

УДК 541(15+64)

РАДИАЦИОННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

P. B. Джагацпаниян, Б. М. Королев

В последние годы мы проводили изучение хлорирования полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) в виде порошков под действием γ -излучения [1–9]. В работах [6, 7] мы попытались описать скорость радиационного хлорирования полимеров в твердой фазе формально уравнением вида

$$-\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} = rI^{n_1}p^{n_2}[\text{RH}]^{n_3}, \quad (1)$$

где I , p и $[\text{RH}]$ — мощность дозы, давление хлора и концентрация полимера; n_1 , n_2 и n_3 — порядки реакции по мощности дозы, давлению хлора и концентрации полимера соответственно; r — константа скорости реакции.

Такая обработка экспериментального материала диктовалась стремлением получить простое кинетическое уравнение, пригодное для количеств-

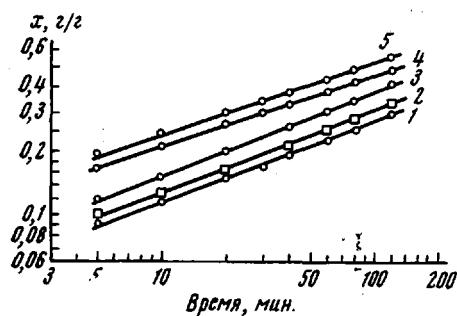


Рис. 1. Зависимость концентрации хлора в полипропилене (x) от времени облучения в билогарифмических координатах

Мощность дозы, рад/сек: 1 — 1,8; 2 — 4,2; 3 — 8,3; 4 — 15,2; 5 — 31; давление хлора 600 мм/20°

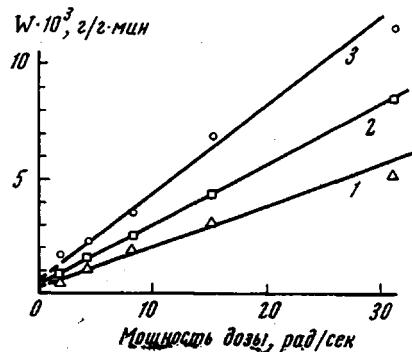


Рис. 2. Зависимость скорости хлорирования полипропилена от мощности дозы облучения при различных степенях хлорирования, г/г: 1 — 0,3; 2 — 0,25; 3 — 0,2; давление хлора 600 мм/20°

венных расчетов. Подобная обработка правомочна при кинетическом режиме процесса и весьма искусственна при протекании процесса в диффузионной области. Нам удалось определить зависимость скорости процесса от мощности дозы, давления хлора и температуры, оперируя эффективными константами $r_{12} = rI^{n_1}p^{n_2}$. В случае ПЭ $n_1 = 0,5$, $n_2 = 1$, $n_3 = 2$ и эффективная энергия активации $E_{\text{эфф}} \approx 12$ ккал/моль. Для ПП $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ и $E_{\text{эфф}} \approx 9$ ккал/моль. Такие же закономерности наблюдаются при определении зависимости скорости хлорирования от мощности дозы, давления газа и температуры независимо от конкретного механизма хлорирования полимеров.

Определение скорости хлорирования упрощается, если воспользоваться следующей обработкой экспериментальных данных. Кинетические кривые изменения концентрации хлора в полимере от времени τ хорошо спрямляются в билогарифмических координатах (рис. 1). Следовательно,

$$x = x_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m, \quad (2)$$

где x — концентрация хлора в полимере, в граммах хлора на грамм исходного полимера: $x = g / (1 - g)$ (g — весовая доля химически связанного хлора в полимере); τ — время облучения, мин.; τ_0 — время, принятое за начало спрямления кинетических данных в билогарифмических координатах; x_0 — концентрация хлора при τ_0 ; m — наклон прямых. В наших опытах минимальное фиксируемое время составляло 5 мин. При всех временах ≥ 5 мин. зависимость x от τ в билогарифмическом масштабе линейна.

Скорость хлорирования равна производной x по τ

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{x_0 m}{\tau_0} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{m-1} \quad (3)$$

Учитывая, что $\tau / \tau_0 = (x / x_0)^{1/m}$, имеем

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{x_0 m}{\tau_0} \left(\frac{x}{x_0} \right)^{m-1/m} = A / x^{1-m/m}, \quad (3a)$$

$$\text{где } A = \frac{mx_0^{1/m}}{\tau_0}.$$

Величины x_0 и m различны для каждой кинетической кривой, т. е. в общем случае зависят от I и p . m практически не зависит от мощности дозы и температуры; x_0 растет с увеличением I и p . Например, для ПП $x_0 = (0,03 + 0,17p) \text{ г/г}$ при $I = 15,2 \text{ рад/сек}$ ($p, \text{ атм}$) и $x_0 = (0,08 + 3,5 \cdot 10^{-3}I) \text{ г/г}$ при $p = 0,79 \text{ атм}$ ($I, \text{ рад/сек}$).

В уравнении скорости отношение x_0 / τ_0 имеет смысл средней скорости хлорирования при времени $\tau = \tau_0$.

С помощью уравнения (3a) можно рассчитать скорость процесса при любой степени хлорирования x . Определение зависимости скорости хлорирования от p и I показало, что наблюдаются те же зависимости (рис. 2 и 3), которые были определены в работах [6, 7].

Оценим область протекания процесса, исходя из диффузионной и кинетической моделей процесса.

Диффузионный режим. Возьмем крайний случай, когда скорость реакции велика и хлорирование идет только в поверхностном слое частицы полимера. В таком случае размер частицы можно считать полу бесконечным, и накопление хлора в полимере подчиняется параболическому закону:

$$x = 2c_0 S_{\text{уд}} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}, \quad (4)$$

где c_0 — концентрация растворенного хлора на поверхности полимера; $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность; D — коэффициент диффузии. При значениях параметров $c_0 = (0,0043 - 0,043) \text{ моль/л} = (0,3 - 3) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$; $S_{\text{уд}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}$, $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $\tau = 1$ часу концентрация хлора в полимере составит $x = 0,05 - 0,5 \text{ г/г}$.

В наших опытах концентрация хлора в полимере находится в этом пределе значений x .

Кинетический режим. Вероятной схемой цепного процесса хлорирования может быть следующая



При лимитирующей стадии (I) и обрыве по стадии (III) выражение для скорости реакции хлорирования W будет иметь вид

$$W = k_1 c \sqrt{\frac{W_i}{k_0}} \quad (5)$$

Для k_1 примем значение $10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, вычисленное на основе данных по фотохлорированию этана [10] с поправкой на конденсированную фазу [11] при энергии активации $\sim 6 \text{ ккал/моль}$ [12].

Скорость инициирования при $G = 3 \text{ радикал}/100 \text{ эв}$ и $I = 10 \text{ рад/сек}$ — $W_i \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$. Концентрация растворенного хлора в полимере $c = 10^{-2} \text{ моль/л}$. Для константы скорости обрыва полимерных радикалов в твердой фазе при комнатной температуре примем значение $10^{-2} \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ [13].

При этих значениях параметров уравнения скорости реакции скорость хлорирования будет составлять около $100 \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$. На опыте максимальная скорость хлорирования в начале процесса составляла $\sim 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$.

Таким образом, ориентировочный расчет показывает, что наблюдаемая скорость хлорирования близка по величине к скорости диффузии и много меньше расчетной скорости собственно химической реакции. Отсюда можно заключить, что хлорирование полимеров в твердой фазе в наших условиях протекает в диффузионном режиме.

Можно также оценить режим протекания процесса, пользуясь выводами работы [14], при следующих исходных данных, близких к действительности: начальная концентрация полимерных радикалов $[R]_0 = 10^{-4} \text{ моль/л}$, $c_0 = 10^{-2} \text{ моль/л}$, $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, $k_1 = 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ и $l = 10^{-4} \text{ см}$ (l — средняя толщина стенок пор при $S_{уд} = 2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и $d = 1 \text{ г/см}^3$).

$$\beta = \frac{[R]_0}{c_0} \approx 10^{-2} \ll 1; \quad a = \frac{k_1 c_0 l^2}{D} \approx 10^5 \gg 1;$$

$$\frac{k_1 [R]_0 l^2}{D} \approx 10^3 \gg 1; \quad a\beta \approx 10^3 \gg 1$$

Согласно работе [14], имеем дело с квазидиффузионным режимом, если $\beta < 0,1$, или с «мембранным» режимом, если $a\beta > 100$, когда процесс лимитируется просачиванием газа через слой образца, в котором реакция уже произошла. Наиболее вероятен мембранный режим, так как $a\beta \gg 1$ и $a \gg 1$.

Наличие мембранного режима предполагает конечную глубину проникновения хлора в полимер, что означает наличие хлорированного поверхностного слоя и нехлорированных глубоких слоев полимера. Через хлорированный слой, как через мембрану, хлор просачивается к внутренней границе слоя, где реагирует с полимером. При большой скорости реакции возможно появление границы раздела между хлорированным и нехлорированным полимером.

Следует отметить, что кристаллические области полимеров практически непроницаемы для газов, и газы растворяются только в аморфных областях, как показано в работах [15, 16].

Естественно, что при хлорировании кристаллического полимера хлорируются прежде всего аморфные области и поверхность кристаллических областей (кристаллитов), что наблюдается на опыте [3]. В силу этого возникает неравномерное распределение атомов хлора в частице хлорированного полимера. Таким образом, при наличии мембранного режима неоднородность хлорирования может усугубиться неравномерностью хлорирования аморфной фазы.

Экспериментальные данные показывают, что при больших степенях хлорирования $x > 0,25 \text{ г/г}$ хлорируются и кристаллические области, в частности дробятся крупные сферолитные образования, что облегчает их дальнейшее хлорирование. В результате степень кристалличности уменьшается до 30—20% при исходной степени кристалличности около 65%.

Вернемся к анализу экспериментальных кинетических зависимостей (уравнения (2) и (3)).

Концентрация хлора в полимере $x \sim \tau^m$, где $m = 0,5—0,23$. При постоянном I m практически зависит только от давления хлора как $m = 0,5—0,24 \text{ р}$. Следовательно, при $p \rightarrow 0$ $m \rightarrow 0,5$, а при $p \rightarrow 1$ $m \rightarrow 0,26$.

При малых давлениях хлора кинетика хлорирования подчиняется параболическому закону, что характерно для начальной стадии процесса нестационарной диффузии и для случая роста однородного слоя (например, окисление металлов [17, 18]), т. е. когда глубина проникновения реакции имеет малую величину. При увеличении давления скорость накопления хлора приближается к кубической зависимости: $x \sim \tau^{1/3}$. Если имеет место образование слоя хлорированного полимера, то уменьшение m означает замедление роста толщины слоя. Одна из причин этого, по-видимому, в том, что наряду с увеличением толщины слоя хлорированного полимера в результате реакции на границе раздела происходит хлорирование полимера и внутри слоя, так как радикалы образуются непрерывно во всем объеме полимера. В результате количество поглощенного хлора уже не является пропорциональным толщине слоя, ибо хлор поглощается внутри слоя без существенного увеличения его толщины.

В общем случае, если исходить из того, что кинетика накопления хлора описывается параболическим законом $x \sim \tau^{0,5}$ (уравнение (4)), то ослабление зависимости x от τ на опыте можно объяснить рядом других причин. Рассмотрим, как меняются параметры уравнения (4) с увеличением степени хлорирования. Концентрация хлора на поверхности возрастает, так как растворимость газов в хлорированных полимерах выше, чем в исходных. Коэффициент диффузии, зависящий прежде всего от подвижности сегментов цепей полимерных молекул, наоборот, сильно уменьшается по мере хлорирования полимера, так как введение хлора в цепь увеличивает жесткость молекул. Для примера приведем значения констант растворимости (S) и коэффициентов диффузии (D) для CO_2 в натуральном и гидрохлорированном каучуках с содержанием хлора 28,4% при 20° [19].

Полимер	натуральный каучук	гидрохлорированный каучук
$D \cdot 10^8, \text{ см}^2/\text{сек}$	132	0,15
$S \cdot 10^2, \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см}$ рт. ст.	0,78	1,9

Не исключается также возможность уменьшения поверхности частиц полимера в результате хлорирования, так как при хлорировании увеличивается объем полимера и сокращается объем пор.

Из других особенностей хлорирования полимеров в твердой фазе следует отметить зависимость скорости хлорирования от мощности дозы облучения. Наблюдаемые порядки процесса по мощности дозы составляют величину 0,5—1. Поскольку, как это показано выше, хлорирование полиме-

ров в твердой фазе протекает в диффузионном режиме, получается, что скорость диффузионного процесса растет с увеличением мощности дозы.

По-видимому, причина этого явления связана с массопередачей. Известно, что в процессах абсорбции газов жидкостью, сопровождающейся химической реакцией, происходит увеличение скорости абсорбции.

Для процесса абсорбции с реакцией первого порядка по газу коэффициент ускорения абсорбции (χ) имеет аналитическое выражение [20]:

$$\chi = \frac{sb}{thb}, \quad (6)$$

где s — толщина жидкостной пленки, $b = \sqrt{\frac{k}{D}}$, th — гиперболический

тангенс, k — константа скорости реакции первого порядка.

Воспользуемся выражением (6) для объяснения явления, происходящего при взаимодействии газа с полимером. Будем считать, что при хлорировании полимера образуется слой хлорированного полимера, на внутренней границе которого концентрация хлора равна нулю. Под s будем подразумевать полутолщину образца ($l/2$). Реакция протекает, главным образом, на границе слоя и частично внутри слоя. Выражение для скоро-

сти реакции (5) запишем в виде $w = kc$, где $k = k_1 \sqrt{\frac{w_n}{k_0}}$.

При этих допущениях проанализируем выражение (6). При $sb \rightarrow 0$, т. е. при малой скорости реакции, коэффициент ускорения абсорбции стремится к единице. Практически уже при $sb = 0,1$ $\chi = 1$ с точностью до 0,2 %. С ростом скорости реакции увеличивается произведение sb , при этом практически при $sb > 5$ $\chi \approx sb$.

Оценим величину $b = \sqrt{\frac{k}{D}} \left(k = k_1 \sqrt{\frac{w_n}{k_0}} \right)$ взяв ранее принятые зна-
чения для констант: $k_1 = 10^7$, $w_n = 10^{-8}$ и $k_0 = 10^{-2}$ л/моль·сек.

Константа k составляет величину порядка 10^4 сек $^{-1}$; тогда

$$b = \sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{10^4}{10^{-8}}} = 10^6 \text{ см}^{-1}$$

Обратную величину b можно взять в качестве меры глубины зоны ре-
акции [21]

$$\frac{1}{b} = L = \sqrt{\frac{D}{k}}, \quad (7)$$

которая представляет собой расстояние, на котором концентрация газа падает в e раз по сравнению с концентрацией на поверхности. Подставляя (7) в (6), получаем

$$\chi = \frac{s}{th \frac{s}{L}} \quad (8)$$

Поскольку в выражении (7) $k = k_1[R^\cdot] = k_1 \sqrt{\frac{k_n I}{k_0}}$ (при квадра-

тичном обрыве по стадии (III)), то

$$L = \sqrt{\frac{D}{k_1}} \cdot \sqrt[4]{\frac{k_0}{k_{ii} I}} \quad (7a)$$

Из выражений (7), (7a) и (8) видно, что с увеличением скорости реакции растет скорость всего процесса, но при этом уменьшается глубина проникновения реакции. На скорость реакции можно избирательно влиять путем изменения интенсивности облучения. В случае реакции первого порядка изменение концентрации газа (давления) не влияет на соотношение скоростей диффузии и реакции. Именно такой случай нами обсуждался. Однако для цепных процессов принципиально возможны порядки реакции по газу больше и меньше единицы.

По Зельдовичу [21] глубина проникновения реакции n -порядка по газу равна (с точностью до безразмерного множителя порядка единицы):

$$L \approx \sqrt{\frac{D}{k^n C_0^{n-1}}}, \quad (9)$$

где k^n — константа скорости реакции n -порядка по газу, C_0 — концентрация растворенного хлора в поверхностном слое полимера.

Для реакций порядка $1 > n > 0$ изменение концентрации газа влияет на L . Принципиально важно, что при $n > 1$ концентрация газа остается конечной на сколь угодно большом расстоянии от поверхности и лишь асимптотически приближается к нулю. Однако при $n < 1$ концентрация газа обращается в нуль при конечном расстоянии от поверхности. При хлорировании в жидкой фазе происходит непрерывное обновление поверхности, однако для реакции с $n < 1$ можно ожидать преждевременного появления полихлоридов. В твердой фазе поверхность не обновляется, и подобный диффузионный режим процесса приводит к образованию слоя хлорированного полимера с резкой границей. Таким образом, анализ экспериментальных и литературных данных позволяет представить следующую картину процесса хлорирования полимеров в твердой фазе под действием γ -излучения. При контакте хлора с полимером происходит хлорирование поверхностных слоев и аморфных областей полимера. Инициирование темновой реакции осуществляется, по-видимому, радикалами, которые образуются в полимере при окислении его воздухом в процессе хранения. Темновая реакция на поверхности может протекать в кинетической области. При облучении создается повышенная концентрация радикалов. Скорость реакции увеличивается, и процесс хлорирования глубоких слоев полимера переходит в диффузионный режим.

В начале процесса хлорируются в основном аморфные области. В дальнейшем хлорируются кристаллические области, в результате чего кристалличность полимера уменьшается до 20—30% при исходной кристалличности $\sim 65\%$. Преимущественное хлорирование аморфных областей, по-видимому, является главной причиной неоднородности хлорирования полимеров. Наибольшая равномерность хлорирования должна наблюдаться при хлорировании в кинетическом режиме как аморфных, так и кристаллических областей. На практике хлорирование в твердой фазе обычно ограничено диффузией газа в полимере. В силу этого и специфики твердофазного процесса (наличие постоянной необновляемой поверхности) возникает неравномерность хлорирования частиц полимера по глубине. Распространение реакции в глубину полимера определяется в общем случае соотношением скорости диффузии газа и скорости химической реакции. При большой скорости реакции хлорирование может проходить в основном в поверхностных слоях полимера, что приведет к усилению неравномерности хлорирования.

Направление изменений условий процесса для улучшения равномерности хлорирования полимеров можно видеть из выражения для глубины проникновения реакции:

$$L = \sqrt{\frac{D}{k}},$$

где $k = k_1[R] = k_1 \sqrt{\frac{k_n I}{k_0}}$ или $k = k_1 \frac{k_n I}{k_0'}$ при линейном обрыве цепей.

Для протекания реакции в кинетической области или в области, близкой к ней, необходимо, чтобы $L \gg l$ (l — диффузионный размер тела), т. е. нужно иметь порошок полимера с большой удельной поверхностью. Проделание процесса при низких мощностях доз способствует увеличению глубины проникновения реакции и, следовательно, улучшает равномерность хлорирования. В диффузионном режиме увеличение мощности дозы ускоряет процесс абсорбции хлора и, следовательно, весь процесс хлорирования, однако при этом увеличение скорости абсорбции хлора сопровождается уменьшением глубины проникновения реакции и равномерность хлорирования ухудшается.

Влияние температуры на L определяется суммой энергий активаций диффузионной (E_d) и химических (E_1 и E_0) стадий процесса: $E = \frac{1}{2} E_d - \frac{1}{2} E_1 + \frac{1}{4} F$. При $E_d \approx 14$, $E_1 \approx 6$, $E_0 \approx 28$ ккал/моль, $E \approx 11$ кал/моль. Видно, что с ростом температуры глубина проникновения реакции увеличивается, так как скорость диффузии растет быстрее скорости реакции.

Выводы

1. Неравномерность хлорирования полимеров в твердой фазе может быть обусловлена не только преимущественным хлорированием аморфных областей, но и диффузионным характером процесса.

2. Рассмотрены условия, влияющие на равномерность хлорирования полимеров в твердой фазе под действием ионизирующего излучения.

Поступила в редакцию
4 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Г. Хроменков, Р. В. Джагацпаниян, В. А. Соколов, Б. М. Королев, В. И. Зеткин, Высокомолек. соед., 7, 1776, 1965.
- Р. В. Джагацпаниян, Б. М. Королев, В. А. Соколов, В. И. Зеткин, Высокомолек. соед., 8, 1103, 1966.
- Р. В. Джагацпаниян, В. А. Соколов, Л. Г. Хроменков, Б. М. Королев, Высокомолек. соед., 8, 193, 1966.
- Р. В. Джагацпаниян, С. Б. Барденштейн, В. И. Колбасов, Б. М. Королев, Высокомолек. соед., 8, 125, 1966.
- Р. В. Джагацпаниян, В. И. Колбасов, С. Б. Барденштейн, Б. М. Королев, И. А. Романский, В. И. Зеткин, Высокомолек. соед., 7, 1959, 1965.
- Р. В. Джагацпаниян, Б. М. Королев, В. И. Зеткин, М. Т. Филиппов, Высокомолек. соед., 8, 1745, 1966.
- Р. В. Джагацпаниян, Б. М. Королев, И. А. Романский, В. И. Зеткин, Высокомолек. соед., А9, 1195, 1967.
- Л. Г. Хроменков, Р. В. Джагацпаниян, Б. М. Королев, Высокомолек. соед., Б9, 260, 1967.
- Р. В. Джагацпаниян, Л. Г. Хроменков, Б. М. Королев, Коллоидн. ж., 29, 489, 1967.
- G. Chiltz, P. Goldfinger, G. Huubrechts, G. Martens, G. Verbke, Chem. Rev., 63, 355, 1963.
- С. Бенсон, Основы химической кинетики, изд-во «Мир», 1964, стр. 432.

12. E. W. Steacie, *Atomic and free radical reactions*, N.Y., 1946.
13. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 194.
14. Я. С. Лебедев, *Кинетика и катализ*, 6, 522, 1965.
15. A. S. Michaels, H. J. Bixler, *J. Polymer Sci.*, 50, 393, 1961.
16. A. S. Michaels, H. J. Bixler, *J. Polymer Sci.*, 50, 413, 1961.
17. Окисление металлов, под ред. Ж. Бенара, т. I, изд-во «Металлургия», 1968.
18. К. Хауффе, *Реакции в твердых телах и на их поверхности*, ч. II, Изд-во иностр. лит., 1963.
19. Н. Yasuda, *J. Polymer Sci.*, 57, 907, 1962.
20. Т. Хоблер, *Массопередача и абсорбция*, изд-во «Химия», 1964, стр. 338.
21. Д. А. Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*, изд-во «Наука», 1967, стр. 91.

RADIATION CHLORINATION OF POLYMERS

R. V. Dzhagatspanyan, B. M. Korolev

S u m m a r y

Analysis of the results on diffusion kinetics of radiation chlorination of powdered polyethylene and polypropylene shows that inhomogeneity of the chlorination mainly resulted from chlorination of the amorphous regions and may be increased due to diffusion character of the process.
