

УДК 541(64+15):539.39

**РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ К ПОРОШКООБРАЗНОМУ ПОЛИЭТИЛЕНУ
НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

***Григорьев Ю. Н., Савостьянов В. С., Крицкая Д. А.,
Пономарев А. Н., Загорец П. А.***

Исследована кинетика прививочной полимеризации акриловой кислоты в 5%-ном (по объему) растворе гептана при 343 К к порошкообразному ПЭ высокой плотности, облученному на воздухе при 295 К до 5–200 кДж/кг. Получен привитый сополимер, содержащий до 40 вес.% полиакриловой кислоты. Показано, что в присутствии 0,08% пальмитиновокислого кобальта начальная скорость прививки возрастает в 2 раза. Экспериментальные результаты сопоставлены с расчетными в предположении инициирования прививки радикалами, образующимися при распаде перекисных групп и бимолекулярном обрыве цепей.

Интерес к проблеме модификации поверхности порошкообразных материалов в значительной мере определен возможностью получения на их основе высокоэффективных нанесенных катализаторов. При иммобилизации каталитически активных групп на поверхности носителя удается повысить эффективность катализаторов полимеризации олефинов в десятки и сотни раз, получая продукт, практически не требующий очистки от катализатора [1]. В качестве носителя при этом используется порошок полимерного продукта, поверхность которого модифицирована прививкой полимера, содержащего определенные функциональные группы [2].

В задачу данной работы входило изучение жидкофазной пострадиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) на порошкообразный ПЭ низкого давления. В качестве растворителя был выбран гептан в связи с использованием его в дальнейших операциях по получению нанесенных катализаторов полимеризации олефинов. Такое исследование позволило бы прояснить механизм и кинетические особенности прививочной полимеризации АК в алифатических растворителях, данные о которых в литературе отсутствуют.

ПЭ-порошок с удельной поверхностью около $2 \text{ м}^2/\text{г}$ и $M=120\,000$ облучали на воздухе при 295 К и мощности дозы 2,8 Дж/кг·с до 5–500 кДж/кг. В качестве источника излучения использовали установку ^{60}Co .

Облученный полимер (1 г) засыпали в реактор и откачивали до 1,33 Па. Затем в токе сухого азота вводили 80 мл 5%-ного (по объему) раствора АК в гептане, реактор терmostатировали при 343 К и проводили прививочную полимеризацию при непрерывном перемешивании суспензии. Изменение концентрации АК составляло не более 10%. Содержание образующейся во всех экспериментах полиакриловой кислоты (ПАК) определяли гравиметрически по отношению к весу исходного ПЭ с ошибкой от 3 до 20% и контролировали по ИК-спектрам проб, спрессованных в пленку (по отношению интенсивностей полос 1720 и 720 см^{-1}). Содержание гомополимера определяли отмыvkой сополимера в течение 30 ч в аппарате Сокслетта этиловым спиртом и последующим кислотно-основным титрованием полученного раствора.

Концентрацию перекисных групп в облученном ПЭ определяли йодометрически с ошибкой 20%.

Гептан очищали по стандартной методике [3] и хранили над натрием. АК перед вакуумной перегонкой очищали от перекисей выстаиванием в течение 1 сут с КІ с дальнейшим восстановлением выделившегося йода тиосульфатом натрия и обезвоживанием при помощи CuCl_2 . Пальмитиновокислый кобальт (ПК) (МРТУ 6-09-4651-67) использовали без дополнительной очистки.

Для изучаемой системы, как было показано, доля гомополимера составляет ~2% от образующейся ПАК. По этой причине поправки на образование гомополимера не вводились. Низкий выход гомополимера обу-

словлен, по-видимому, очисткой АК от перекисей, а также малой концентрацией АК в реакционном растворе [4].

На рис. 1 представлены кинетические зависимости пострадиационной прививки АК при 343 К. (При 323 К реакция практически не протекает. Незначительная прививка (1–2%) ПАК наблюдается при проведении процесса при 333 К.) В течение первых 30–60 мин скорость прививки остается практически постоянной и составляет 15 и 25%/ч для 5 и 50 кДж/кг предварительного облучения соответственно. Как видно, увеличение дозы облучения в 10 раз увеличивает начальную скорость не более чем в 2 раза. При временах, больших 1 ч, скорость прививки заметно

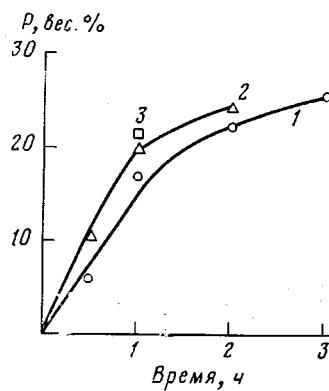


Рис. 1. Зависимость выхода привитой ПАК от времени процесса. Доза облучения 5 (1), 50 (2) и 200 кДж/кг (3)

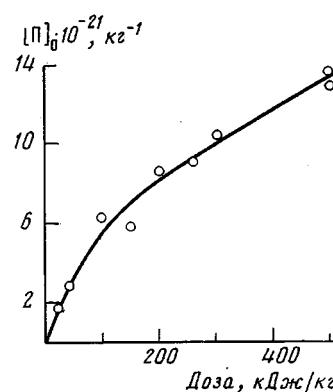


Рис. 2. Зависимость содержания перекисных групп в ПЭ от дозы предварительного облучения

падает и практически одинакова для обеих доз предварительного облучения (3–3,5%/ч).

При практически постоянных в течение реакции температуре и концентрации АК наблюдаемая кинетика накопления ПАК и ее зависимость от дозы предварительного облучения может быть обусловлена особенностями накопления и гибели активных центров, инициирующих прививочную полимеризацию к ПЭ-порошку при 343 К. Активными центрами, инициирующими постполимеризацию при повышении температуры на поверхности облученного на воздухе ПЭ, являются преимущественно радикалы RO^\bullet , возникающие при разложении перекисей [5]. На рис. 2 приведена кривая накопления перекиси в исследуемых образцах ПЭ-порошка, облученных на воздухе. Как видно, концентрация ее растет с увеличением дозы облучения вплоть до 500 кДж/кг. На начальном участке (50 кДж/кг) радиационно-химический выход перекиси G_p равен четырем, при дозах, больших 150 кДж/кг, G_p уменьшается до единицы. Полученная кривая накопления перекиси в порошке практически совпадает с аналогичными зависимостями для ПЭ-пленок [5–7].

Как показано в ряде работ [8–10], скорость прививочной полимеризации можно заметно увеличить добавлением в реакционную смесь небольших количеств солей переходных металлов, в присутствии которых распад перекисей происходит более эффективно. На рис. 3 приведена зависимость начальной скорости прививки ПАК к ПЭ-порошку от концентрации ПК в реакционной смеси. Как видно, с ростом концентрации ПК начальная скорость возрастает почти линейно, достигая 40%/ч при 0,08 вес. % ПК в смеси. Дальнейшее увеличение концентрации ПК снижает начальную скорость. Присутствие ПК в реакционной смеси не меняет содержание гомополимера в ПАК. Не образуется и сколько-нибудь заметных количеств ПАК, если в реакционный раствор с ПК помещается необлученный ПЭ. Из этого можно заключить, что ПК действительно увеличивает концентрацию активных центров, инициирующих постпрививку ПАК к облученному ПЭ-порошку, и предположить, что такими центрами являются радикалы, образующиеся при распаде перекисных групп.

Полагая, что обрыв кинетической цепи происходит бимолекулярно, содержание привитой ПАК P в любой момент времени можно найти, решая систему уравнений при $[\Pi(0)] = [\Pi]_0$; $[R^*(0)] = 0$

$$P(t) = \int_0^t k_p[M][R^*]dt \quad (1)$$

$$[R^*] = k_1[\Pi] - k_2[R^*]^2$$

$$[\Pi]'(t) = -k_1[\Pi](t),$$

где k_p — константа скорости роста полимерной цепи, $[M]$ — концентрация мономера, $[R^*]$ — концентрация инициирующих радикалов, $[\Pi]$ — концентрация перекисей, k_1 и k_2 — константы разложения перекисей и гибели радикалов соответственно. Система (1) аналитически в общем виде не

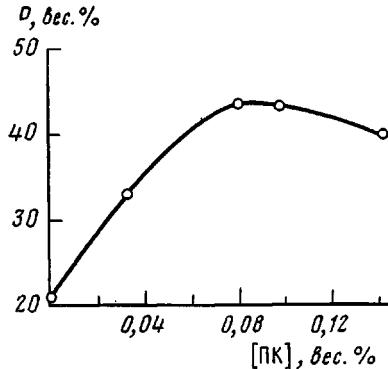


Рис. 3. Влияние концентрации ПАК на начальную скорость прививочной полимеризации (выход привитой ПАК за 1 ч)

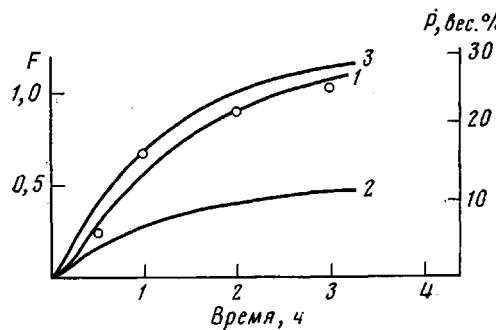


Рис. 4. Зависимость расчетной функции $F(t)$ и экспериментальной $P(t)$ от времени реакции: 1 — $F_1(t)$, 2 — $F_2(t)$, 3 — $F_3(t)$

имеет решения, поэтому после нескольких упрощений она была сведена к системе

$$P(t) = k_p[M][\Pi]_0 F(t) \quad (2)$$

$$F(t) = \int_0^t y dt$$

$$y' = k_1 e^{-k_1 t} - \tilde{k}_2 y^2$$

$$(y = [R^*]/[\Pi]_0, \tilde{k}_2 = k_2[\Pi]_0),$$

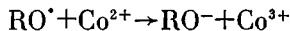
которая численно решена по методу Рунге — Кутта. На рис. 4 (кривая 1) расчетная функция $F_1(t)$ при некоторых подобранных значениях k_1 и k_2 сопоставлена с экспериментальными точками кривой 1 на рис. 1. Подбор k_1 и k_2 проведен в соответствии с экспериментальной зависимостью (рис. 1, кривая 1) по области с максимальной скоростью прививки ($y' = 0$) и по характеру изменения y' (в течение 2 ч y' уменьшается в 2,5 раза). Как видно, наблюдаемый в эксперименте характер зависимости $P(t)$ хорошо описывается расчетной величиной $F_1(t)$, предполагающей в качестве активных центров полимеризации RO^\cdot — радикалы и их обрыв по второму порядку.

Исследование функции $F(t)$ показало, что изменение $[\Pi]_0$ заметно меняет ее значение. Так, для кривой $F_2(t)$ (рис. 4, кривая 2) значение $[\Pi]_0$ в 2,5 раза выше, чем для $F_1(t)$ (кривая 1). Легко показать, что если $P_1(t) = AF_1(t)$, то $P_2(t) = 2,5AF_2(t)$ (A — постоянный коэффициент), и соотношение зависимостей $F_1(t)$ и $F_3(t)$ на рис. 4 ($F_3(t) = 2,5F_2(t)$) подобно соотношению $P_1(t)$ и $P_2(t)$.

Как видно, увеличение концентрации перекисей в 2,5 раза приводит к росту содержания привитой ПАК на 10–20%. Таким образом, наблю-

даемая в эксперименте слабая зависимость кинетики накопления ПАК от дозы предварительного облучения, т. е. от величины $[P]$, действительно вытекает из особенностей прививки, инициируемой образующимися в результате распада перекисей радикалами с обрывом кинетических цепей по второму порядку.

Как следует из исследования решений системы (2), увеличение k_1 всегда приводит к некоторому увеличению $F(t)$ на начальном участке, что также находится в согласии с данными по ускоряющему действию ПК (рис. 3). Наблюдаемый при $[ПК] > 0,08$ вес.% спад начальной скорости прививки может быть следствием либо изменения кинетики при значительном возрастании концентрации ПК, либо увеличения скорости перехода радикалов RO^\cdot в неактивное состояние [10] по реакции



В рассмотренную схему прививочной постполимеризации (1) не вошли диффузионные характеристики системы. Это связано с тем, что ввиду малых размеров зерен ПЭ (порядка нескольких микрон) характеристические времена диффузии АК в сополимер (даже с большим содержанием ПАК [11]) не превышают нескольких секунд, что по крайней мере на три порядка ниже наблюдаемых в эксперименте характеристических времен изменения скорости прививки (рис. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А. Д., Колесников Ю. Н., Шишлов С. С., Соколова А. Г., Оськин В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. Пласт. массы, 1977, № 11, с. 30.
2. Крицкая Д. А., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1107.
3. Органикум/Под ред. Швейлик К. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 359.
4. Pegoraro M., Penati A., Natta G. Chimica e industria, 1971, v. 53, № 3, p. 235.
5. Chapiro A. Radiation chemistry of polymeric systems. N. Y.—L.: Interscience Press, 1962, p. 627.
6. Розенблум Н. Д., Кочергинская Л. Л., Житкова Л. Г., Брегер А. Х., Гольдин В. А., Чепель Л. В., Воронаев Ю. В., Стасюк Х. А. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 179.
7. Bartl A., Wuckel L. In: Proc. 4th Tihany Symposium Radiation Chemistry, Budapest: Akadémiai kiadó, 1977, p. 561.
8. Minnema L., Hazenberg J. F. A., Callaghan L., Pinner S. H. J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 4, № 11, p. 246.
9. Павлинец Ю., Лазар М., Майяsek З. Хим. волокна, 1964, № 4, с. 7.
10. El-Azmirly M. A., Zahran A. H., Barakat M. F. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 1, p. 19.
11. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1742.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.V.1981

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

RADIATION-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID TO POWDERED LOW DENSITY POLYETHYLENE

*Grigor'ev Yu. N., Savost'yanov V. S., Kritskaya D. A.,
Ponomarev A. N., Zagorets P. A.*

Summary

The kinetics of graft polymerization of acrylic acid in 5 volume % solution of heptane at 343 K to powdered LDPE irradiated in air at 295 K up to the dose 5-200 kJ/kg has been studied. The grafted copolymer containing up to 40 weight % of polyacrylic acid was obtained. The two-fold increase of the initial rate of grafting in the presence of 0.08% cobalt palminate was shown. The experimental results are compared with calculated ones at the assumption of the initiation of grafting by radicals being formed as a result of decay of peroxide groups and bimolecular chain termination.