

УДК 541(64+127+15):547.39

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА КАОЛИНЕ**

**Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В.,  
Петлин Б. Л.**

Исследованы основные кинетические закономерности радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты на каолине в зависимости от различных условий реакции (температуры, давления паров мономера, концентрации адсорбированного мономера, мощности дозы). Зависимость скорости полимеризации от мощности дозы имеет необычный характер: как начальная скорость, так и скорость полимеризации на привитом слое полиакриловой кислоты пропорциональны первой степени мощности дозы. Высказано предположение, что наблюдаемая особенность связана с необычно плотной структурой привитой полиакриловой кислоты. После разрыхления привитого слоя полимера обработкой аммиаком или последовательно аммиаком и хлористым водородом скорость прививочной полимеризации становится пропорциональной корню квадратному из мощности дозы, что характерно для радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы.

Радиационная прививочная полимеризация акриловой кислоты (АК) на каолине представляет практическое значение для стабилизации водных дисперсий каолина и повышения прочности покрытий на их основе [1, 2]. В настоящей работе поставлена задача исследования основных кинетических закономерностей этого процесса с целью выяснения особенностей влияния поверхности каолина, представляющего собой сложное алюмосиликатное соединение с разнообразными поверхностными функциональными группами, на протекание реакции.

В основном исследование проведено на каолине Просяновского месторождения (удельная поверхность по азоту  $8,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), поверхностные гидроксильные группы которого частично находятся в Na-форме. Перевод каолина в H-форму осуществляли отмыткой в водной суспензии катионитом КУ-1.

Для сравнительных опытов использовали аэросил марки «Дегусса» с удельной поверхностью по азоту  $380 \text{ м}^2/\text{г}$ . Мономеры перед опытами перегоняли под вакуумом. Для разложения гидроперекисей АК последовательно обрабатывали иодистым калием, тиосульфатом натрия, а затем сушили над безводной хлорной медью.

Скорость полимеризации исследовали непрерывным взвешиванием образца в процессе облучения с помощью кинетического прибора типа весов Мак-Бена [3]. Упругость паров мономера задавали температурой мономера, в равновесии с которым находились пары. В качестве источника ионизирующего излучения использовали рентгеновскую установку АРХ-200-80 с разборной трубкой ТРЦ-За. Мощность дозы задавали величиной анодного тока. Интервал мощности дозы составлял 50–500 рад/сек. Адсорбцию мономерных соединений определяли на весах Мак-Бена.

Точность определения величины адсорбции и привеса полимера при прививке составляла 0,04%.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции АК на каолине, характер которых свидетельствует о полимолекулярном характере адсорбции. Адсорбция АК на каолине носит обратимый характер (десорбционная ветвь на

рис. 1 показана только для изотермы при  $80^\circ$ ). Вместе с тем полное удаление АК с сорбента достигается только в условиях длительного вакуумирования.

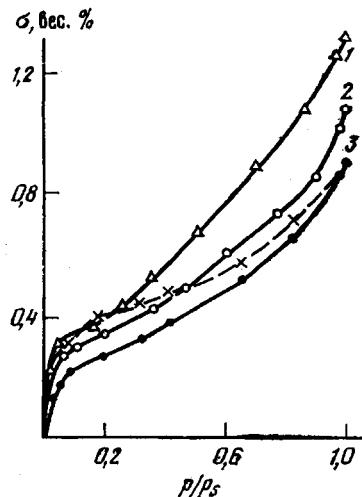


Рис. 1

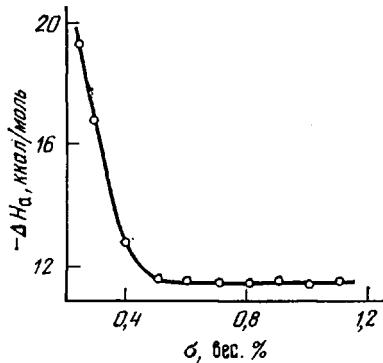


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы адсорбции АК на каолине при температурах 40 (1), 60 (2) и  $80^\circ$  (3).  
Пунктир — десорбционная ветвь

Рис. 2. Термодинамика адсорбции АК на каолине в зависимости от величины адсорбции

Из изотерм были рассчитаны изостерические теплоты адсорбции  $-\Delta H_a$  при различных величинах адсорбции (рис. 2). Резкое падение величины  $-\Delta H_a$  наблюдается в области заполнения монослоя. По уравнению  $\tau = -10^{-13} \exp(\Delta H_a/RT)$  [4] были рассчитаны средние времена пребывания молекул АК на поверхности каолина. Их значения при величине адсорбции 0,32% составили  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  сек. при  $80$ ,  $60$  и  $40^\circ$  соответственно, что также подтверждает обратимый характер адсорбции АК на каолине.

На рис. 3 приведены некоторые кинетические кривые радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы АК на каолине. Все кривые накопления обнаруживают индукционный период (величина которого возрастает с уменьшением мощности дозы), связанный, по-видимому, с ингибирующим действием кислорода, адсорбированного на поверхности каолина. Из общего характера кривых накопления видно, что они состоят из трех участков.

Отмеченная форма кривых накопления является следствием изменения поверхности подложки в процессе прививки. Вначале полимеризация протекает на исходной поверхности каолина (участок I), затем по мере образования привитого полимера полимеризация идет как на оставшейся свободной поверхности каолина, так и на «привитых» областях (участок II). При образовании же привитого полимера в количестве, обеспечивающем полное покрытие минеральной поверхности, полимеризация идет уже лишь на привитом слое (участок III), и ее скорость сохраняет постоянное значение по крайней мере до 100%-ной степени прививки. Выход на участок III для исследуемого образца каолина не зависит от условий прививочной полимеризации и соответствует 4–5% привитой ПАК. Это количество полимера для каолина с удельной поверхностью  $8,5 \text{ м}^2/\text{г}$  существенно превышает количество полиакриловой кислоты (ПАК), отвечающее монослою плотноупакованных цепей. Это подтверждает предположение о «мозаичном» характере прививочной полимеризации [5], когда поверхность минеральной подложки покрывается не сплошным слоем, а отдель-

ными «кустами». Было установлено, что при образовании привитого полимера величина адсорбции АК практически не изменяется, и поэтому ускорение процесса в ходе его протекания можно объяснить большей скоростью реакции инициирования на привитом слое по сравнению с исходной поверхностью.

Исходя из приведенных соображений, целесообразно раздельно рассматривать закономерности для начальной стадии полимеризации и полимеризации на привитом слое ПАК.

На рис. 4 представлены зависимости начальной скорости полимеризации  $v_0$  и скорости полимеризации на привитом слое  $v_p$  при различной «рабочей» концентрации в адсорбированном слое и давлении паров АК. Экспоненциальный ход этих зависимостей сменяется при величине  $p/p_s \sim 0,4$  ветвью с другим наклоном при концентрациях (давлении паров), соответствующих области полимолекулярной адсорбции. Полимеризация в этих областях при наличии жидкой пленки мономера на поверхности частиц близка по своей природе полимеризации в масле, что и отражается изменением наклона кривой. В связи с этим дальнейшие исследования проводили при  $p/p_s \leq 0,4$ .

Порядок реакции прививочной полимеризации по мономеру определяли из зависимости скоростей полимеризации  $v_0$  и  $v_p$  от концентрации АК в адсорбированном слое, представленной в двойных логарифмических координатах (рис. 5).

Кинетический порядок реакции начальной стадии полимеризации с ростом концентрации АК постепенно изменяется от 1 до 6. При полимеризации на привитом слое ПАК порядок реакции увеличивается от 1 до 4. Наблюдаемые закономерности являются, по-видимому, как это было предположено ранее [5], следствием образования ассоциатов молекул АК на поверхности каолина, скорость полимеризации в которых существенно выше, чем на других участках поверхности.

Как и во всех случаях радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы, температурный коэффициент начальной стадии и полимеризации на привитом слое в условиях равенства давления паров АК имеет отрицательное значение (рис. 6), что связано с уменьшением величины адсорбции с ростом температуры.

Изучение зависимости  $v_0$  и  $v_p$  от температуры при заданной величине сорбции АК показало, что в интервале 40–80° эффективные энергии активации для начальной стадии и полимеризации на привитом слое близки по величине (7,2 и 8,1 ккал/моль соответственно) и характерны для радиационной полимеризации АК в масле.

Приведенные выше результаты исследования зависимости скорости радиационной полимеризации АК из газовой фазы на каолине согласуются с закономерностями, обычно наблюдаемыми при такого рода реакциях [5]. Исследование же зависимости скорости полимеризации АК на каолине от мощности дозы показало, что реакция радиационной газофазной прививки

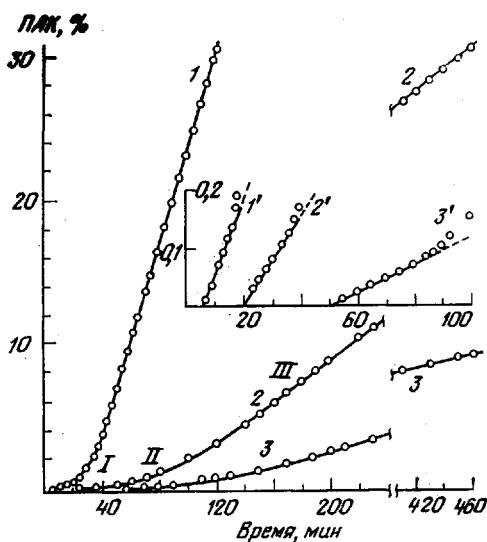


Рис. 3. Кривые накопления привитой ПАК на каолине

Величина адсорбции 0,32%; 80°; мощность дозы: 1 – 500, 2 – 125, 3 – 50 рад/сек; 1'–3' – начальные участки кривых в увеличенном масштабе

в этой системе имеет свои особенности. Зависимость начальной скорости полимеризации  $v_0$  и скорости полимеризации на привитом слое  $v_n$  от мощности дозы в условиях заданной величины адсорбции представлены на рис. 7. Приведенные данные показывают, что скорости полимеризации как на начальной стадии, так и на привитом слое прямо пропорциональны величине мощности дозы  $I$ , т. е. отвечают мономолекулярному обрыву кинетических цепей. Идентичные закономерности были обнаружены при прививке АК на каолине других месторождений, а также на каолине Просяновского месторождения, полностью переведенного в Н-форму. Зависимость  $v \sim I$  сохраняется и при изменении условий проведения реакции (температуры и концентрации АК в адсорбционном слое).

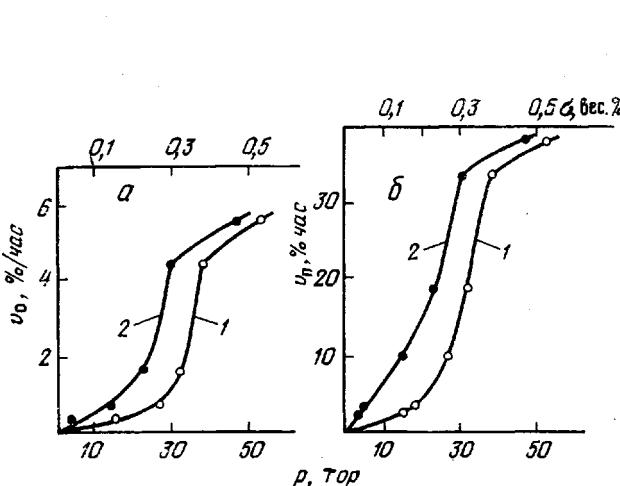


Рис. 4

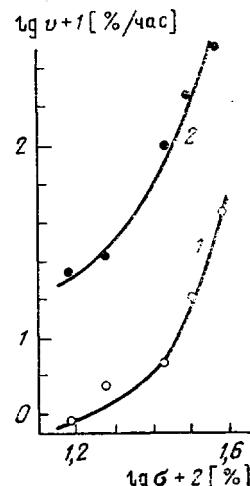


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации АК на каолине от концентрации сорбированного мономера (1) и от давления пара АК (2); а – начальная скорость полимеризации, б – полимеризация на привитом слое

Рис. 5. Зависимость скорости прививочной полимеризации АК на каолине от концентрации сорбированного мономера

1 – начальная скорость реакции, 2 – скорость полимеризации на привитом слое; мощность дозы 500 рад/сек

Для мономолекулярного обрыва эффективная энергия активации радиационной полимеризации  $E = E_p - E_0$  ( $E_p$  и  $E_0$  – энергии активации роста и обрыва кинетических цепей соответственно). Поскольку значения эффективной энергии активации на начальной стадии и на привитом слое близки, при предположении равенства  $E_p$  можно считать, что обрыв растущих кинетических цепей при полимеризации на начальной стадии и на привитом слое имеет одинаковый механизм.

Согласно литературным данным, первый порядок по мощности дозы обнаружен только для отдельных систем: для начальной стадии прививочной полимеризации из газовой фазы на микропористых адсорбентах, метилметакрилата (ММА) на аэросиле [5], винилацетата и его смесей с акрилонитрилом на гидроксилированном аэросиле [6]. Вместе с тем при переходе к стадии полимеризации на привитом слое зависимость скорости от мощности дозы в этих системах приобретает обычный порядок  $v_n \sim I^{0.5}$ .

Было показано, что первый порядок по мощности дозы при полимеризации на микропористых адсорбентах связан с малой вероятностью одновременного роста в одной поре двух и более цепей, при полимеризации MMA, винилацетата и его смесей с акрилонитрилом на аэросиле – с взаимодействием растущих полимерных радикалов с поверхностными гидроксильными группами.

В исследованных ранее системах при прививке АК на полимерных подложках на всех стадиях прививки наблюдалась зависимость  $v \sim I^{0.5}$  [5]. В исследованной же нами системе каолин — АК первый порядок по мощности дозы сохраняется, как это видно из рис. 7, по крайней мере до образования 100% привитой ПАК (к весу подложки).

С целью выяснения природы обнаруженного эффекта были исследованы зависимости скорости от мощности дозы для радиационной полимеризации АК на порошке самой ПАК, АК на аэросиле и ММА на каолине. Было установлено, что для систем АК — аэросил и ММА — каолин  $v_0 \sim I$  и  $v_n \sim I^{0.5}$ , т. е. в этих системах характер зависимости скорости реакции от мощности дозы согласуется с ранее наблюдавшимися закономерностями (например,

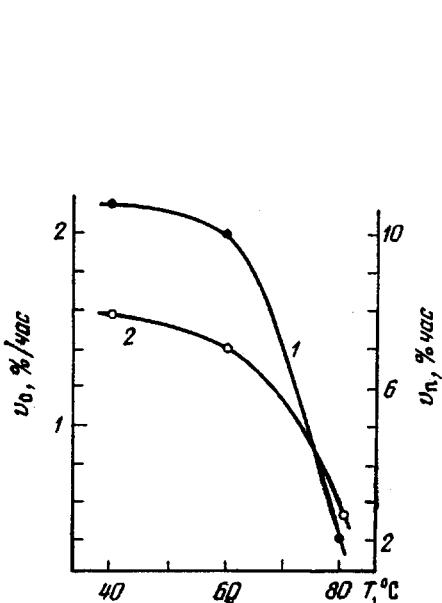


Рис. 6

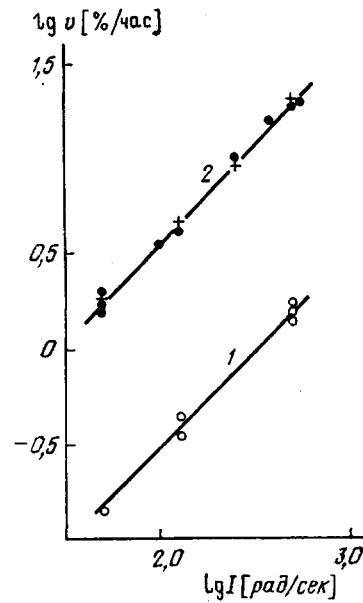


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации (1) и скорости полимеризации на привитом слое (2) от температуры реакции; мощность дозы 500 рад/сек

Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации АК на каолине от мощности дозы  
 1 — начальная скорость реакции, 2 — скорость полимеризации на привитом слое (● и + — полимеризация на каолине с 25 и 100% привитой ПАК соответственно). Концентрация сорбированной АК 0,32%, 80°

для системы ММА — аэросил [5]), когда первый порядок реакции по мощности дозы на начальной стадии процесса определяется обрывом кинетических цепей на поверхностных гидроксильных группах подложки. По-видимому, в системе АК — аэросил имеет место аналогичное явление. Это подтверждается тем фактом, что по нашим данным эффективная энергия активации полимеризации ММА на каолине в начале процесса имеет нулевое значение, увеличиваясь затем до 7,5 ккал/моль при полимеризации на привитом слое, как и в случае полимеризации ММА на аэросиле [5].

Прививка АК на порошке ПАК, как и следовало ожидать, подчиняется закону  $v \sim I^{0.5}$ .

Результаты изучения влияния мощности дозы на скорость прививки в различных системах приведены в таблице.

Из изложенных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что наблюдаемая в системе каолин — АК аномальная зависимость скорости прививочной полимеризации от мощности дозы связана с природой этой системы.

**Зависимость скорости радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы от мощности дозы**

подложка	система	мономер	$\alpha^*$	
			на началь- ной стадии	на привитом слое
Каолин		АК	1,0	1,0
Н-каолин		»	1,0	1,0
ПАК (порошок)		»	0,5	0,5
Аэросил		»	1,0	0,5
Каолин		MMA	1,0	0,5
»		АК + 10% H <sub>2</sub> O	1,0	1,0
Каолин + 25 % ПАК **		АК	—	1,0
Каолин + 25 % ПАК **, обработанный NH <sub>4</sub> OH		»	—	0,6
Каолин + 25 % ПАК **, обработанный последовательно NH <sub>4</sub> OH и HCl		»	—	0,5

\* Значение коэффициента  $\alpha$  в уравнении  $v = kI^\alpha$

\*\* ПАК привита методом радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы.

Ионным механизмом полимеризации объяснить прямую пропорциональность между  $v_0$  и  $v_n$  и величиной  $I$  нельзя, поскольку, во-первых, процесс ингибитируется кислородом, а, во-вторых, введение в АК 10% воды (ингибитора ионной полимеризации) лишь незначительно снижает скорость полимеризации. Кроме того, трудно представить, что полимеризация АК на слое ПАК, привитом на каолине, с одной стороны, и на слое ПАК, привитом на аэросиле и на самой ПАК,— с другой, может протекать по различным механизмам.

Сопоставление наблюдавшихся закономерностей по зависимости скорости полимеризации АК на различных подложках и различных стадиях реакции позволило нам предположить, что особенности реакции прививки АК на каолине связаны с необычно плотной структурой образующегося в этих условиях привитого полимерного слоя ПАК, определяющей малую подвижность макромолекул. Вследствие этого концевая активная группа полимерного радикала, «встраивающегося» в эти плотные образования, может попасть в своеобразную ловушку, в которой из-за стерических затруднений доступ молекул мономера затруднен, что приводит к обрыву кинетической цепи.

Для проверки этого предположения были проведены опыты по прививке АК на каолин, содержащий привитую ПАК, слой которой был специально разрыхлен.

С этой целью образцы каолина с 25% привитой ПАК обрабатывали влажным аммиаком в течение 24 час. и затем тщательно высушивали лиофильной сушкой. С другого образца, обработанного парами влажного аммиака, скачивали избыток химически не связанныго аммиака и обрабатывали парами соляной кислоты, после чего обезвоживали лиофильной сушкой. Полноту сушки в обоих случаях определяли соотвествием изменения веса стехиометрическим значениям. В результате взаимодействия NH<sub>4</sub>OH с привитой ПАК последняя ионизируется. В условиях сорбции паров воды макроцепи ПАК приобретают подвижность и разворачиваются. При таких превращениях привитой слой ПАК разрыхляется. В процессе лиофильной сушки макроцепи полимера не успевают отреклаксировать, и рыхлая упаковка не уплотняется. При переводе привитой ионизированной ПАК снова в кислотную форму в условиях обработки парами соляной кислоты также сохраняется рыхлая упаковка цепей.

Как видно из данных, представленных в таблице, в результате разрыхления привитого слоя зависимость скорости прививки от мощности дозы действительно изменяется, и система отвечает частичному или пол-

ному бимолекулярному обрыву. Это, по нашему мнению, может служить косвенным подтверждением правильности сделанного предположения о влиянии каолина на формирование на его поверхности плотных привитых слоев ПАК.

Интересно отметить, что введение в АК 10% воды при прививочной полимеризации не способствует разрыхлению структуры привитой ПАК, хотя в таких условиях, естественно, происходит сорбция паров воды на макромолекулах ПАК. Поэтому и в данном случае сохраняется пропорциональность  $v_0$  и  $v_n$  величине  $I$ .

Таким образом, исследование кинетических закономерностей радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты на каолине позволило установить своеобразие этой системы и высказать предположение о влиянии каолина на формирование уплотненных слоев полиакриловой кислоты.

Центральный научно-исследовательский  
институт бумаги

Поступила в редакцию  
10 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Полушкин, А. И. Бондарев, В. В. Лапин, Б. Л. Цетлин, Коллоидн. ж., 38, 496, 1976.
2. В. А. Полушкин, А. И. Бондарев, В. В. Лапин, Б. Л. Половинкин, Б. Л. Цетлин. Авт. свид. 510555, 1974; Бюлл. изобретений, 1976, № 14.
3. А. В. Власов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 139.
4. Я. Де Бур, Динамический характер адсорбции, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 43.
5. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
6. С. Л. Мунд, М. А. Брук, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A18, 2631, 1976.

---

#### SOME FEATURES OF THE KINETICS OF RADIATION GRAFT POLYMERIZATION OF GASEOUS ACRYLIC ACID PHASE ON KAOLIN

*Polushkin V. A., Vlasov A. V., Lapin V. V., Tsetlin B. L.*

#### Summary

The basic kinetic regularities of the radiation graft polymerization of acrylic acid on kaolin are investigated depending on various reaction conditions (temperature, monomer vapour pressure, the concentration of adsorbed monomer, dose power). The dependence of polymerization rate on dose power is of the unusual character: both the initial rate and also the polymerization rate at the graft layer of polyacrylic acid are proportional to the first power of dose. It is proposed that the observed feature is related with the unusually compact structure of graft polyacrylic acid. After loosening the graft polymeric layer by the treatment with ammonia or in succession with ammonia and hydrogen chloride, the graft polymerization rate becomes to be proportional to a square root of dose power that is characteristic for the radiation graft polymerization of gaseous phase.

---