

УДК 541.64:547.391

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРИВИВОЧНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИЭТИЛЕН

© 1995 г. Р. А. Замыслов, Н. К. Китаева, Б. С. Карпо

Обнинский филиал Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 29.01.94 г.

Изучено влияние фенола, *n*-метоксифенола, пирокатехина, гидрохинона и воды на кинетику прививочной полимеризации акриловой кислоты к радиационно-пероксидированному ПЭ. Приведены электрохимические и деформационно-прочностные характеристики полученного привитого сополимера. Установлен ряд относительной активности фенольных замедлителей как регуляторов длины привитой цепи.

Полимеры, содержащие ионогенные группы, широко используются в химических источниках тока в качестве сепараторов для разделения электродов по электронной проводимости [1]. Эти сепараторы должны иметь низкое сопротивление, достаточную механическую и химическую стойкость и быть максимально однородными.

В ряде работ [2, 3] изучался процесс радикальной (ко)полимеризации, в том числе и прививочной, в присутствии фенольных замедлителей (ФЗ). Действие ФЗ объясняется в основном захватом радикала фенолом с образованием ион-радикала. Кроме того, авторы работы [4] предполагают влияние гидрохинона на скорость диффузии мономера в глубь пленки в процессе прививочной полимеризации акриловой кислоты (АК) на пленки ПЭ из ее толуольных растворов.

В настоящее время процесс прививочной полимеризации АК к пероксидированному ПЭ в основном проводят в разбавленных водных растворах (40 - 10% АК) по периодическому способу [5, 6]. Организация непрерывного процесса по данному методу очень сложна по двум причинам: высокая температура [5] (373 К, при этом значительно уменьшается механическая прочность ПЭ) и большое время проведения процесса [5, 6] (1 - 3 ч, при этом необходима очень малая скорость протяжки, что ведет к низкой производительности). Возможно разделение стадии прививки и целевой обработки сополимера с облучением исходной ПЭ-пленки на ускорителе электронов до интегральной дозы 30 Мрад [6]. Этот метод предъявляет повышенные требования к точности реверсивного перемещения пленки в прививочном растворе, а также высокой стабильности работы ускорителя.

Чтобы совместить стадии прививки и обработки, мы проводили реакцию сополимеризации в концентрированных растворах (от 80 до 90%).

При этом температуру реакции можно снизить до 343 ± 10 К, а время пребывания пленки в реакторе сократить до 5 - 10 мин. Поскольку сульфат двухвалентного железа недостаточно растворим в концентрированных растворах АК, он был заменен на соответствующий акрилат.

Цель настоящей работы – изучение влияния ФЗ и концентрации мономера на кинетику прививочной полимеризации АК на ПЭ, в частности на длину привитой цепи, и влияния степени прививки на физико-механические и электрохимические свойства получаемого сополимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования кинетики прививочной полимеризации проводили по методике, подробно описанной в работе [7]. Пленки радиационно-окисленного на гамма-установке КВС-10 ПЭВД толщиной 20 мкм (ГОСТ 15313-003 марка Т) помещали в раствор АК (ТУ 6-09-4131-83) при температуре 343 К. Мощность поглощенной дозы и экспозицию выбирали по значению концентрации гидропероксидов в пленке. В качестве восстановителя гидропероксидных групп использовали акрилат двухвалентного железа, который получали растворением окиси двухвалентного железа в АК. Индивидуально акрилат железа не выделялся. Концентрацию ионов железа определяли на фотоколориметре по спектру поглощения его сульфосалицилового комплекса [7]. Привитые пленки отмывали от гомополимера горячей водой в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Степень прививки определяли гравиметрически относительно исходного веса образца с коррекцией на влажность. Используемые ФЗ: фенол (ГОСТ 6417-72, ч. д. а.), *n*-метоксифенол (ПМФ) (ТУ 6-09-1248-76, ч.), пирокатехин (ТУ 6-09-4025-75, ч.), гидрохинон (ГОСТ 19627-74,

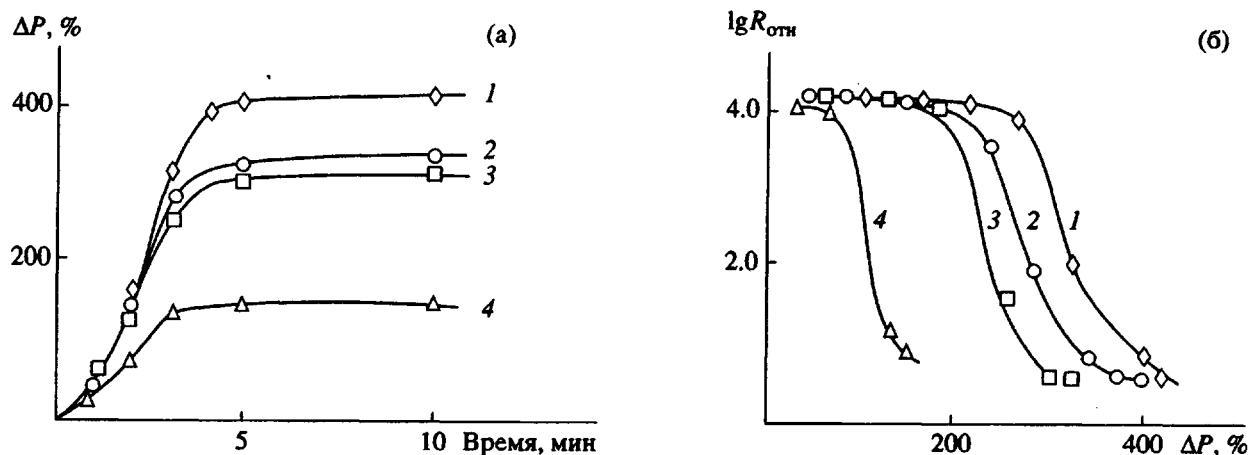


Рис. 1. Кинетика прививки АК к ПЭВД (а) и зависимость логарифма относительного сопротивления от степени прививки (б). $[\Phi_3] = (1.8 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ моль/л; 1 – фенол, 2 – ПМФ, 3 – пирокатехин, 4 – гидрохинон.

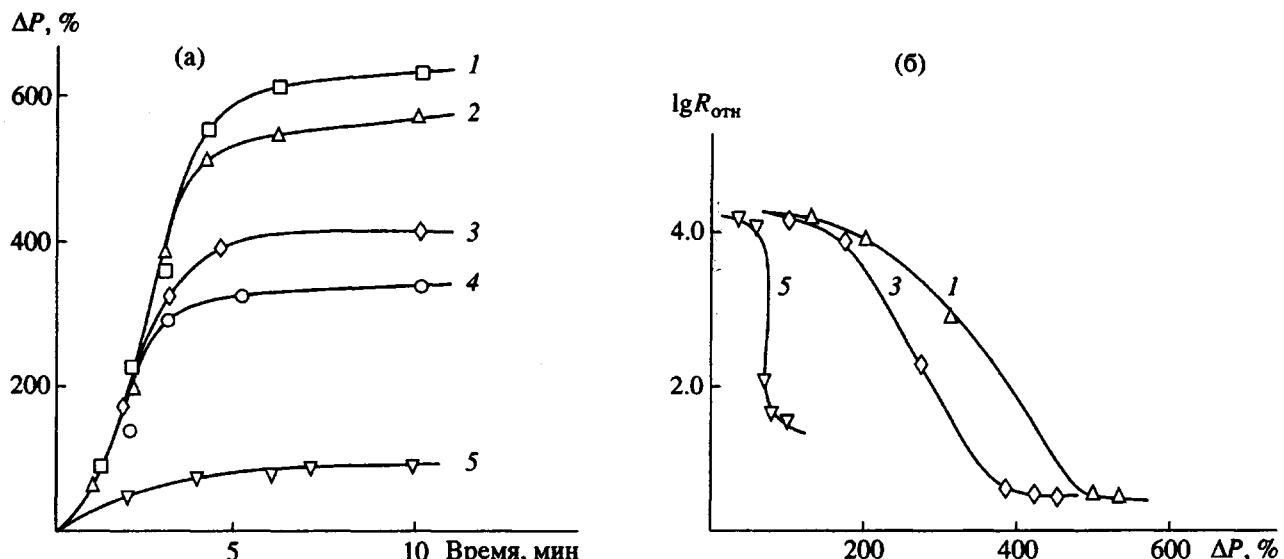


Рис. 2. Кинетика прививки АК к ПЭВД (а) и зависимость логарифма относительного сопротивления от степени прививки (б). Концентрация ПМФ в прививочном растворе 0 (1); 4.5×10^{-4} (2); 9×10^{-4} (3); 9×10^{-3} (4) и 9×10^{-2} моль/л (5).

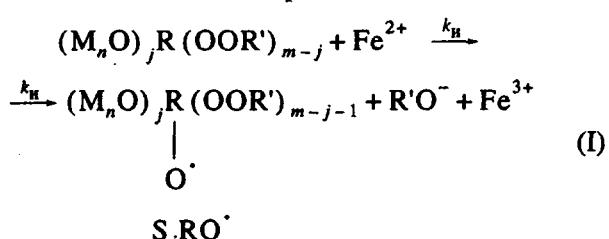
сорт высший) очищали перекристаллизацией из водных растворов. Электросопротивление относительно 40% КОН измеряли по методике [8]. Деформационно-прочностные свойства привитого сополимера измеряли на приборе УМИВ-3, дополненном климатической камерой, позволяющей регулировать температуру и влажность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представим процесс прививки схемой реакций (более подробно изложено в работе [7]), в которой R – молекула матричного полимера; R' – H или алкил; j = 0 – m – номер центра активации; i = 0 – n – число звеньев мономера в привитой вет-

ви; M – молекула акриловой кислоты; In – молекула замедлителя или ингибитора.

1. Инициирование кинетической цепи с образованием алкоксильных радикалов.



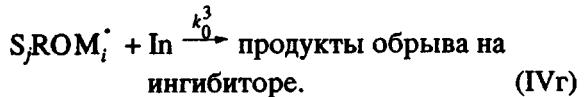
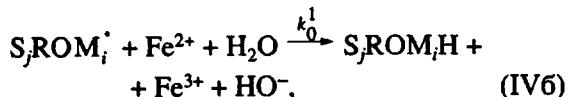
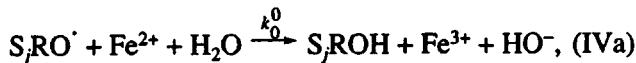
2. Инициирование привитой (материальной) цепи.



3. Рост привитой цепи.



4. Обрыв цепи.



На основании этой схемы было получено уравнение для скорости прививки [7]

$$w = \frac{k_{p0} k_n k_p [M]^2 [Fe^{2+}] [R(OOR')_m]}{n(k_0^0 [Fe^{2+}] [H_2O] + k_{p0} [M]) (k_0^1 [Fe^{2+}] [H_2O] + k_0^2 + k_0^3 [In])}. \quad (1)$$

Для исследования активности замещенных фенолов были получены кинетические кривые прививочной полимеризации АК на ПЭ (рис. 1а). Как видно, ФЗ практически не изменяют начальную скорость реакции, но влияют на значение предельной степени прививки ΔP_{\max} . Исходя из физической модели процесса прививочной полимеризации АК на ПЭ, приведенной в работе [7], полагаем, что при достижении ΔP_{\max} происходит соединение фронтов прививки, реализуются все гидропероксидные группы ПЭ и образец становится ионопроводным (рис. 1б).

По значению ΔP_{\max} можно рассчитать среднюю длину привитой цепи

$$n = \frac{10\Delta P_{\max}}{M_m [R(OOR')_m]}, \quad (2)$$

$$n = \frac{[M] \sum_{j=0}^m \sum_{i=0}^n k_{pi} [S_jROM_i^{\cdot}]}{[Fe^{2+}] [H_2O] \sum_{j=0}^m \sum_{i=0}^n k_{0i}^1 [S_jROM_i^{\cdot}] + \sum_{j=0}^m \sum_{i=0}^n [S_jROM_i^{\cdot}] (k_{0i}^2 + k_{0i}^3 [In])}. \quad (3)$$

Приняв допущение о равной реакционной способности привитых полимерных радикалов, из уравнения (3) получим (\bar{k} – усредненные константы):

$$n = \frac{\bar{k}_p [M]}{\bar{k}_0^1 [Fe^{2+}] [H_2O] + \bar{k}_0^2 + \bar{k}_0^3 [In]}. \quad (4)$$

Как следует из уравнения (4), при прочих равных условиях длина привитой цепи обратно пропорциональна концентрации ингибитора, что подтверждается экспериментом (табл. 2). Порядок реакции по ингибитору (табл. 2) рассчитывают путем обработки на ЭВМ зависимости длины привитой цепи от концентрации ПМФ. Изменение порядка реакции, по нашему мнению, также связано с переходом реакции из диффузионной в

где M_m – молекулярная масса мономера; $[R(OOR')_m]$ – концентрация гидроперекисных групп ПЭ, моль/кг. На основании этого получен ряд активностей ФЗ (табл. 1).

Реакционную способность ФЗ в зависимости от концентрации изучали на системе с ПМФ (рис. 2а). Как видно, изменением количества ПМФ в прививочном растворе можно регулировать ΔP_{\max} от 80 до 640%. Концентрация ПМФ до 0.009 моль/л практически не влияет на начальную скорость прививки. Длина привитой цепи уменьшается почти в 8 раз при увеличении концентрации ПМФ от 0 до 0.09 моль/л. В соответствии с приведенной выше схемой длина привитой цепи равна отношению скоростей роста и обрыва цепи [9]

кинетическую область (этот же эффект, по-видимому, наблюдали авторы работы [4]).

Содержание ПМФ влияет на динамику сближения фронтов прививки: при больших концент-

Таблица 1. Влияние замещенных фенолов на процесс прививочной полимеризации (концентрация ФЗ $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ моль/л, температура 343 ± 1 К, концентрация воды 10%)

Замещенный фенол	Длина цепи	Относительная реакционная способность
Гидрохинон	155	2.7
Пирокатехин	323	1.3
ПМФ	351	1.2
Фенол	426	1.0
-	506	-

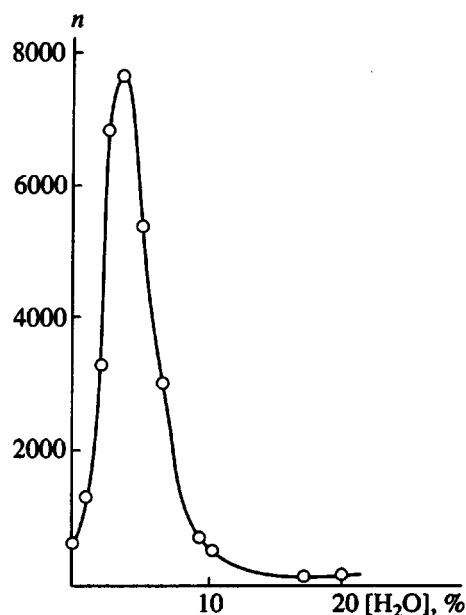


Рис. 3. Зависимость длины привитой цепи от концентрации воды в прививочном растворе.

рациях ПМФ границы фронта прививки ярко выражены, что наблюдается на срезах образцов, окрашенных родамином С. При уменьшении концентрации ПМФ фронт прививки становится размытым, что сказывается на зависимости ионной проводимости от степени прививки (рис. 2б). Отдельные кластеры "обгоняют" основной фронт, образуя ионопроводные области, определяемые

средним диаметром глобул (который в свою очередь коррелирует с длиной привитой цепи). Таким образом, чем больше концентрация ПМФ, тем более вероятен процесс фронтальной прививки [10].

Зависимость длины привитой цепи от концентрации воды носит четко выраженный экстремальный характер (рис. 3). Левая ветвь этой кривой отражает диффузионный процесс прививки, вызванный недостатком воды для разрыхления привитого слоя, что в свою очередь затрудняет транспорт акриловой кислоты и акрилата железа. После максимума лимитирующей становится стадия обрыва цепи (реакции (1а) и (1б)). Интересно отметить наличие двух диффузионных областей в этом процессе: при малой концентрации воды в прививочном растворе мономер не может пройти через привитой слой (полиакриловая кислота нерастворима в акриловой), при высоких концентрациях воды барьером диффузии реагентов становится ПЭ из-за малой равновесной сорбции воды.

В ряде публикаций [4, 10] обсуждается связь электрохимических и физико-механических свойств привитого сополимера, однако фактических данных по деформационно-прочностным характеристикам этого материала крайне мало. Ионогенные группы привитого сополимера гидратированы, поэтому сравнение свойств образцов данного материала возможно только при одинаковом отношении концентраций карбоксильных групп и воды. На рис. 4 приведены зависимости прочности на разрыв и относительного

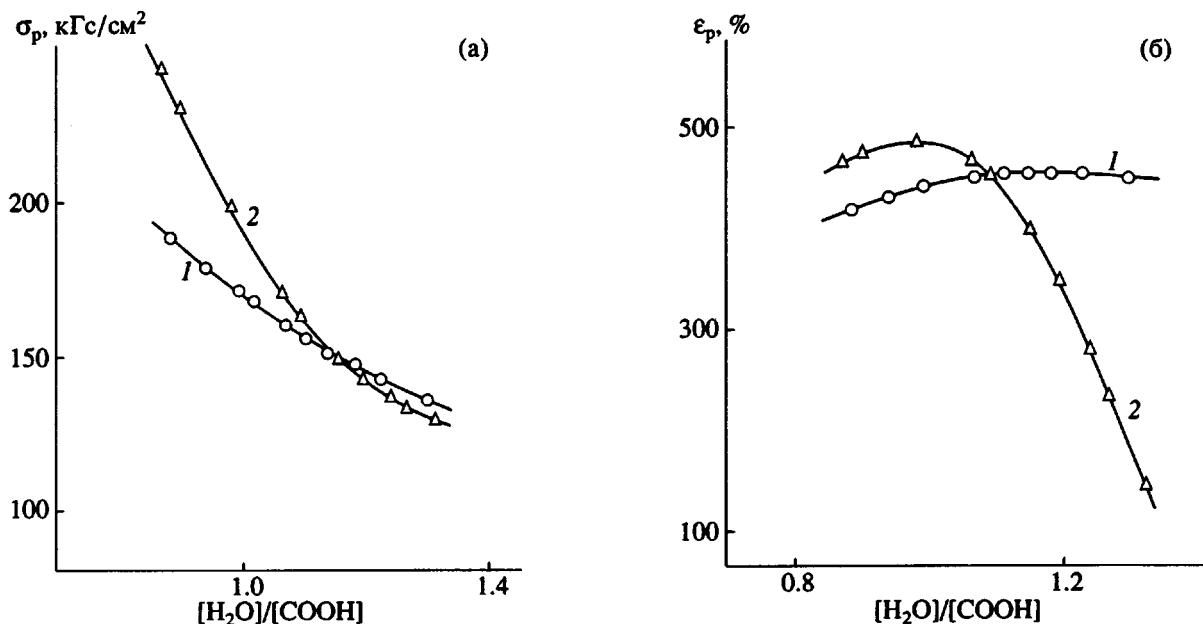


Рис. 4. Зависимость деформационно-прочностных характеристик привитого сополимера от его влажности (отношения концентраций воды и карбоксигрупп). а – прочность на разрыв; б – относительное удлинение. Степень прививки 110 (1) и 235% (2).

Таблица 2. Влияние ПМФ на процесс прививки АК к ПЭ (температура 343 ± 1 К, концентрация воды 10%)

Концентрация ПМФ, г/л	Длина привитой цепи	Порядок реакции по ингибитору
0.05	684	-0.001
0.1	604	-0.05
1	447	-0.3
2	351	-0.46
4	230	-0.73
6	164	-0.94
8	122	-1.1
10	88.2	-1.13

удлинения образцов привитого сополимера от его влажности (отношения мольных концентраций воды и карбоксильных групп). Как видно, для всех образцов с увеличением содержания в них воды прочность падает (при равном отношении воды и карбоксигрупп более прочны образцы с большей степенью прививки). Эластичность полимера может быть охарактеризована относительным удлинением. Как показано на рис. 4б, относительное удлинение образцов со степенью прививки 235% резко падает после того, как содержание воды превысит 1 моль на карбоксильную группу. При степени прививки 110% в изученных пределах влажности эластичность сохраняется.

Таким образом, для получения привитого сополимера с удовлетворительными физико-механическими и электрохимическими свойствами необходима степень прививки $135 \pm 20\%$. В филиале НИФХИ им. Л.Я. Карпова (г. Обнинск) создана установка и организовано производство привито-

го сополимера. Технология включает автономное облучение ПЭ-пленки, прививку и обработку (отмытку, контроль качества, сушку, резку и нарезку) полученного сополимера. Этот способ позволяет получать карбоксикатионитовые мембранны с широким спектром свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.
2. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988.
3. Барабашина Р.А., Споршева Е.И., Фомин В.А., Топоркова И.А., Харитонова В.М., Шацкая Т.Ф. // Хим. пром-сть. 1984. № 2. С. 87.
4. Поликарпов А.В., Осиенко И.Ф., Круль Л.П. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 5. С. 433.
5. Розенблум Н.Д., Кочергинская Л.Л., Житкова Л.Г., Смирнова И.В., Ларченко Г.И., Мартенс Е.В., Марголин Д.М., Терехов В.Д., Васильев Л.А. // Пласт. массы. 1975. № 9. С. 20.
6. Ishigaki I., Sugo T., Senoo K., Takayama T., Machi S., Okamoto J., Okado T. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 5/6. P. 899.
7. Замыслов Р.А., Китаева Н.К., Добров И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 6. С. 11.
8. Животинский П.Б. Пористые перегородки и мембранны в электрической аппаратуре. Л.: Химия, 1978.
9. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
10. Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Университетское, 1986.

Effect of Inhibitors on Grafting Copolymerization of Acrylic Acid to Polyethylene

R. A. Zamyslov, N. K. Kitaeva, and B. S. Karpo

Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Branch),
Obninsk, Kaluzhskaya oblast', 249020 Russia

Abstract – Effect of phenol, *p*-methoxyphenol, pyrocatechol, hydroquinone, and water on kinetics of grafting copolymerization of acrylic acid to radiation peroxidized polyethylene (PE) was studied. Electrochemical and stress-strain characteristics of the resulting graft copolymer were examined. A row of relative activity of phenol inhibitors as chain regulators of length of grafted chain was established.