

УДК 621.3.015:66 095

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО СИНТЕЗА ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНА

МЕХТИЗАДЕ Р.Н. АХМЕДОВ Э.Н.*

Институт Физики НАН Азербайджана

**Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия*

В работе приводятся результаты исследований применения электроразрядного воздействия при проведении химической реакции привитой сополимеризации. Выявлен электрофизический механизм процесса электроразрядной прививки. Показано, что в предложенном методе прививки электроразрядное воздействие играет роль химического инициатора.

Развитие методов синтеза привитых сополимеров значительно расширяет возможности получения полимерных материалов с разнообразными свойствами. К сожалению, большинство химических методов синтеза привитых сополимеров, применяемых в настоящее время, позволяет получать смесь привитого сополимера с гомополимером, который ухудшает качество конечного продукта. Разделение такой смеси довольно затруднительно и, как правило, связано с расходом большого количества органических растворителей. Кроме того, отделение гомополимера требует дополнительных расходов.

Поэтому поиск методов получения привитых сополимеров, не содержащих гомополимера прививаемого мономера, а также исключения или ограничения применения катализаторов в процессе реакции, является актуальной научной и практической задачей.

В данной статье излагаются электрофизические механизмы проведенного впервые электроразрядного синтеза [1] привитого сополимера на основе линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и нитрила акриловой кислоты (НАК) без применения химического инициатора.

Синтез привитого сополимера проводился в специальном реакторе, конструктивно представляющем собой систему стеклянного цилиндра, вдоль оси которого располагается высоковольтный электрод. Для образования резконеоднородного поля диаметр высоковольтного электрода-провода составлял 0,5 мм, а для образования слабонеоднородного поля в качестве высоковольтного электрода применялся металлический цилиндр диаметром 20 мм. Вторым электродом служила заземленная алюминиевая фольга, покрывающая наружную поверхность цилиндра. Указанные электродные системы реактора – “провод-цилиндр” и “цилиндр-цилиндр” позволяли возбуждать в межэлектродном промежутке электрический разряд барьерного типа при приложении к электродам переменного напряжения (50 Гц) достаточной величины: при резконеоднородном поле, $U=11$ кВ; при слабонеоднородном - $U=17$ кВ.

Процесс проводился следующим образом.

Вначале полимер набухал в бензоле в течение 12 часов, затем в реактор вводился мономер НАК, включались электронагреватель, мешалка и в межэлектродном промежутке реактора возбуждался электрический разряд барьерного типа. Реакции проводились под воздействием разряда в резконеоднородном, и в слабонеоднородном электрических полях. Длительность каждой реакции составляла 60 минут.

Реакции проходили при температурах (323 – 353) К; массовые соотношения полимера, мономера и бензола составляли: (3 – 7)%, (0,1-0,8)% и (92-97)% соответственно.

По окончании реакции синтеза было однозначно выявлено отсутствие гомополимера прививаемого мономера. Затем различными методами исследовались свойства полученного конечного продукта [1].

При изучении химических процессов с применением электрических разрядов важный интерес представляют механизмы реакций.

Генерирование свободных радикалов, необходимых для инициирования привитой сополимеризации, в химических реакциях чаще всего достигается путем использования специальных веществ - инициаторов, сравнительно легко подвергающихся гомолитическому распаду под влиянием тепла или света.

Естественно ожидать, что электрический разряд, приводящий к образованию в газе значительного числа возбужденных и ионизованных частиц, может оказывать большое влияние на протекание реакции привитой сополимеризации, которая требует наличия определенного запаса энергии у реагирующих частиц, т.е. энергии активации данной реакции.

Отсутствие термодинамического равновесия в разряде обуславливает значительное превышение средней энергии части электронов над средней энергией других частиц. Эти электроны передают свою кинетическую энергию молекулам реагирующих частиц веществ реакции.

Рассмотрим отдельно процессы, происходящие в реакторе при синтезе сополимера и воздействии как электрического поля при отсутствии какого-либо разряда, так и при электрическом разряде при напряжении, значительно превышающем начальное напряжение разряда.

Действительно, при напряжениях до 11 кВ в резконеоднородном поле в системе «провод - цилиндр» и до 17 кВ в слабонеоднородном поле «цилиндр – цилиндр» (что соответствует начальным напряжениям зажигания разряда в соответствующих конфигурациях поля), протекания процесса прививки практически не наблюдается. Это связано с малой величиной энергии, передаваемой электрическим полем мономеру.

Данные [2], а также полученные расчетным путем значения приведенной напряженности электрического поля E/p для обеих конфигураций, свидетельствуют о том, что в резконеоднородном поле при напряжении между электродами $U_{рнп} = 11$ кВ ($E/p = 0,6$ В/см · Па - 78 В/см · мм. рт.ст.), энергия электронов только лишь у поверхности внутреннего электрода, т.е. максимально возможная энергия, составляет $W_e \approx 5$ эВ. Однако, даже на весьма малом расстоянии от внутреннего электрода энергия, получаемая электронами от электрического поля, резко (в десятки раз!) уменьшается. Поэтому можно заключить, что этой энергии явно недостаточно для разрыва связи С – Н (энергия связи 3,4 эВ [3]) и, следовательно, для протекания процесса прививки. В слабонеоднородном поле при $U_{снп} = 17$ кВ (максимальное значение $E/p = 0,41$ В/см · Па - 53 В/см · мм рт.ст.) энергия электронов в воздухе составляет $W_e \approx 3,5$ эВ, что также недостаточно для интенсивного разрушения связи С – Н, учитывая, что эта величина является максимально возможной, а также возможные потери энергии электронов в процессе воздействия на макромолекулы.

Как было показано выше, процесс прививки наблюдается в резконеоднородном поле при $U_{рнп} > 11$ кВ, а слабонеоднородном поле при $U_{снп} > 17$ кВ, а именно, при условиях существования в межэлектродном промежутке развитого электрического разряда. При воздействии на реагенты электрического разряда условия протекания реакции существенно изменяются, так как энергия электронов в канале разряда намного превышает энергию электронов при доразрядных напряжениях, т.е. напряжениях ниже начального.

Как известно в разрядном канале концентрация и энергия электронов являются

достаточно высокими. Среднюю энергию бомбардирующей смеси (набухший полимер+НАК) электронов $W_{э,ср}$ в электронвольтах можно приближенно вычислить по формуле [4]

$$W_{э,ср} = 8,63 \cdot 10^{-4} \cdot T \left[21 + 33 \lg \left(\frac{0,5}{d} + 44 \right) \right]$$

где d – длина разрядного промежутка, см;

T – температура воздуха в разрядном канале, К.

В наших условиях принимаем: $d = 0,5$ см; $T_r = 300$ К, тогда получим

$$W_{э,ср} = 8,63 \cdot 10^{-4} \cdot 300 \left[21 + 33 \lg \left(\frac{0,5}{0,5} + 44 \right) \right] \approx 20 \text{ эВ}.$$

Если исходить из известного в литературе соотношения, что при ионизации газа электронами энергия около 65% испущенных электронов, превышает энергию ионизации атомарного водорода (13,6 эВ), энергия 40% электронов более, чем вдвое превышает эту величину, а энергия 25% электронов - и более, чем в 4 раза [4], то полученная расчетным путем энергия электронов вполне достаточна для разрыва связи С – Н (энергия связи 3,4 эВ) и, следовательно, протекания процесса прививки.

Механизм осуществления реакции прививки сополимера ЛПЭНП и НАК без применения инициаторов или катализаторов с помощью электрических разрядов можно объяснить следующим образом.

Слабосвязанный водородный атом, благодаря комплексному воздействию разряда, отрывается от макромолекулы полиэтилена с образованием макрорадикала. Наличие неспаренного электрона позволяет свободному макрорадикалу с легкостью вступить в реакцию с НАК, образуя привитый сополимер. Так как при электроразрядном иницировании привитой сополимеризации скорость прививки больше, чем скорость гомополимеризации НАК, образуется продукт, который не содержит гомополимера прививаемого мономера [5]. Роль же инициатора реакции играет электрический разряд.

-
1. *Мехтизаде Р.Н., Ахмедов Э.Н.* Физико- химические механизмы получения привитого сополимера с применением электроразрядных воздействий. Проблемы энергетики, Баку, Элм, 2001, №4, с. 93-96.
 2. Техника высоких напряжений, под. ред. М.В. Костенко, Учебное пособие для вузов, М., Высшая школа, 1973, 528 с.
 3. *Мак Даниель И.* Процессы столкновений в ионизированных газах, перевод с английского, под редакцией академика Л.А. Арцимовича, М., Мир, 1967, 832 с.
 4. *Кучинский Г.С.* Частичные разряды в высоковольтных конструкциях, Л., Ленинградское отделение., 1979, 224 с.
 5. *Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л.* Основы химии высокомолекулярных соединений. Издание второе, М, Издательство Химия, 1967, 516 с.

CALAQ POLİETİLEN SOPOLİMERİN ELEKTRİK QAZBOŞALMALARI VASTƏSİLƏ SİNTEZİNİN MEXANİZMLƏRİ

MEHDİZADƏ R.N., ƏHMƏDOV E.N.

Təqdim olunan işdə elektrik qaz boşalmalarının təsiri şəraitiində aparılan calaq sopolimerləşmə kimyəvi reaksiyanın tədqiqatından alınmış nəticələr verilmişdir və calaq prosesinin elektrofiziki mexanizmi izah edilmişdir. Göstərilmişdir ki, təklif edilmiş metod zamanı kimyəvi inisator rolunu elektrik qaz boşalması oynayır.

THE MECHANISM OF ELECTRODISCHARGE SYNTHESIS OF POLYETHYLENE'S GRAFT COPOLYMER

MEKHTIZADEH R. N., AKHMEDOV E. N.

In this article examination results of electrical discharges application at carrying out of grafting chemical reaction are shown and the electro-physical mechanism of electrical discharge inoculation process is also revealed. It is shown, that electrical discharge action plays the role of chemical initiator in suggested method of an inoculation.