

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. Г., Ованесов Г. Т., Гаспарян К. А., Кабалян Ю. К., Френкель С. Я. Докл. АН СССР. 1974, т. 217, № 1, с. 119.
2. Баранов В. Г., Мартirosyan A. A., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 261.
3. Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 7, с. 2075.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
21.X.1983

УДК 541(64+127+15) : 547.39

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА НА ПОЛИЭТИЛЕН

Савостьянов В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н.

В настоящее время в связи с созданием новых композиционных материалов значительное внимание придают синтезу различных привитых сополимеров. В тех случаях, когда сополимер должен содержать сравнительно небольшие концентрации привитого фрагмента, удобен метод радиационной постпрививки, в котором инициирующее воздействие и процесс прививочной полимеризации разделены во времени.

Большой интерес представляет прививочная полимеризация на полимеры (в первую очередь ПЭ) акриламида. Привитой сополимер полиакриламида может оказаться весьма перспективным при использовании в качестве основы для иммобилизованных катализаторов ряда процессов [1]. Интерес к привитым сополимерам полиакриламида определяется свойствами самого полимера: флокулирующими возможностями [2] и высокой гидрофильностью [3]. Пленки ПЭ с привитым полиакриламидом — хорошие аниониты [4].

В то же время имеющиеся в литературе данные по прививочной полимеризации акриламида на ПЭ [5, 6] не охватывают всю область исследований. Детальное изучение кинетических закономерностей и особенностей механизма процесса в литературе отсутствуют.

Цель данной работы — исследование кинетики и механизма жидкофазной пострадиационной прививочной полимеризации акриламида на ПЭ (порошок).

ПЭ низкого давления (порошок) с удельной поверхностью 2–4 м²/г и $M = 120\,000$ облучали на воздухе при 295 К и мощности дозы 2,8 или 1,4 Дж/кг·с до доз 50–300 кДж/кг на установке ^{60}Co . Прививочную полимеризацию осуществляли кипячением 1,0 г облученного ПЭ в 50 мл спиртового раствора акриламида в колбе с обратным холодильником (т. кип. 353 К). Определение температурной зависимости начальной скорости процесса проводили по методике [7]. По окончании реакции продукт отфильтровывали, промывали спиртом, сушили и взвешивали.

Непривитой гомополимер полиакриламида экстрагировали смесью вода — этанол в аппарате Сокслета в течение 50 ч. Из отмытого и исходного сополимеров горячим прессованием готовили пленки для ИК-спектроскопии, спектры регистрировали на приборах UR-20 и «Perkin — Elmer-580». Содержание привитого полиакриламида в сополимере определяли как

$$P(\text{вес. \%}) = K \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 — вес исходного ПЭ; m — вес продукта после реакции; K — отношение оптических плотностей полос поглощения карбонильной группы при 1670 см⁻¹ в спектрах отмытого в аппарате Сокслета и неотмытого продуктов, нормированных к характеристической полосе поглощения ПЭ при 720 см⁻¹.

Точность определения содержания привитого полиакриламида составляла 10%. Изменение концентрации акриламида в растворе в течение процесса прививки составляло не более 10%.

Иодометрическое определение перекисных групп проводили после предварительного кипячения навески облученного ПЭ в насыщенном спиртовом растворе КІ с добавлением ледяной уксусной кислоты. Скорость инициирования прививочной полимеризации определяли методом сильных ингибиторов с помощью стабильного иминоксильного радикала — 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксиперидилоксила [8].

Акриламид очищали перекристаллизацией из бензола. Этиловый, пропиловый и бутиловый спирты, соли — пальмитиновокислый кобальт (CoP_2), CoCl_2 и CuCl_2 марок ч. и х. ч. использовали без дополнительной очистки.

На рис. 1 приведены кинетические зависимости выхода привитого полиакриламида в процессе проведения пострадиационной прививочной полимеризации для разных доз облучения ПЭ. В течение 1–2 ч скорость прививки остается практически постоянной и в зависимости от условий облуч-

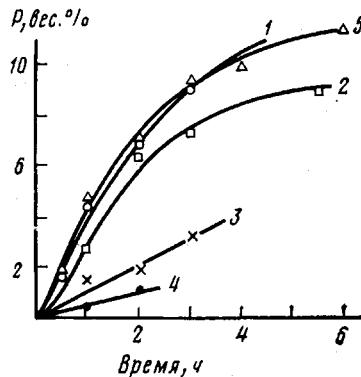


Рис. 1

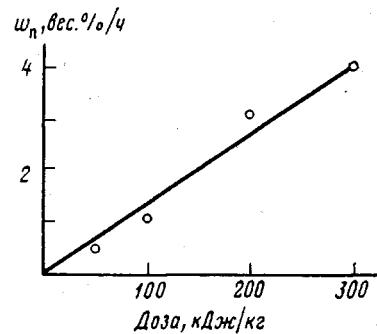


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые выхода привитого полиакриламида в этаноле при 353 К и дозах предварительного облучения 300 (1), 200 (2), 100 (3) и 50 кДж/кг (4) ($I=2,8 \text{ Дж/кг}\cdot\text{с}$) и 200 кДж/кг ($I=1,4 \text{ Дж/кг}\cdot\text{с}$) (5). 1, 2 и 5 — расчетные функции $C(t)$

Рис. 2. Зависимость начальной скорости прививочной полимеризации акриламида от дозы предварительного облучения ПЭ (этанол; $I=2,8 \text{ Дж/кг}\cdot\text{с}; 353 \text{ К}$)

чения составляет от 0,5 до 4,8 вес. %/ч. Далее скорость процесса заметно уменьшается. Величина начальной скорости прививочной полимеризации w_n возрастает с увеличением дозы предварительного облучения D . На рис. 2 приведена зависимость w_n от D . Как видно, w_n пропорциональна дозе вплоть до 300 кДж/кг.

Исследование температурной зависимости процесса показало, что ниже 343 К реакция практически не наблюдается, а в интервале 343–353 К начальная скорость прививочной полимеризации возрастает в ~4 раза. Определенная из этих данных эффективная энергия активации процесса составила $138 \pm 25 \text{ кДж/моль}$. Следует заметить, что эта величина близка по значению энергии активации термического распада диалкилперекисей [9], а также полимерных гидроперекисных групп [10].

Исследуемая система в отсутствие ингибиторов характеризуется относительно высоким выходом непривитого полиакриламида. Скорость гомополимеризации составляет 2,2 вес. %/ч (по отношению к весу исходного ПЭ), практически постоянна в течение 1–6 ч и не изменяется заметно с дозой предварительного облучения ПЭ. Это служит основанием полагать, что непривитой полиакриламид образуется в основном при термической гомополимеризации акриламида в растворе.

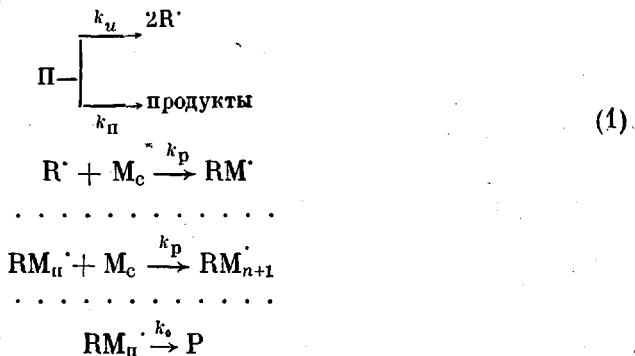
Введение в реакционную смесь CuCl_2 («слабого» ингибитора радикальных реакций) позволило полностью избежать образования гомополимера. Однако при концентрациях ингибитора $>10^{-3} \text{ моль/л}$ практически полностью подавлялась и реакция прививочной полимеризации.

В отличие от исследованной ранее постпрививочной полимеризации акриловой кислоты на ПЭ из раствора в гептане [7] в исследуемой системе не обнаружено заметного ускоряющего действия солей кобальта CoCl_2 и CoP_2 при введении их в реакционную среду (10^{-3} – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Вероятно, это вызвано переходом солей в форму сольватированных, а также гидратированных (виду наличия в спирте определенного количества воды) комплексов. Кроме того, возможно образование комплексов соединений кобальта с акриламидом [11].

При исследовании зависимости начальной скорости прививки от концентрации мономера в растворе $[M]_p$ было установлено заметное отличие ее от линейной. Так, при $D=200$ кДж/кг, $I=1,4$ Дж/кг·с, 353 К, скорости прививочной полимеризации акриламида (вес. % · ч⁻¹) составляли 1,5 (0,29), 4,8 (0,58), 13,2 (0,87), 17,8 (1,16) и 25,0 (1,45) (в скобках указаны соответствующие концентрации мономера в этаноле в моль/л). Нелинейный (близкий к квадратичному) рост скорости прививочной полимеризации с увеличением концентрации акриламида в растворе может быть вызван более эффективным вовлечением в процесс прививки радикалов — продуктов распада перекисей [12].

Природа растворителя оказывает существенное влияние на скорость прививки. При $D=200$ кДж/кг, $I=2,8$ кДж/кг·с, 353 К и концентрации акриламида 0,58 моль/л начальная скорость составляет 2,8 (в этаноле), 4,2 (в пропаноле) и 4,7 вес. % · ч⁻¹ (в бутаноле). Увеличение углеродной цепи растворителя, как видно, заметно увеличивает w_p . По-видимому, растворитель существенно влияет либо на значение K_p , либо на величину концентрации мономера в сорбированном слое.

Совокупность полученных данных позволяет считать, что прививочная полимеризация инициируется алcoxильными радикалами R^\cdot , образующимися при термическом распаде гидроперекисей (Π) в облученном ПЭ. Наблюдаемая в исследуемой системе линейная зависимость начальной скорости прививки от дозы (рис. 2) позволяет предположить, что обрыв растущих полимерных цепей происходит по мономолекулярному закону. В этом случае наблюдаемые процессы можно описать следующей схемой:



(M_c — сорбированная молекула мономера; P — полимер — продукт; k_u , k_Π — константы распада на радикалы и брутто-распада перекисей; k_p и k_o — константы скорости роста и обрыва полимерных цепей) и соответствующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[R(t)]}{dt} &= 2k_u[\Pi(t)] - k_o[R(t)] \\ \frac{d[\Pi(t)]}{dt} &= k_\Pi[\Pi(t)] \end{aligned} \quad (2)$$

$$C(t) = \int_0^t k_p[M][R(t')]dt'$$

с начальными условиями $C(0)=0$, $[R(0)]=0$, $[\Pi(0)]=[\Pi]_0$. Решая систему (2), получаем

$$[R(t)] = \frac{2k_n[\Pi]_0}{k - k_n} (e^{-k_n t} - e^{-k_0 t}) \quad (3)$$

$$[C(t)] = AF(t),$$

где

$$A = 2k_p[M]k_n[\Pi]_0 \quad (4)$$

$$F(t) = \frac{1}{k_n - k_0} \left[\frac{1}{k_0} (1 - \exp(-k_0 t)) - \frac{1}{k_n} (1 - \exp(-k_n t)) \right]$$

Совмещая по времени расчетную функцию $C(t)$ и экспериментально измеренные величины выхода привитого полиакриламида и минимизируя отклонения $[C(t) - P(t)]$ по k_0 , k_n и масштабному коэффициенту A , определили эти параметры. Результаты совмещения экспериментальных величин и расчетной функции продемонстрированы на рис. 1, где кривые 1, 2 и 5 — функции $C(t)$ с приведенными ниже параметрами. Видно, что расчетная функция достаточно хорошо описывает экспериментальные зависимости.

Подставляя полученные расчетные значения $k_n = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ и $k_0 = (2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ и экспериментально измеренные $[\Pi]_0 = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ моль/г ПЭ и $w_n = (1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$ моль/с·г ПЭ (средняя скорость инициирования в первый час) в выражение (3), определили значение $k_n = (8,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-6}$ с⁻¹. Как видно, скорость образования радикалов роста на два порядка ниже скорости брутто-распада перекисей в ПЭ, полученное значение k_n находится в хорошем соответствии с величинами констант термического разложения перекисей на радикалы [9].

ЛИТЕРАТУРА

- Дьячковский Ф. С., Помогайло А. Д., Пономарев А. Н. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978, вып. 8, с. 46.
- Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 30.
- Hoffman A. S., Ratner B. D. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 1, p. 423.
- Баранбайм Н. К., Протасов В. Г. А. с. 203898 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1967, № 21, с. 82.
- Hayakawa K., Kawase K., Yamakita H. Radioisotopes, 1970, v. 19, № 2, p. 81.
- Postnikov V. A., Lukin N. Ju., Maslov B. V., Plate N. A. Polymer Bull., 1980, v. 3, № 1—2, p. 75.
- Григорьев Ю. Н., Савостьянов В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Загорец П. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1765.
- Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколоян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978, с. 165, с. 180.
- Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972, с. 117.
- Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 12, с. 866.
- Барвинок М. С., Машков Л. В. Журн. неорган. химии, 1974, т. 19, № 2, с. 571.
- Бемфорд К., Барб У., Джэнкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 235.