

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1974

УДК 541(64+15):547.222

## РАДИАЦИОННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ В $\text{CCl}_4$

*Б. М. Королев, В. И. Косоротов, А. Н. Кириллов,  
А. В. Егунов, А. В. Чертогорский, Р. В. Джагацпанян*

Изучен процесс радиационного хлорирования полиэтилена в растворе  $\text{CCl}_4$  при различных мощностях доз  $\gamma$ -радиации, удельных расходах газа и объемах хлорируемого раствора. Определены оптимальные условия проведения процесса: мощность дозы  $\gamma$ -радиации = 0,5 рад/сек, распределение расхода газа по диаметру радиационного реактора с учетом изменения дозы радиации. Представлен математический аппарат процесса хлорирования полиэтилена в растворе, удовлетворительно описывающий эксперимент.

Модификация полиэтилена (ПЭ) с помощью реакции хлорирования представляет большой практический интерес [1–5]. В зависимости от содержания хлора в полимере можно получать пластики, эластомеры и смолы. Это позволяет значительно расширить области применения ПЭ. Введение хлора в ПЭ придает ему ряд ценных свойств: повышенную озоностойкость, маслостойкость и огнестойкость. Кроме того, открывается возможность дальнейшей модификации полимера за счет сравнительно подвижных атомов хлора.

Наиболее ценен эластомерный хлорированный ПЭ. Его можно совмещать с рядом каучуков и полимеров, а также вулканизовать.

ПЭ обычно хлорируют в растворе под действием радикальных инициаторов, ионизирующего излучения и фотохимически. Наиболее слабо изучен радиационный процесс [6–8]. В то же время радиационное инициирование обладает определенными преимуществами по сравнению с другими видами инициирования: ввиду высокой проникающей способности  $\gamma$ -излучения достигается сравнительно хорошая равномерность инициирования процесса по реакционному объему; при радиационном инициировании полимер не загрязняется продуктами распада инициатора.

Настоящая статья посвящена исследованию макрокинетики реакции хлорирования ПЭ в растворе  $\text{CCl}_4$  под действием  $\gamma$ -излучения.

### Экспериментальная часть

Использовали 2,5%-ные растворы ПЭ высокого давления марки П-2020Т в  $\text{CCl}_4$  марки ч.д.а., технический хлор, а также аргон марки ч. для продувки растворов от воздуха и реакционных газов.

Инициирование реакции осуществляли  $\gamma$ -излучением Со-60 на установке К-60 000 при мощностях доз от 0,016 до 3,5 рад/сек. В работе использовали стеклянные реакторы барботажного типа с внутренним диаметром 40 и 60 мм и с фильтрами Шотта таких же размеров.

Раствор полимера готовили в отдельной колбе при 75–80° в атмосфере аргона. Перед опытом раствор заливали в реактор и термостатировали при 70°. В этот момент раствор продували аргоном и устанавливали необходимый расход хлора, используя обводную линию. Облучение проводили в темноте, реактор дополнительном затемняли светонепроницаемым материалом. Пробы отбирали через каждые 5 мин. облучения в камере установки через специальный пробоотборник. На время отбора проб источники излучения выводили.

Содержание хлора в полимере определяли методом Шенигера, причем концентрацию хлора  $x$  выражали в граммах хлора на грамм исходного полимера:  $x = c/(1-0,973)$ , где  $c$  — весовая доля хлора в полимере, а коэффициент 0,973 учитывает убыль водорода при хлорировании.

### Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные показывают, что в исследованном интервале мощностей доз  $I$  и расхода хлора концентрация химически связанного хлора в хлорированном ПЭ растет пропорционально времени облучения, т. е. хлорирование идет с постоянной скоростью  $v$ . Скорость хлорирования резко снижается лишь при содержании хлора в полимере  $\sim 46$  вес. %, когда наблюдается высаживание полимера из раствора (расход хлора  $250 \text{ см}^3/\text{мин}$ ; объем раствора  $195 \text{ см}^3$ ; диаметр сосуда и фильтра  $4 \text{ см}$ ) (рис. 1).

Скорость термического хлорирования составляла величину  $\sim 0,002 \text{ г}/\text{г}\cdot\text{мин}$  при  $70^\circ$ . Максимальная скорость радиационного хлорирования не превышала  $0,040 \text{ г}/\text{г}\cdot\text{мин}$ . При малых расходах хлора и мощностях доз вклад

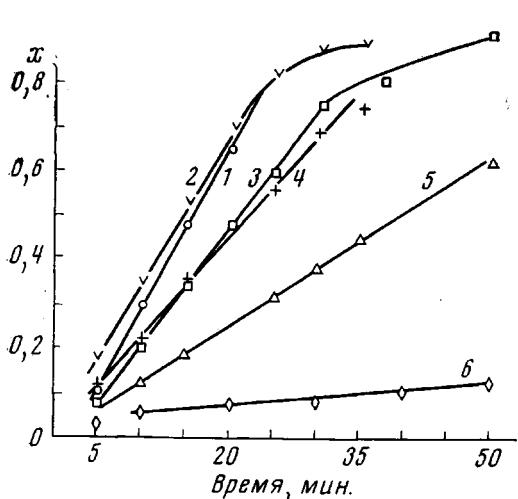


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика хлорирования ПЭ в растворе в  $\text{CCl}_4$  при  $I=1,8$  (1);  $0,79$  (2);  $0,19$  (3);  $0,04$  (4) и  $0,016 \text{ рад}/\text{сек}$  (5); 6 — темновое хлорирование

Рис. 3. Кинетика хлорирования ПЭ в диффузионном режиме при  $I=1,8$  (1);  $0,79$  (2);  $0,4$  (3);  $0,19$  (4);  $0,09$  (5);  $0,045$  (6) и  $0,016 \text{ рад}/\text{сек}$  (7)

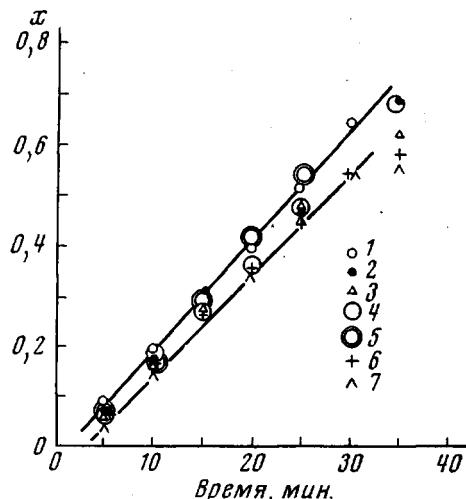


Рис. 3

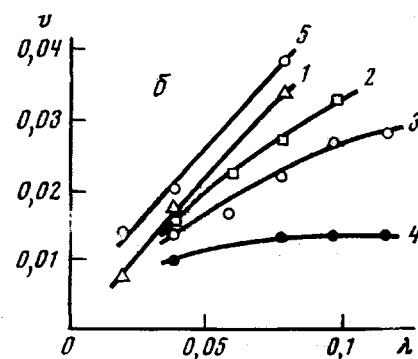
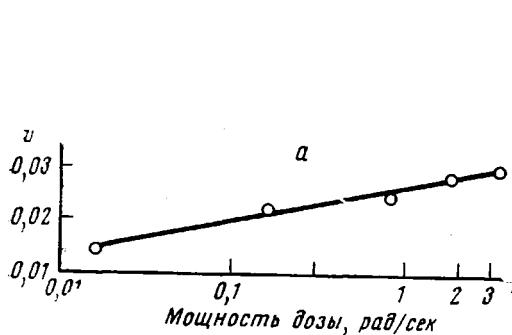


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости хлорирования ПЭ от  $I$  (а) и от  $\lambda$  (б) при  $I=1,8$  (1);  $0,79$  (2);  $0,19$  (3);  $0,016$  (4) и  $2,7 \text{ рад}/\text{сек}$  (5) (б)

скорости термического хлорирования в общую скорость может быть значительным, что следует учитывать.

В большинстве опытов скорость хлорирования слабо зависит от  $I$ . Например, при скорости подачи хлора 200 мл/мин (объем раствора 195 мл, диаметр сосуда 4 см):

$$v = 0,014 \left( \frac{I}{0,016} \right)^{0,19}, \text{ г/г·мин} \quad (\text{рис. 2, а})$$

Слабая зависимость  $v$  от  $I$  свидетельствует о протекании реакции в промежуточной области, когда скорости реакции и диффузии соизмеримы. Кроме того, скорость хлорирования сильно зависит от удельной подачи хлора  $\lambda$  (г·хлора/мин·г·полимера) (рис. 2, б), и меняя  $\lambda$  и  $I$ , можно перевести процесс из диффузионной области в кинетическую и наоборот. Примечательно, что как в диффузионной области, так и в кинетической для каждого опыта наблюдается линейная зависимость концентрации химически связанных хлора в хлорированном полимере от времени вплоть до концентрации хлора в полимере  $\sim 0,7$  г/г. Это соответствует хлорированию  $\sim 56\%$  метиленовых групп, считая, что в  $\text{CH}_2$ -группах может замещаться на хлор только один атом водорода.

В диффузионном режиме  $v$  не зависит от  $I$  (рис. 3).

Процесс хлорирования полимеров в растворителе является в общем случае процессом абсорбции хлора, осложненным химической реакцией и десорбцией хлористого водорода. В упрощенном виде можно рассматривать абсорбцию хлора и химическую реакцию.

Анализ литературных данных и цепного механизма хлорирования углеводородов показывает, что аналитические выражения для скорости хлорирования могут быть весьма различными, что обусловлено лимитирующей стадией, характером обрыва и инициирования [9–12]. При хлорировании, судя по данным газофазного хлорирования [13, 14], константы скоростей реакций развития цепи различаются менее, чем в 10 раз. В связи с этим изменение концентраций реагентов в пределах порядка величины может изменить лимитирующую стадию и, следовательно, порядок скорости реакции по реагентам.

Для облегчения последующих математических операций будем считать, что скорость радиационного хлорирования полимеров описывается уравнением нулевого порядка по газу  $v=kI^{0,5}[\text{RH}]$ , как в случае радиационного хлорирования высших парафиновых углеводородов [10].

Тогда процесс хлорирования полимеров в растворителе можно описать следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial [\text{A}]}{\partial t} = \frac{\partial^2 [\text{A}]}{\partial x^2} - kI^{0,5}[\text{B}] \quad (1)$$

при граничных условиях:

$$t=0 \quad x \geq 0 \quad \text{A}=\text{A}_{\text{ж}} \quad (2a)$$

$$t>0 \quad x=0 \quad \text{A}=\text{A}_{\text{п}} \quad (2b)$$

$$t<0 \quad x \rightarrow \infty \quad d\text{A}/dx \rightarrow 0, \quad (2c)$$

где  $[\text{A}]$  и  $[\text{B}]$  – концентрации хлора и групп  $\text{CH}_2$ , моль/л;  $x$  – координата одномерной диффузии;  $t$  – время;  $k$  – константа скорости; п, ж – индексы, относящиеся к поверхности раздела фаз и к основной массе жидкости соответственно.

Уравнение (1) при граничных условиях (2) и  $[\text{B}]=\text{const}$  имеет известное решение на основании пенетрационной модели массопередачи [15]

$$w = \beta \left( \text{A}_{\text{п}} - \text{A}_{\text{ж}} + \frac{8}{3\pi} \frac{3kI^{0,5}[\text{B}]}{\beta^2} D_A \right), \quad (3)$$

где  $w$  — скорость хемосорбционного процесса;  $\beta$  — коэффициент массопередачи по жидкой фазе;  $D_A$  — коэффициент диффузии хлора.

Уравнение (3) предсказывает сглаженную зависимость скорости процесса от мощности дозы излучения, что подтверждается экспериментально. Как видно из рис. 2, а, зависимость скорости хлорирования ПЭ от мощности дозы можно описать соотношением  $v \sim I^{0.19}$  при  $I = 0,016 - 2,7$  рад/сек. В пределе при протекании процесса в кинетической области возможна зависимость  $v \sim I^{0.5}$ .

При сравнительно высокой скорости химической реакции, когда концентрация групп СН<sub>2</sub> по длине координаты диффузии переменна, скорость абсорбции хлора перестает зависеть от  $I$  [16]. Данный эффект действительно наблюдается и в процессе хлорирования ПЭ (рис. 3). Область значений  $I$ , для которых  $v \neq f(I)$ , определяется параметром  $M = [A]D_A/[B]D_B$ .

Чем выше величина  $M$ , тем при меньших мощностях доз устанавливается чисто диффузионный режим. Наличие последнего необходимо в промышленных условиях для того, чтобы избежать проскока хлора.

При хлорировании парафиновых углеводородов (С<sub>14</sub>H<sub>30</sub>—C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>) скорость процесса не зависит от мощности дозы, начиная с 3—5 рад/сек [6]. Значение параметра  $M$  при этом равно ~0,1. В рассматриваемом случае  $D_A \gg D_B$  и параметр  $M$  имеет значение ~10 и больше. В связи с этим область чисто диффузионного режима наступает при значительно меньших мощностях доз излучения (рис. 3). Начиная со значений мощности дозы 0,05 рад/сек, скорость процесса перестает зависеть от  $I$ .

Это обстоятельство позволяет оценить эффективность работы промышленных реакторов. Известно, что в радиационном аппарате с центральным осевым источником мощность дозы падает от центра к периферии [16], в связи с этим возникает вопрос о минимальной возможной мощности дозы, при которой сохраняется чисто диффузионный режим во всем объеме аппарата.

На основании полученных данных можно утверждать, что при средней мощности дозы в хлораторе ~0,5 рад/сек и расходе газа менее 0,06 г хлора на г полимера в минуту по всему диаметру аппарата процесс будет протекать в диффузионном режиме.

Капитальные затраты на радиационный аппарат определяются в значительной степени значением средней мощности дозы в аппарате и соответственно стоимостью источников Co<sup>60</sup> [17]. Стоимость последних может составлять до 40% от всех капитальных вложений.

При радиационном хлорировании полиолефинов в растворе требуются сравнительно небольшие мощности дозы, а, следовательно, доля капитальных затрат на приобретение и загрузку источников излучения для производства радиационного хлорирования ПЭ мощностью 1000 т/год составит ~5%.

Хлорирование обычно проводят при минимальном проскоке хлора, что возможно при определенном подборе мощности дозы излучения и соотношения фаз.

Минимальный проскок хлора можно сохранить и при больших расходах газа (больших соотношениях фаз), если при этом подобраны относительно высокие мощности дозы.

В радиационном аппарате с источником по оси мощность дозы убывает по радиусу аппарата от центра к стенке. Поэтому целесообразно менять и соотношение фаз по диаметру аппарата путем подбора соответствующей конструкции барботера и расхода газа. На основании известного профиля распределения величины  $I$  в аппарате [16] можно оценить максимальное и минимальное значения  $I$  для хлорирования полимеров в растворе CCl<sub>4</sub>. Эти значения равны 1,8 и 0,09 рад/сек соответственно. Следовательно, можно рекомендовать изменение расхода газа в 1,5 раза по диаметру радиационного аппарата с его увеличением при приближении к центру реактора.

Поступила в редакцию  
26 VI 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964, стр. 331.
2. Б. А. Кренцель, Д. Е. Ильина, С. А. Адылов, Пласт. массы, 1963, № 6, 3.
3. P. J. Canterino, G. R. Kahle, J. Appl. Polymer Sci., 6, 20, 1962.
4. R. Mihail, F. Gherghel, M. Stanescu, S. Kornbaum, Plaste und Kautschuk, 9, 397, 1962.
5. A. Wielopolski, J. Krajewski, J. Swierkot, Plaste und Kautschuk, 10, 467, 1963.
6. Р. В. Джагацпанян, В. И. Косоротов, Химия высоких энергий, 2, 418, 1968.
7. Р. В. Джагацпанян, В. И. Зеткин, Е. Н. Зыкова, М. Т. Филиппов. Сб. Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хозяйстве СССР, т. 1, Гостопиздат, 1961, стр. 201.
8. Р. В. Джагацпанян, В. И. Зеткин, Пласт. массы, 1964, № 10, 5.
9. Б. Ф. Швец, Н. Н. Лебедев, Х. Ш. Каримов, А. В. Зуев, Т. В. Турникова, Кинетика и катализ, 11, 57, 1970.
10. Р. В. Джагацпанян, В. И. Косоротов, М. Т. Филиппов, Химия высоких энергий 1, 453, 1967.
11. J. Stauff, H. J. Schumacher, Z. Elektrochem., 48, 271, 1942.
12. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Н. В. Пастухова, В. А. Агасандян, Высокомолек. соед., А13, 24, 1971.
13. G. Chiltz, P. Goldfinger, G. Huuybrechts, G. Martens, Chem. Rev., 63, 355, 1963.
14. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1971.
15. Дж. Астарита, Массопередача с химической реакцией, «Химия», 1971.
16. В. Б. Осипов, Р. В. Джагацпанян, А. С. Штань, В. М. Симонов, С. В. Мамиконян, Л. Д. Соловихина, Д. П. Бодров, С. В. Голубков, Ю. Г. Ляскин, Атомная энергия, 25, 271, 1968.
17. В. Б. Осипов, В. М. Гутеев, Р. В. Джагацпанян, А. И. Гершенович, С. В. Голубков, Атомная энергия, 25, 320, 1968.