

3. Керча Ю. Ю., Лапгий С. В., Корсакова Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 185.
4. Yang C. Z., Hwang K. K. S., Cooper S. L. Makromolek. Chem., 1983, В. 184, S. 651.
5. Miller J. A., Hwang K. K. S., Cooper S. L. J. Macromolec. Sci. Phys., 1983, v. 22, № 2, p. 321.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Дмитрук Н. В., Цукрук В. В., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В., Васильевская Г. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1628.
7. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шрубович В. А., Шевченко В. В. Докл. АН УССР. Б, 1984, № 10, с. 42.
8. Лапгий С. В., Керча Ю. Ю., Гайдук Р. Л., Ватулев В. Н., Косенко Л. А., Штомпель В. И. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 2, с. 93.
9. Watanabe M., Takizawa Y., Shinohara J. Polymer, 1983, v. 24, № 4, p. 491.
10. Moacanin J., Cuddihy E. F. J. Polymer Sci. C, 1966, v. 14, p. 331.
11. Hocker J. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 12, p. 2879.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
25.XII.1984

УДК 541(64+15)

## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ГАЗОФАЗНОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

*Натанзон Л. И., Тарасенко В. А.*

В последние годы появилось значительное число работ по радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы. Обладая достоинствами других радиационно-химических методов, газофазная прививка свободна от присущих им недостатков: метод более универсален и исключает образование гомополимера в системе [1—3]. При изучении широкого круга систем, включающих как органические, так и минеральные подложки, были выявлены основные кинетические закономерности протекания процессов прививочной полимеризации в подобных системах [3]. В указанных работах все измерения проводили гравиметрическими методами. Как правило, величину начальной скорости реакции получали экстраполяцией наклона кинетических кривых накопления привитого полимера к начальному моменту времени. Однако выделение теплоты полимеризации в начальный момент времени вызывает сдвиг сорбционного равновесия и изменение веса модифицируемой подложки. Таким образом, точность определения скоростей оказывается невысокой, так как на кинетику прививки накладывается кинетика десорбции. Вследствие того что достоверность получаемых результатов уменьшается по мере возрастания величины сорбции, как правило, ограничиваются относительной упругостью паров мономеров  $p/p_0 < 0,1$ . В то же время изменение относительной упругости пара может влиять на порядок реакции по мономеру [2, 4], что также может сказаться на кинетике процесса.

Другой недостаток гравиметрических методов определения скоростей радиационной газофазной прививочной полимеризации — использование небольших навесок материалов, в частности при работе с предварительно модифицированными подложками. Вследствие значительной неравномер-

ности степени прививки по объему материала в процессе получения модифицированных образцов использование их в качестве подложек приводит к необходимости набора значительной статистики для нахождения значения скорости, соответствующего заданной степени модифицирования.

С целью более точного определения скоростей газофазной прививочной полимеризации и приближения кинетических опытов к условиям получения модифицированного материала на пилотных установках [5] нами была разработана методика, в которой скорость процесса определяли по скорости разогрева модифицируемого материала непосредственно в реакторе в ходе экзотермической реакции прививочной полимеризации. Разработанная методика позволила существенно уменьшить погрешность в определении скорости процесса. Кроме того, появилась возможность исследовать кинетические зависимости в системах при значительно более высоких относительных упругостях паров мономеров (до  $p/p_s < 0,7$ ), когда экстраполяция скорости к начальному моменту времени особенно затруднена.

Радиационную прививочную полимеризацию из газовой фазы проводили в цилиндрическом реакторе с термостатируемыми стенками [6]. Длина реактора составляла 340, а диаметр 115 мм. Пространственно-временное распределение температур внутри реактора определяли с помощью системы термодатчиков и регистрировали автоматически двенадцатиточечным потенциометром РСН-4. Реактор термостатировали, а затем систему вакуумировали до остаточного давления 13,3 Па и соединяли с мономером, предварительно дегазированным путем трехкратного замораживания и размораживания. После достижения сорбционного равновесия реактор с модифицируемым волокном помещали в поле излучения и за протеканием прививочной полимеризации наблюдали по изменению температуры волокнистой массы в различных точках реактора.

Протекающие внутри цилиндрического реактора процессы выделения тепла в результате полимеризации и теплопереноса из материала к стенкам могут быть описаны уравнением теплопроводности с внутренними источниками тепла

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q(r, t) \quad (1)$$

с начальными и граничными условиями

$$T(r, 0) = T_0, \quad T(r_0, t) = T_0,$$

где  $C$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$  — теплоемкость, плотность и теплопроводность материала;  $T_0$  — начальная температура;  $r$  — радиус реактора.

Мощность тепловых источников в единице объема материала  $Q$  в любой точке реактора пропорциональна скорости реакции в данной точке и, следовательно, может быть представлена в виде

$$Q(r, t) = Q_0 \exp[-E_{a\phi}/RT(r, t)], \quad (2)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $E_{a\phi}$  — температурный коэффициент скорости реакции, определяемый при постоянной упругости пара мономера.

При временах регистрации процесса, много меньших характеристического времени разогрева материала, теплопроводностью волокнистой массы в уравнении (1) можно пренебречь. В этом случае система подобна адиабатическому калориметру, и скорость роста температуры волокнистого материала пропорциональна скорости тепловыделения. Ранее были определены теплофизические характеристики ПП- и капроновой волокнистой массы [6]. Плотность материала измеряли при каждой загрузке реактора. Из этих данных в каждом конкретном случае находили характеристическое время разогрева системы  $\tau = C\rho r_0^2/\lambda$ .

Для указанного реактора при плотностях набивки  $\sim 100$  кг/м<sup>3</sup> характеристические времена разогрева системы составляли более 30 мин, что поз-

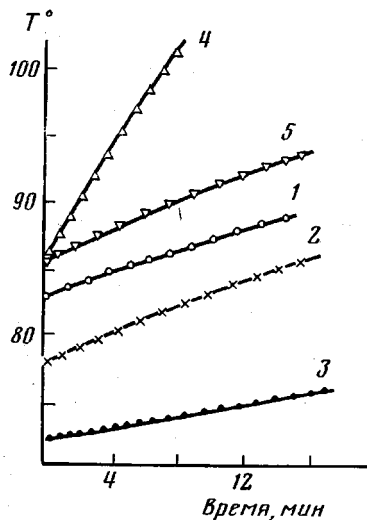


Рис. 1

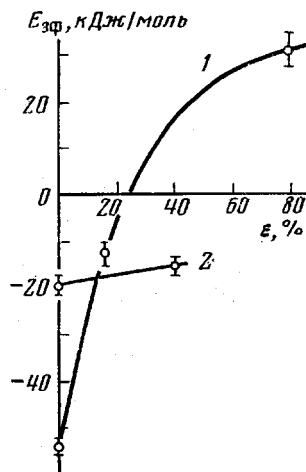


Рис. 2

Рис. 1. Изменение температуры на оси реактора при прививке акриловой кислоты на ПП-волокно (1-3) и акрилонитрила на полиамидное волокно (4, 5): 1, 4 — исходное волокно; 2 —  $\epsilon=0,18$ ; 3 —  $\epsilon=0,76$ ; 5 —  $\epsilon=0,4$

Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента скорости прививки на ПП-волокно (1) и капроновое волокно (2) от количества привитого полимера в материале

волило регистрировать разогрев материала в адиабатическом приближении по крайней мере в течение 10 мин. В тех случаях, когда указанного времени оказывалось недостаточно для получения необходимой точности эксперимента, параллельно проводили серию опытов, в которых по мере разогрева волокна в модельной установке синхронно повышалась температура стенок реактора. Это исключало возникновение тепловых потоков внутри модифицируемого материала и способствовало повышению точности эксперимента.

Исследовали системы ПП-волокно — акриловая кислота и ПА-волокно — акрилонитрил, для которых большинство кинетических параметров, в частности значения температурного коэффициента реакции прививочной полимеризации на исходных материалах, известны из литературы. В опытах были использованы выпускаемые промышленностью волокна и мономеры квалификации ч. Облучение проводили на изотопных установках К-150000 с источниками излучения  $^{60}\text{Co}$ . Мощность дозы в опытах составляла  $39 \pm 8$  рад/с. Опыты проводились в температурном интервале  $72-100^\circ$  при упругости паров мономеров  $4,6 \cdot 10^3$  для акриловой кислоты и  $6,6 \cdot 10^4$  Па в случае прививки акрилонитрила.

Типичные кривые разогрева волокна в опытах по радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы приведены на рис. 1. Наличие значительного прямолинейного участка позволяет определять скорости процесса прививки по кривым разогрева материала с достаточно высокой точностью. Для данного реактора точность определения скоростей была не менее 5%, при увеличении же размеров реактора погрешность уменьшается вследствие повышения адиабатичности системы.

Были получены кинетические кривые роста температуры модифицируемого волокна при прививке акриловой кислоты и акрилонитрила для различных количеств привитого полимера.

На рис. 2 приведены зависимости температурного коэффициента  $E_{эф}$  скорости реакции от количества привитого полимера в обеих системах. Как видно, в случае прививки акриловой кислоты на ПП-волокно наблюдается значительное возрастание величины  $E_{эф}$  от  $-54,5 \pm 8,0$  до  $32,2 \pm 6,0$  кДж/моль при переходе от исходного материала к волокну, модифициро-

ванному прививкой 76 вес. % полиакриловой кислоты. Последнее не удивительно, так как температурный коэффициент скорости обусловлен не только энергией активации прививочной полимеризации, но и температурными параметрами сорбции.

В случае прививочной полимеризации акрилонитрила на капроновое волокно также наблюдается некоторое увеличение температурного коэффициента скорости реакции от  $-19,2 \pm 3,2$  для исходного волокна до  $-15,1 \pm 3,2$  кДж/моль при степени прививки 40 вес. %. Слабая зависимость  $E_{\text{эф}}$  от степени прививки, наблюдаемая в данном случае, хорошо согласуется с полученным гравиметрическим методом «постоянством» скорости процесса при прививке акрилонитрила на ПА-волокно [1].

Сравнение полученных в данных системах результатов с приведенными в литературе данными для температурных коэффициентов скорости прививочной полимеризации в случае малых относительных упругостей паров мономеров [1, 7] показывает достаточно хорошее их совпадение. Полученные данные указывают на необходимость учета зависимости  $E_{\text{эф}}$  от степени прививки при проведении процесса модифицирования волокон до значительной глубины.

Таким образом, метод с высокой точностью позволяет регистрировать скорости процессов и проводить их измерения непосредственно в процессе получения опытных партий на пилотных установках типа [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Власов А. В., Михайлов Н. В., Рафиков С. Р., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л. В кн.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Карпов В. Л. М.: Наука, 1966, с. 139.
2. Малахова Л. И., Власов А. В., Михайлов Н. В., Цетлин Б. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 751.
3. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В кн.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1973, с. 108.
4. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 67.
5. Оськин В. С., Пономарев А. Н., Власов А. В., Цетлин Б. Л. В кн.: Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1972, с. 496.
6. Натанзон Л. И., Гарасенко В. А. Хим. волокна, 1983, № 4, с. 38.
7. Малахова Л. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ВНИИВ, 1974.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
27.XII.1984

УДК 541.64 : 532.77

## ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ЭПОКСИДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*Маржевич М. А.*

Сетчатые полимеры на основе реакционноспособных олигомеров часто синтезируют в растворе. Основные требования, предъявляемые к растворителю, заключаются в создании гомогенного раствора, обеспечивающего полное смешение компонентов. Отверждение таких систем после удаления растворителя приводит к получению спитых сетчатых полимеров со статистическим распределением узлов на молекулярном уровне. Однако для ряда систем растворитель — олигомер (полимер) было установлено [1], что олигомеры образуют ассоциаты. Наличие ассоциатов и их размер зависят прежде всего от термодинамического качества растворителя. В плохих растворителях взаимодействие олигомер — олигомер предпочтитель-