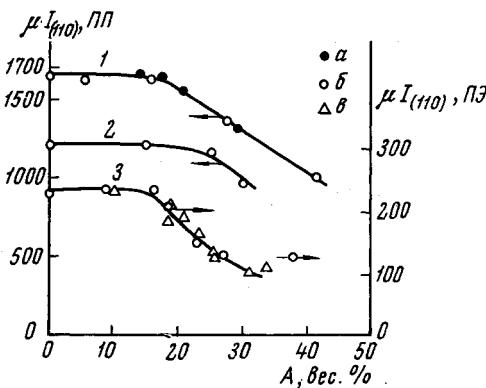


Рис. 3. Зависимость интенсивности дифракционного пика (110) от содержания хлора в полимерах:

1 — ПП с исходной кристалличностью $\sim 65\%$;
2 — ПП с исходной кристалличностью $\sim 45\%$;
3 — ПЭ низкого давления с исходной кристалличностью $\sim 67\%$;
а — радиационное хлорирование в кипящем слое; б — радиационное хлорирование сусpenзии полимера в воде; в — радиационное сульфохлорирование в воде.
A — Содержание хлора в полимере

По нашему мнению, энергия активации также характерна для кинетического режима реакции. Действительно, для гетерогенного процесса наблюдаемая энергия активации равна $E - \Delta H_p$, где E — энергия активации диффузии или реакции; ΔH_p — энталпия растворения газа в полимере. По литературным данным, например [9], энергия активации диффузии газов в полимерах $\sim 10-15$ ккал/моль, а ΔH_p близка к нулю для неполярных полимеров. Энергия активации реакции хлорирования составляет ~ 6 ккал/моль. Поэтому в случае диффузионного процесса ожидается наблюдаемая энергия активации $\sim 10-15$ ккал/моль.

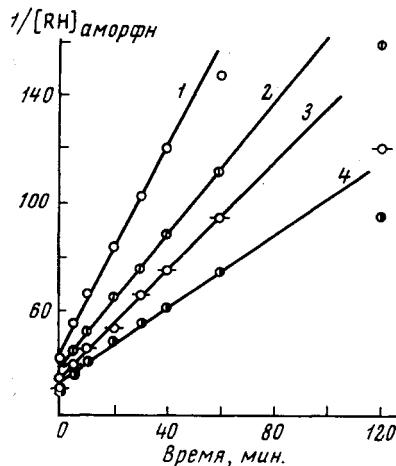


Рис. 4. Изменение обратной концентрации аморфной фазы полимера в ходе хлорирования при 20° и различных давлениях хлора (мм рт. ст.):

1 — 760; 2 — 500; 3 — 350; 4 — 200.
Время, мин. — продолжительность облучения, мощность дозы 6,7 рад/сек

кинетической области. В общем случае скорость радиационного процесса хлорирования w зависит от мощности дозы облучения, давления хлора и концентрации полимера:

$$w = k' I^{n_1} (p/p_0)^{n_2} [RH]^{n_3},$$

где k' — наблюдаемая константа скорости; I — мощность поглощенной дозы; $[RH]$ — текущая концентрация полимера; n_1 , n_2 и n_3 — соответственно порядки реакции по мощности дозы, давлению хлора и концентрации полимера; p/p_0 — давление хлора в атм.

Поскольку атомы хлора в аморфной фазе при малых степенях превращения распределены редко, то в качестве химической единицы исходного и хлорированного полимера были взяты мономерные звенья ПЭ и поливинилхлорида. Скорость реакции определяли как

$$w = -d[RH]/dt,$$

где $[RH] = [RH]_0 - [Cl]$, $[RH]$ — концентрация нехлорированных звеньев полимера, моль/г; $[RH]_0$ — исходная концентрация полимера, равная 28^{-1} моль/г; $[Cl]$ — концентрация химически связанных хлора в аморфной фазе полимера в g-атомах Cl/g аморфной фазы.

Концентрация связанных хлора равна концентрации хлорированных (т. е. поливинилхлоридных) звеньев в полимере. При расчете концентрации связанных хлора полагали, что при малых степенях превращения весь хлор находится в аморфной фазе:

$$[Cl] = 2c/(100 - c)(100 - \alpha)M_{Cl},$$

где c — среднее содержание хлора в полимере, вес.%; α — степень кристалличности; M_{Cl} — атомный вес хлора.

Обсчет экспериментальных данных показал, что при малых степенях превращения кинетические кривые удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения реакции второго порядка: $[RH]^{-1} \sim t$ (рис. 4). Наклоны прямых дают некоторые эффективные константы k_{12} , зависящие от давления хлора и мощности дозы облучения $k_{12} = k' I^{n_1} (p / p_0)^{n_2}$.

Если осуществлять хлорирование при постоянном давлении и переменной мощности дозы облучения или постоянной мощности дозы и различном

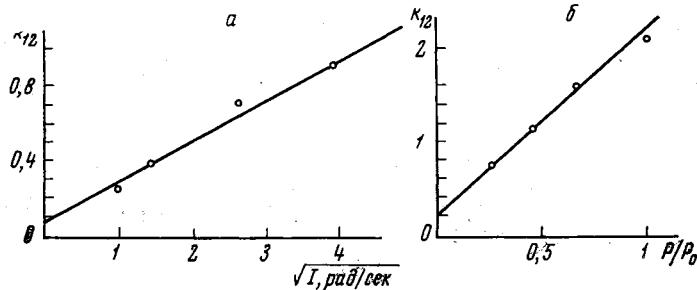


Рис. 5. Зависимость константы k_{12} :

a — от мощности дозы облучения, $p = 200$ мм рт. ст. и 20° ; *b* — от давления хлора при мощности дозы $6,7$ рад/сек и 20°

давлении хлора, то можно определить зависимость константы k_{12} от мощности дозы и давления и, следовательно, константу k' .

Константа k_{12} прямо пропорциональна \sqrt{I} и (p / p_0) , т. е. $n_1 = 0,5$ и $n_2 = 1$ (рис. 5, *a* и *б*). Отсюда эмпирическое уравнение скорости реакции будет следующим:

$$w = k' I^{0.5} (p / p_0) [RH]^2.$$

Константа k' , определенная по графикам рис. 5, *a* и *б*, имеет значение:

$$k' = 0,013 \pm 0,001 \text{ г/моль·атм·сек}^{0.5} \cdot \text{рад}^{0.5}.$$

Ранее отмечалась зависимость скорости процесса от температуры. Так, при 20 и 40° (давление 200 мм рт. ст. и мощность дозы $6,7$ рад/сек) k_{12} равны $1,2$ и $2,1$ г/моль·мин соответственно. Это отвечает наблюдаемой энергии активации ~ 5 ккал/моль.

Следует отметить, что в k' должна входить сомножителем константа растворимости хлора в полимере K_p :

$$k' = k K_p = k^0 K_p^0 \exp \left[-\frac{E - \Delta H_p}{RT} \right],$$

где $E - \Delta H_p = E_{\text{наб}}$. На этой стадии исследования нам не удалось определить константу растворимости K_p и теплоту растворения хлора в полимере, поэтому мы не имеем возможности рассчитать константу реакции k и энергию активации реакции хлорирования E .

В заключение следует заметить, что принятая нами обработка экспериментальных данных имеет смысл лишь при протекании реакции в кинетической области, когда в реакции принимает участие весь объем аморфной фазы.

Выводы

1. В результате изучения реакции радиационного хлорирования полиэтилена низкого давления в твердой фазе показано, что в объеме полимера развивается цепная реакция с $G \approx 10^5$ атомов Cl / 100 эв.

2. Сделана попытка обработки экспериментальных данных, исходя из предположения о протекании реакции хлорирования аморфной фазы полиэтилена в кинетической области.

Поступила в редакцию
9 XI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Canterino, G. R. Kahle, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 20, 1962.
2. A. Renfrew, P. Morgan, *Polythene*, Interscience, New York—London, 1957, ch. 14.
3. Б. А. Кренцель, Д. Е. Ильина, С. А. Адылов, *Пласт. массы*, 1963, № 6, 3.
4. L. Wuckel, L. Sawtschenko, A. Seidel, *Symposium on radiation chemistry*, Tihany, Hungary, 1962.
5. L. Wuckel, L. Sawtschenko, A. Seidel, *Z. Chem.*, **2**, 371, 1962.
6. Р. В. Д жагацпаян, Л. М. Якименко, А. И. Гершено维奇, В. И. Зеткин, Авт. свид. СССР, 150625, 1961; Бюлл. изобретений, 1963, № 20, 93.
7. Р. В. Д жагацпаян, В. А. Соколов, Л. Г. Хроменков, Б. М. Королев, Высокомолек. соед., **8**, 193, 1966.
8. Л. Г. Хроменков, Р. В. Д жагацпаян, В. А. Соколов, Б. М. Королев, В. И. Зеткин, Высокомолек. соед., **7**, 1776, 1965.
9. B. Takeada, B. Yamaguti, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc.*, **65**, 1897, 1959.

CHLORINATION OF POLYETHYLENE IN SOLID STATE AT γ -IRRADIATION

R. V. Dzhagatspanyan, B. M. Korolev, I. A. Romanskii, V. I. Zetkin

Summary

Chlorination of low pressure polyethylene in solid state caused by Co^{60} γ -irradiation has been carried out. It has been attempted kinetic treatment of the reaction coming from the assumption of the kinetic region of the reaction in amorphous phase of the polymer.