

УДК 678.742.3–48: 547.391.1: 678.7.04

Л.М. ПРИГОЖАЕВА, Л.П. КРУЛЬ, Е.А. СЕМЕНЕНКО, А.П. ПОЛИКАРПОВ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОЛОКНИСТОГО КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПРИВИТОЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Fibrous carboxylic cation-exchanger has been prepared by acrylic acid grafting to the polypropylene fibers preliminarily exposed to γ irradiation of ^{60}Co in air. A thermal stability of the cation-exchanger prepared has been studied by the combined thermal analysis and volumetry as well. The stability of the grafted fibers to a thermal oxidative destruction has been shown to decrease in the presence of iron (III). When a cross-linking co-monomer was used during the synthesis a reduced oxygen consumption rate has been determined, while oxidation induction period value being unchanged. The same peculiarities have been observed when hydroperoxide and peroxide compounds were decomposed.

Радиационная прививочная полимеризация акриловой кислоты (АК) к полипропиленовым (ПП) волокнам – удобный и хорошо известный способ получения волокнистых ионообменных материалов с карбоксильными группами [1]. На практике распространение получили методы синтеза, основанные на предоблучении ПП волокон γ -лучами ^{60}Co или ускоренными электронами на воздухе или в инертной атмосфере, поскольку метод прямой прививки (совместное облучение ПП и раствора мономера) приводит к образованию большого количества побочного продукта (гомополимера АК) [2]. Именно в результате предоблучения ПП волокон γ -лучами ^{60}Co на воздухе получают волокнистый ионит ФИБАН К-4, выпускаемый опытно-промышленным участком ИФОХ НАН Беларуси [3].

Изменения в химическом составе и надмолекулярной структуре волокон, происходящие при синтезе, приводят к снижению устойчивости волокнистого катионита к процессам окислительной деструкции, протекающим при его хранении и эксплуатации, что, в свою очередь, снижает показатели деформационно-прочностных свойств материала. К числу химических факторов, которые могут способствовать окислительной деструкции привитого сополимера, относится образование в процессе прививочной полимеризации пероксидных и гидропероксидных соединений в результате взаимодействия полимерных цепей с кислородом. Поскольку окисление протекает в жесткой матрице аморфно-кристаллического полимера, этот процесс является длительным и может продолжаться в течение нескольких лет после облучения на воздухе [4]. Кроме того, продукты взаимодействия окисленных полимерных цепей могут реагировать с ионами переходных металлов, используемых при прививке. Присутствие же переходного металла в полимерной цепи может ускорять термоокисление полимера. Радиационная прививка АК к ПП включает свободно-радикальный стерически не контролируемый рост цепи, поэтому привитая полиакриловая кислота (ПАК) не кристаллизуется, вследствие чего интегральная степень кристалличности привитого волокна снижается по сравнению с исходным. В результате привитое волокно становится более доступным для кислорода, что также способствует термоокислению.

С практической точки зрения значительный интерес представляет вопрос о том, как условия проведения радиационной прививочной полимеризации АК к ПП волокнам, а также последующая обработка привитых волокон могут повлиять на их термоокислительную устойчивость. Цель данной работы – установить характер влияния на термоокисление волокнистого катионита бифункционального сшивающего агента (сомономера), который вводят в реакционную смесь при получении радиационно-привитых сополимеров ПП-пр-ПАК [5], а также макромолекулярных пероксидных соединений и ионов железа(III), присутствующих в сополимере при использовании сернокислого аммоний-железа(II) (соли Мора) как компонента иницирующей системы при низкотемпературной прививочной полимеризации.

Экспериментальная часть

Синтез привитых сополимеров осуществляли методом предоблучения ПП волокон γ -лучами ^{60}Co на воздухе на γ -установке РХМ- γ -20. В качестве исходного полимера использовали ПП штапельное волокно производства ОАО «Комитекс» (линейная плотность – 0,33 текс, диаметр – 20 мкм). Волокно, отмытое от замасливателя этанолом в аппарате Сокслетта, облучали на воздухе γ -лучами ^{60}Co (доза – 60 кГр мощностью – 0,4 Гр/с), а затем выдерживали при 25 °С (термостат ТС-80М-2) в 20 % водном растворе АК в присутствии соли Мора (4,6 г/л) и сшивающего агента (0,5 мол. % от АК). В качестве сшивающего агента применяли N,N'-метилден-бис-акриламид (МБАА).

Степень прививки (ΔP) рассчитывали в процентах от массы исходного ПП. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли титриметрически и выражали в миллимолях карбоксильных групп на 1 г высушенного сорбента в Н-форме. Перевод привитой ПАК в Н-форму проводили в 0,5 н соляной кислоте. Содержание Fe(III) в привитом волокне определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Spekt AA-200 после десорбции 0,5 М ортофосфорной кислотой. Содержание пероксидных групп в привитом сополимере определяли йодометрически. Образец выдерживали в 1 % растворе иодида натрия в уксусном ангидриде в течение 30 мин при 80 °С в атмосфере аргона, выделившийся йод титровали 0,01 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Пероксидные группы удаляли обработкой привитых волокон 1 % раствором иодида натрия в уксусном ангидриде при 80 °С. Волокно после предварительного обесцвечивания раствора с помощью раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ промывали последовательно уксусной кислотой и дистиллированной водой.

Объектами термического анализа были привитые сополимеры как в Fe(III)-содержащей форме, так и в Н-форме, причем в Н-форме изучались сополимеры, содержащие и не содержащие пероксидные группы.

Совмещенный термический анализ проводили в воздушной атмосфере в интервале температур 30–500 °С на приборе NETZSCH STA 449С. Одновременно с программой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) записывали интегральную (ТГ) и дифференциальную (ДТГ) термогравиметрические кривые. Калибровка теплового потока проводилась с использованием индия в качестве стандарта. Масса исследуемого образца составляла 5 мг, скорость нагрева – 10 °С/мин. Характеристиками термоокислительной устойчивости волокон являлись температура начала термоокислительной деструкции ($T_{н.д}$), величина потери массы образца при 450 °С (Δm_{450}), температура максимума скорости термоокислительной деструкции ($T_{м.д}$) и температура начала термоокисления ($T_{н.ок}$). Величину $T_{н.д}$ определяли по кривой ТГ как абсциссу точки пересечения касательных, проведенных к начальному линейному участку кривой и началу отклонения кривой от нулевой линии, $T_{м.д}$ – по положению на температурной шкале наиболее интенсивного пика кривой ДТГ. Величину $T_{н.ок}$ находили как абсциссу точки пересечения касательных, проведенных к линейному участку кривой ДСК после первого эндотермического пика, соответствующего плавлению кристаллитов ПП, и началу эндотермического пика после плавления кристаллитов ПП. Температуру плавления кристаллитов ПП ($T_{пл}$) определяли по положению первого эндотермического пика кривой ДСК.

Термическое окисление образцов изучали при 138 °С по поглощению кислорода на манометрической установке, принципиальная схема которой описана в [6]. Исследуемый образец массой 200 мг в стаканчике из алюминиевой фольги помещали в ячейку, из которой форвакуумным насосом откачивали воздух. После нагрева до требуемой температуры в систему впускали кислород, начальное давление которого составляло 300 мм рт. ст. За изменением давления следили с помощью жидкостного манометра, заполненного силиконовым маслом ($\rho_m = 0,98 \text{ г/см}^3$). Образцы нагревали в масляном термостате, температура которого поддерживалась с помощью контактного термометра.

Результаты эксперимента

При прививке АК к ПП волокнам в отсутствие МБАА в реакционной смеси были получены волокна ПП-пр-ПАК с $\Delta P = 78\%$ и СОЕ, равной 6,0 ммоль/г. В присутствии МБАА были получены волокна ПП-пр-П (АК-со-МБАА), степень прививки которых равнялась 100%, а СОЕ – 7,5 ммоль/г. Содержание Fe(III) в привитых волокнах, когда привитая ПАК не переводилась в Н-форму, составляло 2 мг/г.

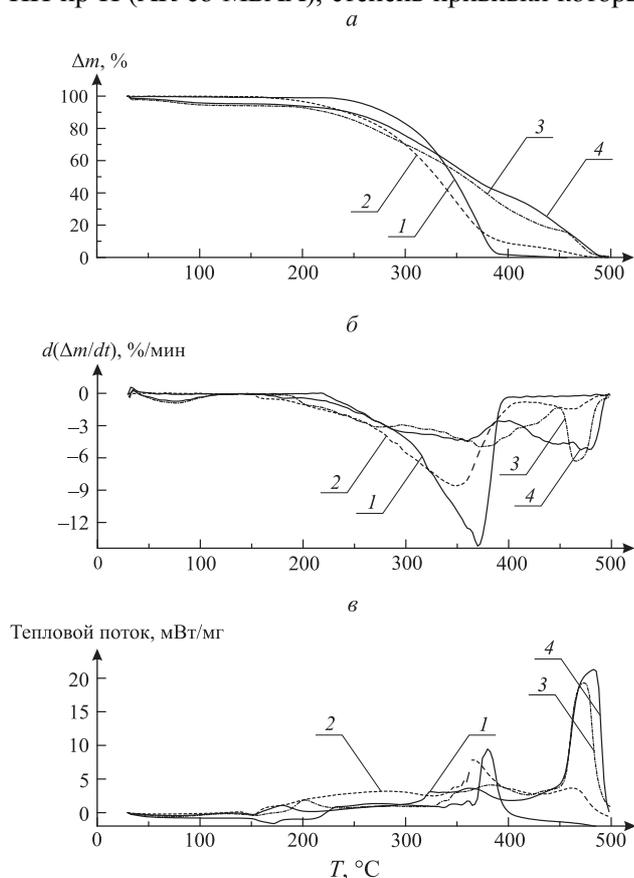


Рис. 1. Кривые ТГ (а), ДТГ (б) и ДСК (в) исходных волокон ПП, отмытых этанолом (1); волокон ПП, отмытых этанолом и облученных дозой 60 кГр (2); волокон ПП-пр-ПАК в Н-форме (3) и в Fe(III)-содержащей форме (4)

туры ориентированного ПП при воздействии ионизирующего излучения. Наряду со снижением температуры плавления облучение ПП приводит к уменьшению величины $T_{н.ок}$ ПП с 212 до 165 °С. Следовательно, облучение ПП волокон дозой, при которой осуществляется прививочная постполимеризация, сопровождается снижением их устойчивости к термическому окислению. Прививка ПАК к ПП волокнам ($\Delta P = 78\%$) не приводит к изменению его $T_{пл}$ по сравнению с ПП, облученным той же дозой, и не сильно сказывается на величине $T_{н.ок}$. Можно отметить, однако, что переход от Н-формы привитой ПАК к Fe(III)-содержащей форме ведет к снижению термоокислительной стойкости привитых ПП волокон, о чем свидетельствует уменьшение $T_{н.ок}$ со 167 до 158 °С.

Таблица 1

Результаты совмещенного термического анализа образцов ПП и привитых ПП волокон

Показатели термических свойств	Образцы			
	ПП, отмытый этанолом	ПП, отмытый этанолом и облученный дозой 60 кГр	ПП-пр-ПАК в Н-форме	ПП-пр-ПАК в Fe(III)-содержащей форме
ДСК				
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	172	152	155	152
$T_{н.ок}, ^\circ\text{C}$	212	165	167	158
ТГ				
$T_{н.д}, ^\circ\text{C}$	231	170	167	158
$\Delta m_{450}, \%$	100	96	83	80
ДТГ				
$T_{м.д}, ^\circ\text{C}$	370	345	372	360

Температуры начала термоокислительной деструкции, при которых из привитых ПП волокон начинают выделяться летучие продукты, совпадают с соответствующими температурами начала термоокисления. Для волокон ПП, отмытых от замазливателя этанолом (как необлученных, так и облученных дозой прививки), величины $T_{н.д}$ оказываются несколько более высокими по сравнению с соответствующими величинами $T_{н.ок}$. Однако характер изменения величин $T_{н.д}$ при переходе от необлученных ПП волокон к облученным дозой прививки и к привитым в Н-форме и в Fe(III)-содержащей форме остается аналогичным характеру изменения величин $T_{н.ок}$, т. е. облучение ПП волокон приводит к снижению $T_{н.д}$ (с 231 до 170 °С), а последующая прививка ПАК – к дальнейшему снижению $T_{н.д}$ (до 167 °С для привитых волокон с ПАК в Н-форме и до 158 °С для привитых волокон с ПАК Fe(III)-содержащей формой). Следовательно, и по характеру изменения температуры термоокислительной деструкции при переходе от Н-формы привитой ПАК к Fe(III)-содержащей форме можно заключить, что привитые волокна с ПАК в Fe(III)-содержащей форме менее устойчивы к термоокислительной деструкции, протекающей при температурах более низких по сравнению с температурами интенсивного разложения полимера, чем привитые волокна с ПАК в Н-форме.

Таким образом, из результатов совмещенного термического анализа в области температур, при которых интенсивное разложение полимера еще не наблюдается, следует, что привитые волокна менее устойчивы к термоокислительной деструкции по сравнению с исходным необлученным ПП волокном. При этом их более низкая термоокислительная устойчивость обусловлена главным образом изменениями, происходящими в химической структуре ПП на стадии предварительного облучения. Перевод привитой ПАК из Fe(III)-содержащей формы, в которой она формируется в процессе прививочной постполимеризации, в Н-форму позволяет несколько повысить устойчивость привитых ПП волокон к термоокислению.

На стадии интенсивного разложения полимера, которая начинается при температуре, превышающей 250 °С, характер влияния воздействия ионизирующего излучения и формирования цепей привитой ПАК на термоокислительную деструкцию полимера изменяется. Так, для ПП волокон, облученных дозой прививки, температура максимума скорости термоокислительной деструкции все еще остается более низкой, чем у необлученного ПП (345 и 375 °С соответственно), однако различие в ее величинах менее существенно, чем в $T_{н.д}$ или $T_{н.ок}$. Для привитых волокон величины $T_{м.д}$ мало отличаются от соответствующей величины исходного ПП. Особенно существенные различия в термоокислительной устойчивости образцов отмечаются при температурах свыше 400 °С. Так, если для исходного ПП волокна, отмытого этанолом, величина потери массы образца при 450 °С составляет 100 %, то для ПП, облученного дозой прививки, – 96 %, а для привитых волокон – около 80 %. На завершающих стадиях термоокислительной деструкции существенную роль начинают играть процессы сшивания остатков цепей и графитизации, которые в случае привитых сополимеров являются преобладающими.

Детальное исследование зависимости термоокислительной устойчивости радиационно-привитых сополимеров ПП-пр-ПАК от таких факторов, как присутствие в реакционной смеси при синтезе бифункционального сшивающего агента, а также макромолекулярных пероксидных соединений и ионов Fe(III), было проведено волюметрическим методом при температуре, меньшей $T_{пл}$ ПП. На рис. 2 представлены кинетические кривые, полученные при окислении образцов в Н-форме и Fe(III)-содержащей форме. Для сравнения приведены данные по окислению ПП волокон, облученных дозой 60 кГр.

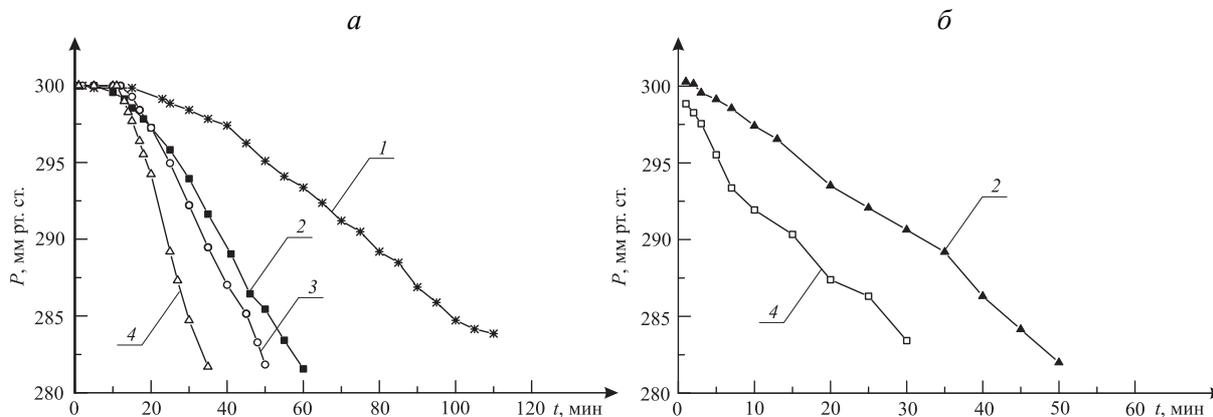


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода при термическом окислении волокон в Н-форме (а) и в Fe(III)-содержащей форме (б): 1 – ПП, облученный дозой 60 кГр; 2 – волокно ПП-пр-ПАК, привитое в присутствии МБАА; 3 – волокно ПП-пр-ПАК, обработанное иодидом натрия; 4 – волокно ПП-пр-ПАК

Все образцы привитых сополимеров ПП-пр-ПАК характеризуются меньшими величинами индукционных периодов окисления τ и более высокой скоростью окисления W по сравнению с облученным ПП волокном (табл. 2). При этом присутствие Fe(III) приводит к значительному сокращению индукционного периода окисления для сшитого с использованием МБАА сополимера, а в случае несшитого образца индукционный период вообще отсутствует.

Таблица 2

Величины индукционного периода окисления и относительной скорости окисления ПП и привитых ПП волокон в кислороде

Образец	τ , мин	W
ПП, отмытый этанолом и облученный дозой 60 кГр	27	1,0
ПП-пр-ПАК в Н-форме	14	4,7
То же после обработки иодидом натрия	14	2,4
ПП-пр-П(АК-со-МБАА) в Н-форме	14	2,0
ПП-пр-ПАК в Fe(III)-содержащей форме	0	4,0
ПП-пр-П(АК-со-МБАА) в Fe(III)-содержащей форме	3	1,7

Обработка Н-формы привитого сополимера ПП-пр-ПАК раствором иодида натрия не влияет на величину индукционного периода окисления. Однако относительная скорость окисления несшитого образца после его обработки иодидом натрия, определенная по наклону линейного участка кинетической кривой поглощения кислорода, почти в 2 раза ниже по сравнению со скоростью окисления необработанного волокна (см. табл. 2).

Введение МБАА в состав привитого сополимера не сказывается на величине индукционного периода окисления, но приводит к снижению скорости окисления сополимера в Н-форме в 2,4 раза. Такое же соотношение скоростей наблюдается для Fe(III)-содержащих форм сшитого и несшитого сополимеров. Можно отметить, что окисление Н- и Fe(III)-содержащих форм одного и того же образца происходит с близкими скоростями.

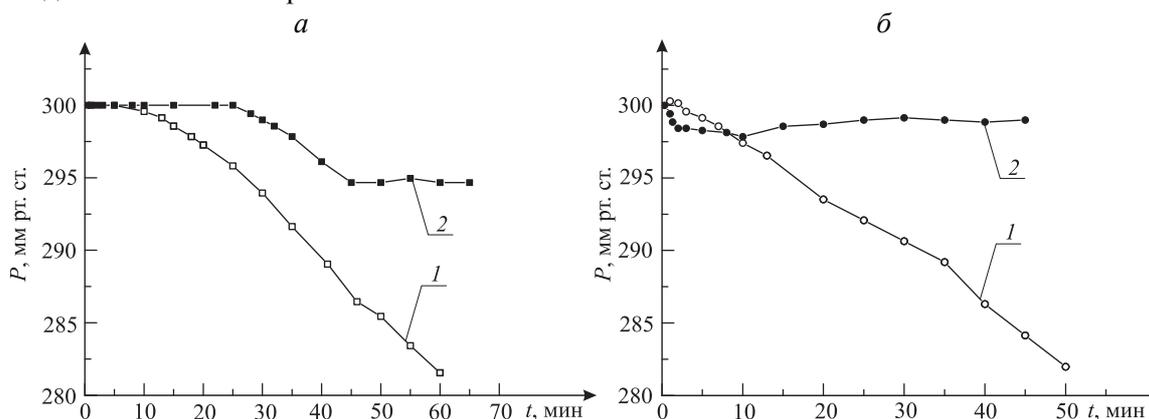


Рис. 3. Влияние продолжительности хранения образца на кинетику поглощения кислорода при термическом окислении волокон ПП-пр-ПАК, привитых в присутствии МБАА в Н-форме (а) и в Fe(III)-содержащей форме (б). Продолжительность хранения после прививки: 1 – 7 сут, 2 – 6 мес.

При термическом окислении образцов привитых волокон в Н-форме, хранившихся в течение 6 месяцев при комнатной температуре ($18 \div 35$ °С), наблюдается увеличение индукционного периода окисления (рис. 3 а). Количество поглощенного кислорода снижается и быстро достигает предела. Волокна, хранившиеся в присутствии Fe(III), вообще перестают поглощать кислород (рис. 3 б). Для облученного ПП в тех же условиях отмечается уменьшение индукционного периода и увеличение скорости окисления полимера (данные не приведены).

Обсуждение результатов

Согласно общепринятым представлениям, склонность полимеров к окислению зависит от наличия слабых связей [7]. В ПП такими связями являются третичные С–Н-связи, причем для данного полимера характерно протекание внутримолекулярного окисления с образованием гидропероксидных групп в соседних звеньях макромолекулы [8]. Подобный механизм окисления предполагают и для ПАК, также содержащей третичные С–Н-связи [9].

С точки зрения химического строения субстрата, подвергающегося окислению, сополимеры ПП-пр-ПАК с близкими степенями прививки, полученные в одинаковых условиях, практически

идентичны независимо от наличия сшивающего агента. С одной стороны, это объясняет тот факт, что сшивающий агент не влияет на индукционный период окисления. С другой – уменьшение скорости окисления сшитых образцов сополимеров (как в Н-форме, так и в Fe(III)-содержащей форме) может быть связано с тем, что сшивки препятствуют развитию цепи внутримолекулярного окисления ПАК.

В [10] показано, что привитый сополимер ПП-пр-ПАК, синтезированный при 70 °С, содержит пероксидные группы в цепях привитой ПАК. Содержание пероксидных групп в образцах исследованных нами привитых сополимеров по результатам йодометрического определения составляет 25÷30 мкмоль/г даже через 3 месяца после синтеза. Можно предположить, что разрушение пероксидных групп в привитом сополимере приведет к изменению параметров окисления. Обработка сополимера иодидом натрия не оказала влияния на индукционный период, но вызвала снижение скорости окисления. Этот результат позволяет предположить наличие других путей инициирования окисления, помимо радикального распада имеющихся в сополимере пероксидных групп, например, отрыв кислородом Н-атома от CH₂-группы простого эфира (RO-CH₂-CH(COOH)~), образующегося в начале привитой цепи при полимеризации АК, иницированной алкоксильными радикалами ПП [11].

Возможно, в пользу этого предположения говорит тот факт, что в присутствии железа(III) индукционный период окисления практически исчезает. Известно [12], что при взаимодействии ионов железа(II) с пероксидом водорода первоначально образуется комплекс металла с пероксидом путем замещения одной из молекул воды в гидратной сфере металла. Далее происходит внутрисферный перенос электрона и образующийся из пероксида гидроксильный радикал может участвовать в окислении органических соединений, а также иницировать полимеризацию мономера. При окислительно-восстановительном инициировании полимеризации с участием органического гидропероксида металл может остаться связанным с образующейся макромолекулой [13], а в случае прививочной полимеризации может существовать в виде металлополимерного комплекса в начале привитой цепи и катализировать ее последующее окисление. Так, известно, что комплексы Fe(III) с органическими лигандами могут подвергаться фотохимической и термической окислительной деструкции за счет внутрисферной передачи электрона от лиганда к металлу с последующей деструкцией лиганда [14].

Таким образом, присутствие Fe(III) в привитом сополимере ПП-пр-ПАК приводит к заметному сокращению индукционного периода окисления, но мало сказывается на скорости развившегося процесса окисления. Возможно, это объясняет близость скоростей окисления Н- и Fe-содержащих форм одного и того же образца.

Следует обратить внимание на то, что образцы привитых волокон, подвергнутые старению при невысокой температуре в течение достаточно длительного периода, перестают поглощать кислород при тех же условиях, что и свежие образцы. Это означает, что окислительные процессы в привитых волокнах достаточно эффективно протекают при невысоких температурах. Понимание причин этих процессов, а также характера влияния на них условий синтеза привитых сополимеров позволяет наметить пути повышения долговременной стабильности таких материалов.

* * *

Методом совмещенного термического анализа установлено, что в области температур, при которых интенсивное разложение полимера еще не происходит, волокна ПП-пр-ПАК менее устойчивы к термоокислительной деструкции, чем исходные необлученные волокна. Более низкая термоокислительная стабильность привитых волокон обусловлена главным образом изменениями, происходящими в химической структуре ПП на стадии предварительного облучения. Перевод привитой ПАК из Fe(III)-содержащей формы, в которой она формируется в процессе прививочной постполимеризации в Н-форму, позволяет повысить устойчивость волокон ПП-пр-ПАК к термоокислению.

Показано, что введение в водный раствор АК при прививочной полимеризации к ПП-волокнам, облученным на воздухе γ -лучами ⁶⁰Co, добавки МБАА, а также последующая обработка привитых волокон с ПАК в Н-форме иодидом натрия вызывают снижение скорости поглощения кислорода, но не влияют на величину индукционного периода окисления при температуре, меньшей температуры плавления его кристаллитов. В присутствии Fe(III) окисление привитых волокон ПП протекает практически без индукционного периода.

ПП волокна с привитой ПАК окисляются и при хранении на воздухе при комнатной температуре, что ведет к снижению поглощающей способности образцов по отношению к кислороду при температуре, меньшей температуры плавления кристаллитов ПП.

1. Bhattacharya A., Misra B. N. // Prog. Polym. Sci. 2004. Vol. 29. P. 767.

2. Soldatov V.S., Pawlowski L., Shunkevich A.A., Wasag H. // New materials and technologies for environmental engineering. Lublin, 2004. № 21. P. 1. P. 49.

3. Медяк Г.В., Шункевич А.А., Поликарпов А.П. и др. // ЖПХ. 2001. Т. 74. Вып. 10. С. 1608.
4. Donahue J. US Patent 4710524, Int. Cl.⁴ C08J 3/28. 1987.
5. Пригожаева Л.М., Поликарпов А.П., Шункевич А.А., Солдатов В.С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 3. С. 46.
6. Шляпников Ю.А., Миллер В.Б., Нейман М.Б. и др. // Высокомол. соед. 1960. Т. 2. С. 1409.
7. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л., 1990. С. 112.
8. Пудов В.С., Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1970. Т. 39. Вып. 1. С. 130.
9. Ulansky P., Bothe E., Hildenbrand K. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1996. Vol. 2. P. 23.
10. Chen J., Yang L., Chen L. et al. // Rad. Phys. Chem. 2004. Vol. 69. P. 149.
11. Уотерс У. Механизм окисления органических соединений. М., 1966. С. 15.
12. Bossmann S.H., Oliveros E., Göb S. et al. // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. P. 5542.
13. Ohkatsu Y., Hara T., Osa T., Misono A. // Bull. Chem. Soc. of Japan. 1967. Vol. 40. P. 1893.
14. Franch M.I., Ayllon J.A., Peral J., Domenech X. // Applied Catalysis B: Environmental. 2004. Vol. 50. P. 89.

Поступила в редакцию 24.03.11.

Лидия Михайловна Пригожаева – младший научный сотрудник лаборатории синтеза и исследования свойств ионообменных волокон ИФОХ НАН Беларуси.

Леонид Петрович Круль – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений.

Елена Алексеевна Семененко – научный сотрудник НИИФХП БГУ.

Александр Петрович Поликарпов – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и исследования свойств ионообменных волокон ИФОХ НАН Беларуси.