

УДК 541(64+15):547.82:546.28

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИВИВКА ВИНИЛПИРИДИНОВ
К ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ**

*Коршак В. В., Рябчикова Г. Г., Зубакова Л. Б.,
Качурин Н. В., Мейльман В. Б., Глазунов П. Я.*

Рассмотрена радиационно-химическая прививочная полимеризация 2-метил-5-винилпиридина из газовой фазы на поверхности крупнопористого силикагеля. Показано влияние на процесс мощности поглощенной дозы, температуры, упругости пара мономера; осуществлена прививка 2-ванил- и 4-ванилпиридина к поверхности силикагеля. Полученные в результате прививки минерально-органические материалы обладают ионообменными свойствами.

Метод радиационно-химической прививочной полимеризации из газовой фазы открыл новые возможности для модификации различных твердых материалов, в том числе минеральных и, в частности, силикатных материалов, для которых жидкофазные методы оказались малоэффективными [1, 2].

Получаемые в результате радиационно-химической прививочной полимеризации материалы представляют несомненный интерес, сочетая в себе свойства неорганических и органических веществ.

Если в качестве модифицирующего вещества использовать мономер с ионогенными группами, например винилпиридин, то в результате прививки получается минерально-органический материал, обладающий ионообменными свойствами. Подобные минерально-органические сорбенты обладают рядом преимуществ как перед неорганическими, так и полимерными сорбентами.

Имеются сообщения о прививке винилпиридина на такие подложки, как окись циркония, силикагель, белая сажа [3, 4], кремнеземное пористое волокно [4, 5]. Однако закономерности радиационно-химической прививки винилпиридинов к поверхности неорганических веществ не исследованы.

В настоящей работе рассмотрена радиационно-химическая прививочная полимеризация 2-метил-5-винилпиридина из газовой фазы на поверхности крупнопористого силикагеля. Показано влияние основных факторов на процесс — мощности поглощенной дозы, температуры, упругости пара мономера, а также осуществлена прививка 2-ванилпиридина и 4-ванилпиридина к поверхности силикагеля.

Кинетические кривые процесса прививки 2-метил-5-винилпиридинина, представленные на рис. 1, аналогичны для процесса прививки других мономеров на пористую подложку [6].

Несмотря на постоянство температуры и упругости пара мономера, в ходе процесса наблюдается понижение скорости прививочной полимеризации. Это связано с тем, что свободный объем пор постепенно заполняется полимером, и удельная поверхность носителя уменьшается (рис. 2). Кроме того, как было показано в работах [3, 6], с увеличением количества привитого полимера, т. е. с изменением природы поверхности, сорбция паров мономера понижается, что также приводит к уменьшению скорости прививки.

Из кинетических кривых, представленных на рис. 1, видно, что с увеличением мощности дозы количество привитого полимера уменьшается (при одной и той же интегральной дозе). Начальная же скорость реакции с увеличением мощности дозы растет значительно.

Это обстоятельство, видимо, связано с большим возрастанием скорости реакции обрыва цепи, чем скорости реакции роста полимерной цепи в радикальных процессах, каковым является и процесс газофазной радиационно-химической прививочной полимеризации мономеров на поверхности неорганических веществ [1, 7].

Это подтверждается и тем, что увеличение мощности дозы приводит к понижению молекулярной массы привитых цепей. Так, при мощности

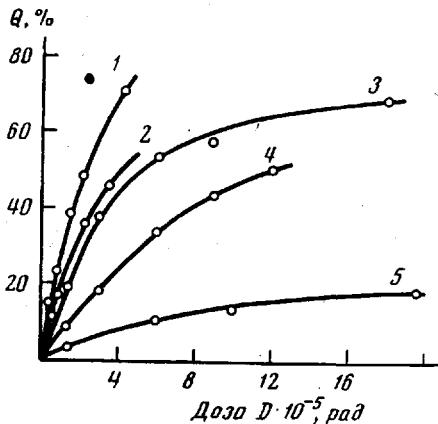


Рис. 1

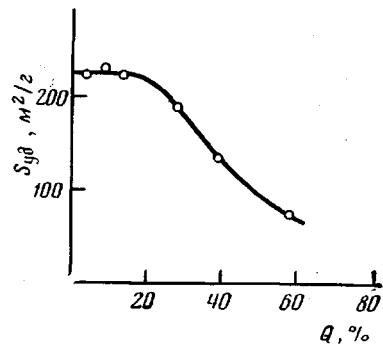


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества привитого полимера Q от дозы облучения D при радиационно-химической прививочной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина на силикагеле; 100° , давление паров мономера 18,5 тор, мощность дозы, рад/сек: 1 – 72, 2 – 147, 3 – 500, 4 – 5000, 5 – 50 000

Рис. 2. Изменение удельной поверхности носителя в зависимости от количества привитого полимера Q

дозы $I=5 \cdot 10^2$ рад/сек молекулярная масса привитых цепей $M=7,0 \cdot 10^5$, а при $I=5 \cdot 10^3$ рад/сек $M=9 \cdot 10^4$.

Зависимость начальной скорости процесса прививки 2-метил-5-винилпиридина к поверхности силикагеля от мощности дозы представлена на рис. 3 в координатах $\lg v_0 - \lg I$ (v_0 – начальная скорость процесса прививки), где приведены экспериментальные данные, полученные на γ -установке ГУГ-120 и электронном ускорителе У-12.

Несмотря на различную природу излучения (γ -излучение и ускоренные электроны), экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на одну прямую [8].

Как показано в работе [1], начальная скорость газофазной радиационно-химической прививочной полимеризации мономеров на неорганических подложках беспористого типа пропорциональна мощности дозы в степени 0,5. Для пористых носителей начальная скорость прививки пропорциональна мощности дозы в степени от 0,5 до 1 в зависимости от размера пор [6].

По тангенсу угла наклона прямой $\lg v_0 - \lg I$ на рис. 3 найдено, что начальная скорость процесса прививки мономера к поверхности силикагеля пропорциональна мощности дозы в степени 0,6 в широком интервале изменения мощности дозы ($7,2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ рад/сек). Можно сказать, что преимущественное значение имеет бимолекулярный обрыв растущих полимерных цепей.

В данном случае из зависимости начальной скорости прививки от мощности дозы следует, что процесс радиационно-химической прививочной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина близок к процессу прививки мономеров на беспористых подложках, где наблюдается зависимость $v_0 = -k \cdot I^{0.5}$. Но мы использовали крупнопористый носитель со средним размером пор $\sim 100 \text{ \AA}$; следовательно, линейный обрыв цепей полимера на стенках пор затруднен. Незначительное отклонение зависимости начальной скорости процесса от пропорциональной $I^{0.5}$ можно, вероятно, объяснить тем, что все-таки возможен и линейный обрыв цепей на стенках пор.

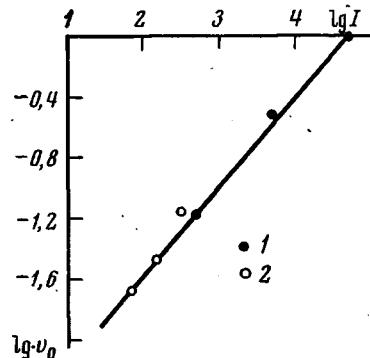


Рис. 3. Влияние мощности дозы на начальную скорость радиационно-химической прививочной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина на силикагеле; 100°, давление паров мономера 18,5 тор. Источник излучения: 1 — электронный ускоритель, 2 — γ -установка ГУГ-120

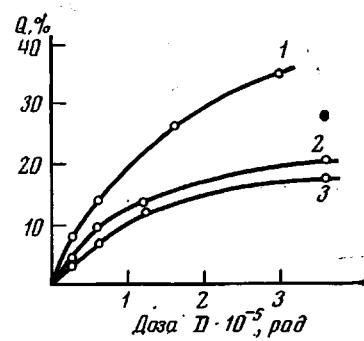


Рис. 4. Влияние температуры на количество привитого полимера при радиационно-химической прививочной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина; $I=202 \text{ рад/сек}$, давление паров мономера 10,7 тор; $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 90, 2 — 120, 3 — 150

Возможность участия стенок пор в реакции обрыва полимерных цепей в некоторой степени подтверждается и тем, что при радиационной гомополимеризации 2-метил-5-винилпиридина радиационно-химический выход полимера обратно пропорционален, а скорость прямо пропорциональна мощности дозы в степени 0,5 [9, 10]. Различия в зависимостях скорости радиационной гомополимеризации и прививочной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина на силикагеле от мощности дозы свидетельствуют о влиянии подложки на прививочную полимеризацию и о возможности участия поверхности в реакции обрыва полимерных цепей.

Одной из особенностей газофазной радиационно-химической полимеризации является то, что с увеличением температуры при условии постоянства упругости пара мономера количество привитого полимера и начальная скорость процесса уменьшаются [1, 6]. Радиационно-химическая прививочная полимеризация 2-метил-5-винилпиридина из газовой фазы подчиняется той же закономерности (рис. 4).

Из рис. 5 видно, что температурный коэффициент имеет отрицательную величину в условиях заданного значения упругости пара мономера. Эта особенность газофазной радиационно-химической полимеризации мономеров на поверхности неорганических веществ обусловлена тем, что решающее влияние на процесс оказывает концентрация мономера в адсорбционном слое, а не в парах [1].

Повышение температуры в зоне реакции при условии постоянства концентрации мономера в парах приводит к уменьшению концентрации адсорбированного мономера на поверхности, что в свою очередь понижает количество привитого полимера и скорость прививочной полимеризации.

В условиях постоянства температуры в зоне реакции, а также постоянной мощности дозы на количество привитого полимера и начальную скорость процесса прививки оказывает влияние упругость пара мономера (рис. 6). Упругость пара мономера изменяли в настоящей работе в пределах от 10,5 до 47,5 тор.

Для некоторой сравнительной оценки реакционной способности винилпиридинов в реакции газофазной радиационно-химической прививочной полимеризации на поверхности силикагеля были получены кинетические кривые для 2-метил-5-винилпиридины, 4-винилпиридины и 2-винилпиридины. Можно считать, что при равных условиях сорбция этих мономеров поверхностью силикагеля, определяемая наличием третичного атома азота в кольце, приблизительно одинакова.

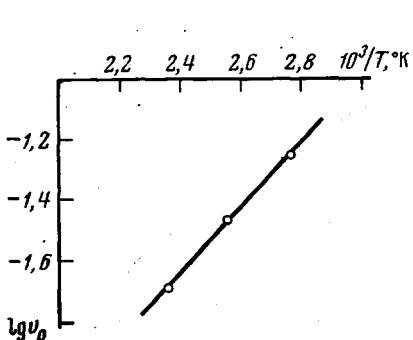


Рис. 5. Зависимость $\lg v_0 - 1/T$ для радиационно-химической прививочной полимеризации 2-метил-5-винилпиридина на силикагеле при упругости пара мономера 10,7 тор и $I = 202$ рад/сек

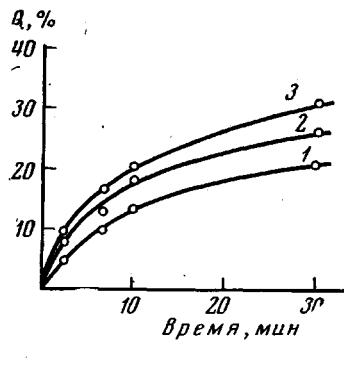


Рис. 6. Влияние упругости пара мономера на количество привитого поли-2-метил-5-винилпиридина, 120° , $I = 202$ рад/сек, упругость пара мономера, тор: 1 – 10,7; 2 – 23,7; 3 – 47,5

Оказалось, что более высокой реакционной способностью обладает 4-винилпиридин: в одинаковых условиях количество привитого поли-4-винилпиридины и начальная скорость прививочной полимеризации 4-винилпиридины выше, чем в случае 2-метил-5-винилпиридины и 2-винилпиридины, причем 2-винилпиридин проявляет наименьшую склонность к реакции газофазной прививочной полимеризации. 2-Метил-5-винилпиридин по реакционной способности близок к 4-винилпиридину.

Надо отметить, что реакционная способность указанных мономеров в газофазной радиационно-химической прививочной полимеризации соответствует их активности при радикальной полимеризации, инициированной перекисями.

Для синтеза сорбентов использовали товарный 2-метил-5-винилпиридин, выпускаемый Омским заводом синтетического каучука, содержащий 87,5% основного мономера и 11,6% 2-метил-5-этилпиридина. Исходный мономер очищали перегонкой в вакууме непосредственно перед опытом. Собирали фракцию с т. кип. $75^\circ/15$ тор [11].

В работе использовали 4-винилпиридин, синтезированный Ярославским научно-исследовательским институтом мономеров для синтетического каучука. Мономер очищали перегонкой в вакууме, собирая фракцию с т. кип. $64^\circ/15$ тор [12].

2-Винилпиридин перегоняли под вакуумом и собирали фракцию с т. кип. $60^\circ/20$ тор [13].

Силикагель марки МСК имел удельную поверхность $226 \text{ м}^2/\text{г}$, эффективный диаметр пор $\sim 100 \text{ \AA}$. Содержание влаги в воздушно-сухих образцах до 5%.

Радиационно-химическую прививку винилпиридинов к поверхности силикагеля осуществляли из газовой фазы под действием γ -излучения на установке ГУГ-120, а также под действием ускоренных электронов на линейном электронном ускорителе типа У-12 ($E = 5 \text{ МэВ}$).

Для прививки использовали стеклянные ампулы, состоящие из отделения для мономера (питателя) и отделения для носителя (реактора).

Для предотвращения преждевременного контакта паров мономера с носителем между питателем и реактором впаявали тонкостенную стеклянную перегородку.

Силикагель перед облучением для удаления физически сорбированной воды прогревали при 150° 3 часа при непрерывном вакуумировании; остаточное давление в реакторе составляло $(8-9) \cdot 10^{-3}$ тор. Затем реактор запаивали.

Питатель с мономером, содержащим ингибитор (метол), также вакуумировали до остаточного давления $(8-9) \cdot 10^{-3}$ тор при трехкратном замораживании — размораживании мономера.

Непосредственно перед облучением стеклянную перегородку между питателем и реактором разбивали. Облучение ампулы проводили в двухкамерной печи с независимым обогревом отделений для питателя и реактора.

Для предотвращения капиллярной конденсации паров мономера в порах силикагеля температуру в реакторе поддерживали выше температуры питателя не менее чем на 20° .

По окончании процесса прививки ампулу вскрывали, носитель с привитым полимером промывали горячим изопропанолом в аппарате Сокслета в течение 40 час. для удаления гомополимера и сорбированного мономера, затем сушили до постоянного веса. Количество привитого полимера определяли весовым методом.

Дозиметрию на установке ГУГ-120 проводили ферросульфатным дозиметром, на электронном ускорителе — с помощью дозиметрического раствора на основе бихромата калия.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
7 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
2. Б. Таубман, Л. П. Янова, Л. С. Блыскош, Г. Г. Рябчикова, П. Я. Глазунов, І. Ролюмер Sci., 10, A-1, 2085, 1972.
3. Е. В. Егоров, Ю. Л. Морозов, А. И. Хомутов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 2071.
4. Е. В. Егоров, Ю. Л. Морозов, П. Д. Новиков, С. Р. Рафиков, Г. Г. Рябчикова, Б. Л. Цетлин, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 168.
5. Ю. Л. Морозов, Н. И. Витушкин, П. Я. Глазунов, С. Р. Рафиков, А. И. Хомутов, Б. Л. Цетлин, Радиационная химия полимеров. «Наука», 1966, стр. 160.
6. Ю. Л. Морозов, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1965.
7. В. Н. Голубев, Л. И. Комарова, В. В. Коршак, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 198, 1085, 1971.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 67.
9. Н. В. Кацурина, В. В. Коршак, Л. Б. Зубакова, В. В. Федоров, В. В. Денискин, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975, вып. 86, стр. 143.
10. У. Азизов, М. У. Садыков, Х. У. Усманов, Радиационная химия, Атомиздат, 1972, стр. 302.
11. Краткая химическая энциклопедия, «Советская энциклопедия», т. 3, 1964, стр. 182.
12. Ю. И. Чумаков, Пиридиновые основания, «Техника», Киев, 1965.
13. М. М. Котон, О. К. Сурнина, Докл. АН СССР, 113, 1063, 1957.

RADIATION-CHEMICAL GRAFTING OF VINYL PYRIDINES ONTO SILICA GEL SURFACE

Korshak V. V., Ryabchikova G. G., Zubakova L. B., Kachurina N. V.,
Meil'man V. B., Glazunov P. Ya.

Summary

The radiation-chemical graft polymerization of 2-methyl-5-vinylpyridine from the gas phase on the surface of large-pored silica gel is considered. The influence of the principal factors (adsorbed dose rate, temperature, vapor pressure of monomer) has been studied. The grafting of 2-vinyl and 4-vinylpyridine onto silica gel surface has been carried out. The resulting mineral-organic materials show ion-exchange properties.