

На правах рукописи

МИХАЙЛОВА ЕЛЕНА ГЕОРГИЕВНА

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФОСФОРА В ЭМУЛЬСИЯХ**

02.00.04 — Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1993

644
930.2

№.36.490

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760630 (M)

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Научный руководитель — кандидат химических наук, доцент **Тарасова Н. П.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Бугаенко Л. Т.**; кандидат химических наук, доцент **Ким В. Е.**

Ведущая организация — НПО «Пластик»,

Защита диссертации состоится 14 октября 1993 г. в 14 час. в ауд. 607 на заседании специализированного совета Д 053.34.04 в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева по адресу: 125190, Москва, А-190, Миусская пл., дом 9.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-информационном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат разослан _____ 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Г. А. ДВОРЕЦКОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одной из важнейших задач развития технологии является совершенствование технологических процессов, создание комбинированных производств, обеспечивающих более полное и комплексное использование природных ресурсов, сырья, материалов, энергии, исключающих или существенно снижающих вредное воздействие на окружающую среду. Все возрастающая потребность промышленности в различных соединениях фосфора обусловила активизацию поиска новых технологических решений в области получения фосфорсодержащих материалов. Особый интерес представляет полимерная модификация элементного фосфора - так называемый красный фосфор (КФ) и фосфорсодержащие полимеры (ФСР) на его базе, что связано со значительным расширением области их применения. Способы получения красного фосфора, реализованные в промышленности в настоящее время, основаны на высокотемпературном переделе белого фосфора (БФ) и являются малозффективными и экологически опасными. Эти причины препятствуют широкому использованию красного фосфора в промышленности.

Повышение потребности в фосфоре обусловило также интенсивное развитие электротермического способа получения БФ с вовлечением в переработку низкосортного, не однородного по физико-химическому составу сырья, что привело к серьезным трудностям, связанным с образованием в процессе производства больших количеств фосфорсодержащих шламов, представляющих собой концентрированные трудноразрушаемые эмульсии белого фосфора в воде (содержание P_4 в шламах до 70%). Выход шламов достигает 30% от общего объема получаемого продукта. При этом необходимость переработки фосфорного шлама на целевые продукты определяется не только задачей повышения технико-экономических показателей, но и экологическими причинами, связанными с защитой окружающей среды от воздействия токсичных отходов.

В связи с вышесказанным представляется актуальным изучение основных закономерностей принципиально нового, впервые предложенного метода получения фосфорсодержащих полимеров на основе красного фосфора - радиационно-иницированной полимеризации фосфора в эмульсиях, с целью создания в перспективе более эффективного и экологически более безопасного гибкого технологического процесса получения ФСР, а также, возможно, комплексного метода обезвреживания фосфорных шламов с



одновременным получением фосфорсодержащего продукта.

Цель работы:

- выяснение принципиальной возможности проведения в эмульсионных системах процесса радиационной полимеризации фосфора с получением фосфорсодержащего продукта;

- изучение основных физико-химических закономерностей процесса;

- исследование влияния состава системы и условий проведения реакции на физико-химические характеристики процесса.

Научная новизна. Впервые предложен метод синтеза фосфорсодержащих полимеров радиационно-иницированной полимеризацией фосфора в эмульсиях.

Методами физико-химического анализа изучены состав, структура, свойства образующегося продукта.

Впервые определены некоторые физико-химические параметры процесса полимеризации фосфора в эмульсиях (радиационно-химические выходы образующихся продуктов, скорости реакций, эффективные константы скоростей реакций) при радиационном инициировании. Получены эмпирические зависимости параметров от концентрации эмульгаторов и акцептора ОН-радикалов при различных мощностях поглощенной дозы ионизирующего излучения для систем, содержащих в качестве эмульгаторов амилозу, олеат натрия и натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы.

Установлено, что обрыв полимерных цепей является квадратичным.

Показано, что полимеризация фосфора в эмульсиях протекает в основном на поверхности эмульсионных частиц с образованием полимера, не растворимого в собственном мономере. Это приводит к постепенному уменьшению скорости и радиационно-химического выхода полимеризации с ростом поглощенной дозы излучения.

Предложены схемы процессов, протекающих в эмульсионных фосфорных системах, включающие реакции как синтеза ФСР, так и окисления исходного мономера под действием радикалов, образующихся при радиолизе воды.

Практическая ценность. Предложен новый метод одностадийного получения сложного фосфорсодержащего продукта на основе красного фосфора, позволяющий избежать применения высоких температур для инициирования реакции и снижающий опасность самовоспламенения исходного белого фосфора.

Испытания полученного продукта на спичечно-мебельном

комбинате "Гигант" (г. Калуга) показали возможность его применения в качестве компонента фосфорной массы в спичечном производстве.

Испытания, проведенные в Научно-производственном объединении "Пластик", показали пригодность продукта в качестве антипиреновой добавки к полимерам.

По материалам работы получено авторское свидетельство.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были представлены на V Всесоюзном совещании "Радиационные и гетерогенные процессы" (г. Кемерово, 1990г.), Всесоюзной научно-технической конференции "Экология химических производств" (г. Северодонецк, 1990г.), научно-практическом семинаре "Радиационные технологии в экологии и ресурсосбережении" (г. Калуга, 1991г.), Международной конференции "Нетрадиционные и лазерные технологии NALT 92" (г. Москва, 1992г.), конференциях молодых ученых (МХТИ имени Д.И. Менделеева, 1990-1991г.), на XV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии "Химические проблемы экологии" (Республика Беларусь, г. Минск, 1993г.). На Всероссийском конкурсе работ молодых ученых "Молодые дарования" работа была удостоена первой премии (раздел "Химическая экология") (г. Москва, 1992г.).

Публикации. По теме диссертации имеется 6 публикаций, среди них 1 авторское свидетельство на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (178 наименований) и 4 приложений. Общий объем работы 200 страниц машинописного текста, включая 22 таблицы и 53 рисунка.

ВО ВВЕДЕНИИ обосновывается актуальность работы и определяются цели исследования.

ГЛАВА ПЕРВАЯ представляет собой обзор имеющейся по теме диссертации литературы. В ней рассмотрены и обсуждены данные о свойствах и структуре красного фосфора, о существующих методах его получения, об использовании процессов радиационной эмульсионной полимеризации в синтезе высокомолекулярных соединений, об их механизме, о возможности применения указанного метода для получения фосфорсодержащих полимеров на основе красного фосфора, о методах получения устойчивых эмульсий фосфора в воде, о радиолитическом разложении эмульсионных систем.

ГЛАВА ВТОРАЯ содержит характеристики исходных реагентов; методики проведения экспериментов, выделения, идентификации и количественного анализа продуктов реакции; методы дозиметрии.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ содержит основные экспериментальные данные.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ посвящена обсуждению полученных результатов. На основе седиментационного анализа эмульсионных фосфорных систем, стабилизированных различными неорганическими и органическими соединениями, подобраны вещества и их концентрации, обеспечивавшие необходимую (не менее 3 ч.) стойкость эмульсий.

Различными методами физико-химического анализа определен состав, структура и свойства продукта полимеризации фосфора в эмульсиях под действием γ -излучения.

Показана принципиальная возможность синтеза ФСП на основе красного фосфора методом радиационно-иницированной полимеризации в эмульсиях.

Определены некоторые физико-химические параметры реакций, протекающих в эмульсионных системах, содержащих фосфор, при воздействии ионизирующего излучения (скорости реакций, радиационно-химические выходы образования продуктов и убыли исходного мономера, эффективные константы скоростей реакций). Изучены их зависимости от состава системы и условий проведения реакции. Доказан радикальный характер процесса полимеризации фосфора в эмульсиях. Высказано предположение о том, что основной вклад в инициирование реакции полимеризации с поверхности эмульсионных частиц вносят кислородсодержащие органические радикалы, образовавшиеся в системе при радиоллизе эмульгатора в присутствии кислорода воздуха. На основании полученных данных сделан вывод о преобладании квадратичного обрыва полимерных цепей. Предложены схемы процессов полимеризации и окисления, протекающих в системах. Получены аппроксимационные зависимости, описывающие влияние поглощенной дозы излучения на убыль мономера и накопление продуктов превращения исходных компонентов системы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Экспериментальная часть.

Исходные реагенты и методика эксперимента

В экспериментах применяли белый фосфор ГОСТ 900-75 ЧПО "Фосфор" после дополнительной очистки по стандартной методике.

Эмульсии, содержащие 10 масс.% P_4 , готовили путем ультразвукового диспергирования исходного мономера на установке УЗДН-1 (частота 15 кГц, анодный ток 0.2 А) в водных растворах эмульгаторов. Полученную эмульсию помещали в стеклянные ампулы и

запайвали.

Облучение проводили в установке МРХ-γ-100 при $T = 318$ К. Источником γ-излучения служил изотоп ^{60}Co . Мощность поглощенной дозы излучения определяли методом глюкозной дозиметрии.

Готовый продукт выделяли из конечной суспензии и отмывали от остатков мономера и эмульгатора последовательно водой, изопропанолом и бензолом. В образующихся жидких фазах определяли содержание белого фосфора йодометрическим титрованием и содержание окисленных форм фосфора по унифицированной методике, основанной на спектрофотометрическом методе анализа и позволяющей определять суммарное содержание всех окисленных форм фосфора, а также в отдельности содержание ортофосфатов, полифосфатов и соединений фосфора низших степеней окисления. Концентрации фосфорсодержащих продуктов реакций рассчитывали в молях атомов P на литр реакционной системы ($[P], M$).

Образующийся продукт исследовали методами элементного анализа, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах ^{31}P и ^1H , рентгеноструктурного анализа, термогравиметрического анализа, электронной микроскопии.

2. Результаты эксперимента и обсуждение

2.1 Выбор эмульгаторов.

Выбор эмульгаторов для стабилизации эмульсий проводили с учетом литературных данных о составе и факторах стабилизации фосфорных шламов, являющихся трудноразрушаемыми эмульсиями фосфора в воде. Подбор рабочих концентраций осуществляли на основе седиментационного анализа, проводимого методом турбидиметрии.

Из литературы, посвященной вопросам шламообразования в производстве фосфора, известно, что веществами, стабилизирующими фосфорные шламы, являются различные неорганические соли, анионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) типа мыл с числом атомов углерода 15-17 и различные высокомолекулярные соединения. Однако количественные закономерности стабилизации шламов пока не установлены. В этой связи были проведены опыты по определению стабилизирующей способности следующих неорганических веществ в диапазоне концентраций $10^{-1} - 10^{-6}$ М: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, NaCl , NaH_2PO_2 , Na_3PO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , KCl . По данным седиментационного анализа, наилучшей стабилизирующей способностью обладали соли, содержащие натрий, которые, однако, не обеспечивали требуемой устойчивости системы.

В этой связи были проведены аналогичные эксперименты с применением органических эмульгаторов различных классов:

- неионогенных : ОП-7 (октилфенолэтоксилат), НБС-4 (несимметричные линейные блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида), глюкозы ;
- анионоактивных : олеата натрия и сульфола;
- высокомолекулярных соединений: поливинилового спирта, амилозы, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Катионоактивные ПАВ не стабилизируют эмульсии фосфора в воде, поскольку, как показали исследования, частицы фосфора в воде имеют отрицательный заряд.

По итогам опытов были выбраны следующие вещества, удовлетворяющие требованиям эксперимента:

- амилоза $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$, $n = 1000-2000$, высокомолекулярное неионогенное вещество ;
- олеат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$, анионоактивное ПАВ ;
- натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaKMC) $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x]_n$, $x = 0.8-1.2$, $n=1200-1500$, высокомолекулярное соединение, образующее в воде гелеобразные структуры высокой вязкости.

2.2 Полимеризация фосфора в эмульсиях под действием ионизирующего излучения

Целевым продуктом реакции полимеризации в эмульсионных системах является фосфорсодержащее вещество, выделяемое из образующейся в результате облучения суспензии в виде желто-оранжевого мелкодисперсного порошка плотностью $1.2-1.6 \text{ г/см}^3$. Вещество не плавится. Температуры самовоспламенения образцов составляют от 373 до 533 К в зависимости от условий получения. Продукт медленно окисляется кислородом воздуха.

Получаемый продукт не растворим ни в одном доступном полярном или неполярном растворителе. Исследование образцов продукта методом рентгеноструктурного анализа показало его аморфность.

По данным элементного анализа в продукте содержится 70-80% масс. Р, 5-9% масс. С, 4-6% масс. Н, до 20% масс. О.

Появление в ИК-спектрах продукта полос поглощения, соответствующих связям P-OH (1360 см^{-1}), P-O (1280 см^{-1}), P-O-C (1060 и 844 см^{-1}), P-H (964 см^{-1}) говорит о том, что органические

фрагменты эмульгатора химически взаимодействуют с фосфором. Это соответствует данным спектроскопии ЯМР на ядрах P^{31} в жидкой фазе, где в спектрах наблюдаются пики в слабом поле ($\delta = -1 - 6$ м.д.), относящиеся к окисленным формам фосфора со степенью окисления +5, и дублетные сигналы в спектрах ПМР ($\delta = 6.7$ м.д., $J = 544$ Hz; $\delta = 7.0$ м.д., $J = 643$ Hz) и ЯМР P^{31} ($\delta = 1.29$ м.д., $J = 641$ Hz), относящиеся к структуре PH_2 , которые, видимо, входят в состав продукта в виде концевых групп.

При исследовании образцов продукта методом рентгено-электронной спектроскопии в спектрах Р 2р β обнаружены две компоненты, соответствующие энергиям связи 135 эВ и 130 эВ. Согласно литературным данным, первую можно отнести к окисленным формам фосфора (связь Р-О), вторую к связи Р-Р. Наличие в спектрах ЯМР P^{31} в твердой фазе широкого плохо разрешенного мультиплета в слабом поле свидетельствует о том, что связь Р-Р является полимерной. Таким образом, образующийся продукт можно охарактеризовать как неорганический полимер.

Исследование макроструктуры продукта морфологическим анализом и электронной микроскопией показало, что продукт представляет собой сферические частицы или их фрагменты (рис. 1).



Рис. 1. Микрофотография образца фосфорсодержащего полимера, полученного полимеризацией в эмульсии. Эмульгатор - олеат натрия, $C_9 = 1\%$ масс., $T = 318$ К, $\dot{D} = 2.84$ Гр/с, $D_{\text{сист}} = 504$ кГр. Увеличение 5000х.

Это может быть объяснено лишь тем, что полимеризация фосфора в эмульсии идет на поверхности эмульсионной частицы с образованием пленки полимера, не растворимого в собственном мономере. Этот случай не рассматривается существующими теориями эмульсионной полимеризации (например, Смита-Юрта, Медведева-Шейнкер) и не подчиняется выведенным в них закономерностям. Так, в изученных в работе системах зависимости скорости образования ФСП ($M \cdot c^{-1}$) от концентрации эмульгатора (M) в системе носят линейный характер:

для амилозы и NaKМЦ: $W_{пол} = 1.6 \cdot 10^{-4} \cdot C_э + 1.0 \cdot 10^{-6}$ (1)

для олеата натрия: $W_{пол} = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot C_э + 9.8 \cdot 10^{-7}$ (2)

Типичные зависимости концентрации образующегося полимера от дозы, поглощенной системой, представлены на рис. 2.

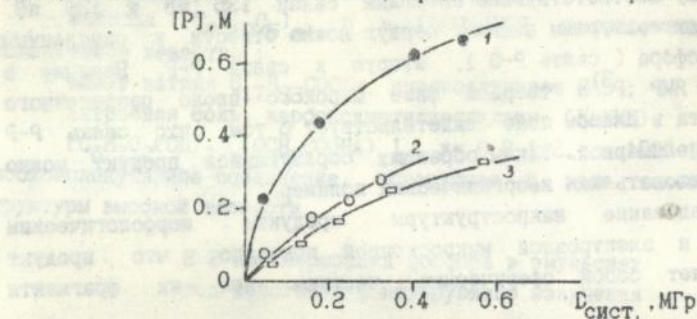


Рис. 2. Типичные кривые накопления ФСП в системе.

$[P_4] = 10\% \text{ масс.}$, $T = 318 \text{ К}$, $\dot{D} = 2.84 \text{ Гр.с.}$

1 - эмульгатор - NaKМЦ, $C_э = 0.75\% \text{ масс.}$, $C_{акт} = 0.001 \text{ М}$.

2 - эмульгатор - олеат натрия, $C_э = 2.5\% \text{ масс.}$

3 - эмульгатор - амилоза, $C_э = 0.18\% \text{ масс.}$

Математическая обработка данных и подбор аппроксимационных зависимостей позволили рассчитать скорости полимеризации, радиационно-химические выходы (РХВ) образования полимера на начальных участках кинетических кривых (табл. 1).

Высокие значения радиационно-химических выходов указывают на цепной характер процесса. Проведение γ -иницированного процесса полимеризации фосфора в эмульсии в отсутствие эмульгатора показало, что в этих условиях значение радиационно-химического выхода образования ФСП ($G_{ФСП}^{ФСП} = 100 \pm 10 \text{ ат. Р/100 ЭВ}$) совпадает с РХВ образования красного фосфора при полимеризации в массе под действием γ -излучения при тех же условиях. Вероятно, в отсутствие эмульгатора реакция полимеризации фосфора в эмульсии инициируется

Таблица 1

Значения скоростей полимеризации ($W_{\text{пол.}}$), радиационно-химических выходов образования полимера в расчете на дозу, поглощенную системой ($G_{\text{сист.}}^{\text{фсп}}$) и фосфором ($G_{\text{фосф.}}^{\text{фсп}}$), эффективных констант реакций (K_2). $[P_4]=10\%$ масс.,
 $T=218\text{K}$, $\dot{D}=2.84\text{ Гр/с}$.

эмульгатор и его конц-ция	акцептор и его конц-ция	$W_{\text{пол.}} \cdot 10^6$, М с ⁻¹	$G_{\text{сист.}}^{\text{фсп}}$, 1/100 эВ	$G_{\text{фосф.}}^{\text{фсп}}$, 1/100 эВ	$K_2 \cdot 10^6$, с ⁻¹
1. -	-	0.9 ± 0.1	3.2 ± 0.3	100 ± 10	0.61 ± 0.06
2. амилоза, 0.18% масс.	-	2.2 ± 0.2	7.8 ± 0.7	130 ± 10	0.79 ± 0.08
3. амилоза, 0.28% масс.	-	4.0 ± 0.3	14 ± 1	150 ± 10	1.1 ± 0.1
4. амилоза, 0.28% масс.	NaH_2PO_2 0.001 М	7.0 ± 0.7	26 ± 3	300 ± 30	2.0 ± 0.2
5. олеат натрия, 1.0% масс.	-	1.6 ± 0.2	5.5 ± 0.6	130 ± 10	1.0 ± 0.1
6. олеат натрия, 2.5% масс.	-	2.7 ± 0.3	9.5 ± 0.9	160 ± 20	1.1 ± 0.1
7. олеат натрия, 5.0% масс.	-	3.8 ± 0.4	13 ± 1	160 ± 20	1.2 ± 0.1
8. олеат натрия, 5.0% масс.	NaH_2PO_2 0.001 М	6.8 ± 0.6	23 ± 2	300 ± 30	2.2 ± 0.2
9. NaKMnO ₄ , 0.75% масс.	NaH_2PO_2 0.01 М	17 ± 2	70 ± 7	840 ± 80	5.1 ± 0.5
10. NaKMnO ₄ , 0.75% масс.	NaH_2PO_2 0.001 М	7.1 ± 0.7	34 ± 4	320 ± 30	2.7 ± 0.3
11. NaKMnO ₄ , 0.75% масс.	NaH_2PO_2 0.0001 М	5.1 ± 0.5	17 ± 2	260 ± 30	2.0 ± 0.2
12. NaKMnO ₄ , 0.5% масс.	NaH_2PO_2 0.001 М	5.5 ± 0.5	20 ± 3	300 ± 30	2.2 ± 0.2
13. NaKMnO ₄ , 0.75% масс ($D=1.05\text{ Гр/с}$)	-	3.5 ± 0.3	32 ± 3	460 ± 50	1.3 ± 0.1
14. NaKMnO ₄ , 0.75% масс. ($D=0.345\text{ Гр/с}$)	-	2.5 ± 0.2	70 ± 7	1200 ± 100	1.1 ± 0.1

только за счет прямого воздействия излучения на мономер. Увеличение значений РХВ образования полимера в системах, содержащих эмульгатор, при концентрациях последнего, достаточных для достижения предельной адсорбции, и при постоянстве размера частиц в ходе реакции, вероятно, указывает на то, что в данном случае возможно инициирование реакции полимеризации с поверхности капель продуктами радиолитического разложения органических эмульгаторов. Торможение процесса образования ФСП в эмульсионной системе, содержащей эмульгатор ($C_{\text{NaKMI}} = 0.75\% \text{ масс.}$, $C_{\text{NaH}_2\text{PO}_2} = 0.001 \text{ M}$), до значений $G_{\text{ФСП}}^{\text{Фосф}} = 90 \pm 10$ ат Р/100 эВ введением акцептора радикальных частиц (гидрохинона) указывает на радикальный характер поверхностного инициирования полимеризации фосфора. Таким образом, можно предположить, что поверхностное инициирование происходит за счет органических радикалов, образующихся при радиолитическом разложении эмульгаторов.

В целях установления природы инициирующих радикалов были проведены эксперименты по вещественному инициированию полимеризации фосфора в эмульсиях при генерировании в системах С-центрированных радикалов различного строения: аминного типа, фенильных, α -гидроксизопропильных, а также радикалов Cl^\cdot , OH^\cdot и атомов Н. Ни в одном из указанных случаев не наблюдалось образование ФСП.

Проведение реакции γ -иницированной полимеризации фосфора в эмульсии, содержащей 1% олеата натрия, в условиях основного эксперимента, но при доступе воздуха в систему во время облучения, привело к резкому увеличению скорости накопления полимера по сравнению с облучением в изолированной системе (рис. 3).

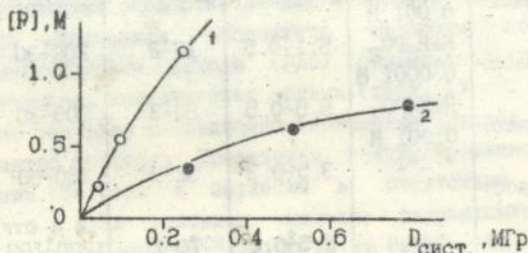


Рис. 3. Накопление ФСП в системе, содержащей 1% масс. олеата натрия. $[P_4] = 10\% \text{ масс.}$, $T = 318 \text{ K}$, $\dot{D} = 2.84 \text{ Гр/с}$.
 1 - при доступе воздуха;
 2 - в запаянных ампулах.

Основываясь на результатах проведенных экспериментов, можно предположить, что основную роль в процессе поверхностного инициирования полимеризации фосфора в эмульсиях в присутствии органических эмульгаторов играют кислородсодержащие органические радикалы, образующиеся в результате радиоллиза эмульгаторов. Это предположение не противоречит литературным данным о полимеризации фосфора в растворах органических соединений. Уменьшение скорости образования ФСП по мере увеличения поглощенной дозы, возможно, связано с образованием на поверхности капель мономера слоя нерастворимого полимера, препятствующего проникновению инициирующих радикалов из внешней фазы в эмульсионную частицу вследствие диффузионных затруднений. Более высокие значения радиационно-химических выходов на начальных участках кинетических кривых свидетельствуют о том, что вначале реакция полимеризации фосфора инициируется как прямым, так и косвенным воздействием излучения. По мере увеличения поглощенной дозы увеличивается относительный вклад прямого инициирования.

Изучение состава конечных продуктов показало, что при облучении фосфорных эмульсий наряду с полимеризацией интенсивно протекают процессы окисления. Введение в систему акцептора OH-радикалов NaH_2PO_2 для предотвращения окисления элементарного фосфора одновременно резко повысило скорость образования ФСП, причем зависимость скорости полимеризации от концентрации акцептора линейна в диапазоне концентраций последнего от 0 до 0.01 М. Таким образом, можно предположить, что исходный белый фосфор участвует в параллельных реакциях - образования полимера и окисления.

Для определения влияния мощности поглощенной дозы на скорость полимеризации и установления характера обрыва растущих полимерных цепей были проведены опыты при различных мощностях дозы излучения. Математическая обработка данных позволила определить значение показателя степени ϵ в уравнении

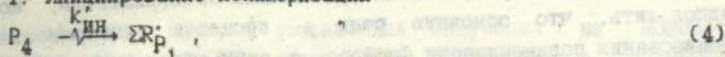
$$G_{\text{ФСП}}^{\text{сист}} = k \cdot \dot{D}^{-\epsilon} \quad (3)$$

где k - коэффициент пропорциональности.

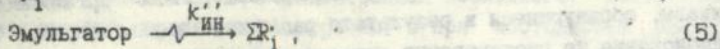
Полученное значение ϵ равно 0.50 ± 0.05 . Это свидетельствует о квадратичном характере обрыва макроцепей.

На основании полученных данных общую схему процесса полимеризации фосфора в водных системах, содержащих органический эмульгатор, можно представить следующим образом:

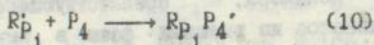
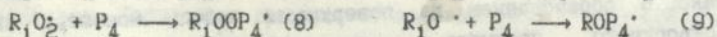
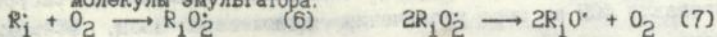
1. Иницирование полимеризации:



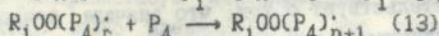
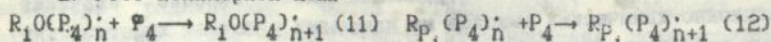
где ΣR_{P_1} - радикалы, образующиеся при радиолизе молекулы P_4 .



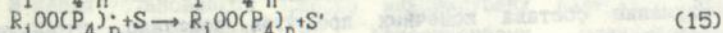
где $\Sigma R'_1$ - радикалы, образующиеся при радиолизе органической молекулы эмульгатора.



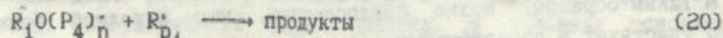
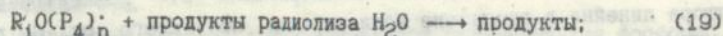
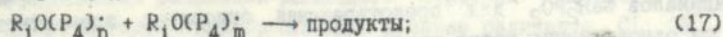
2. Рост полимерной цепи:



3. Передача цепи (S - молекула передатчика цепи, в частности эмульгатора):



4. Обрыв цепей (справедливо и для $R_1OO(P_4)_n \cdot$):



В целом реакция полимеризации протекает на поверхности эмульсионной частицы с образованием нерастворимого полимера.

2.3 Реакции окисления фосфора в эмульсиях под действием ионизирующего излучения

В процессе данной работы проводилась также оценка возможности радиационно-химического окисления фосфора в исследуемых эмульсиях. Типичные кривые накопления различных кислородсодержащих форм фосфора в эмульсионных системах представлены на рис. 4.

Дополнительные опыты по окислению белого фосфора в воде в присутствии кислорода без облучения и окислению образующегося ФСП под действием ионизирующего излучения показали, что эти процессы протекают медленно (их вклад в общий процесс окисления не превышает 10 %). Эксперименты по облучению эмульсий фосфора при доступе кислорода воздуха в ампулы не привели к существенному

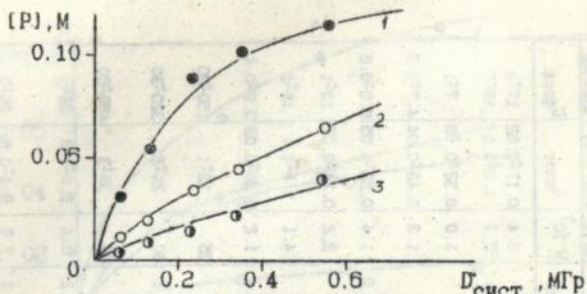


Рис. 4 Типичные кривые накопления продуктов окисления фосфора в облучаемых системах. Эмульгатор - амиллоза. $C_{\text{эм.}} = 0.28\%$ масс., $T = 318$ К, $\dot{D}_{\text{сист.}} = 3.85$ Гр/с.
 1 - содержание ортофосфорных соединений;
 2 - содержание полифосфорных соединений;
 3 - содержание соединений фосфора низших степеней окисления.

увеличению скорости накопления окисленных форм фосфора. Видимо, основной вклад в образование кислородсодержащих форм вносит радиационно-химическое окисление исходного БФ продуктами радиолиза воды.

Из литературы известно, что наиболее сильным окисляющим агентом, образующимся при радиолизе воды, является радикал $\text{OH}\cdot$. В этой связи в целях подавления окисления в систему вводили акцептор $\text{OH}\cdot$ -радикалов - гипофосфит натрия NaH_2PO_2 . Введение акцептора в систему позволило резко снизить скорости реакций окисления (табл. 2, рис. 5). При этом скорость процесса окисления обратно пропорциональна концентрации акцептора; в диапазоне концентраций от 0 до 0.01 М. Видимо, радикал $\text{OH}\cdot$, образующийся при радиолизе воды, участвует только в реакциях окисления фосфора.

В целом схему окисления фосфора в эмульсиях можно представить как последовательность реакций окисления исходного БФ продуктами радиолиза воды до соединений со степенью окисления +5 через образование промежуточных продуктов $\text{P(I)}-\text{P(III)}$. Образующиеся в системе при облучении соединения фосфора низших степеней окисления, вероятно, также могут выступать как эффективные акцепторы $\text{OH}\cdot$ -радикалов.

Зависимость скорости окисления от мощности поглощенной дозы носит сложный характер и аппроксимируется полиномом второй степени:

$$W_{\text{окисл.}} = 4.5 \cdot \dot{D}^2 - 8.9 \cdot 10^{-7} \dot{D} + 1.3 \cdot 10^{-5} \quad (21)$$

Таблица 2

Значения скоростей химических реакции ($W, M \cdot c^{-1}$) и радиационно-химических выходов образования кислородсодержащих соединений фосфора в пересчете на дозу, поглощенную системой ($G_{\text{сист.}}$), и дозу, поглощенную фосфором ($G_{\text{фосф.}}$), 1/100 эВ. на начальных участках кинетических кривых. $T=318 K, D=2.84 \text{ } \mu\text{p}/\text{c}$.

Импульсатор, эм.	акцилатор, акц.	ОКИСЛЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ			ОКТИССОБАТЫ			ПЕЛТИССОБАТЫ			СОЕДИНЕНИЯ СТЕП. ОКИСЛЕН.		
		$W \cdot 10^6$	$G_{\text{сист.}}$	$G_{\text{фосф.}}$	$W \cdot 10^6$	$G_{\text{сист.}}$	$G_{\text{фосф.}}$	$W \cdot 10^7$	$G_{\text{сист.}}$	$G_{\text{фосф.}}$	$W \cdot 10^7$	$G_{\text{сист.}}$	$G_{\text{фосф.}}$
1. -	-	0.6	1.9 ± 0.2	220 ± 20	0.5	1.5 ± 0.1	170 ± 20	0.4	0.12 ± 0.01	18 ± 2	0.4	0.17 ± 0.02	17 ± 2
2. амилоса, 0.18%	-	2.1	6.8 ± 0.7	100 ± 10	1.1	3.4 ± 0.3	53 ± 5	5.3	1.9 ± 0.2	31 ± 3	2.3	1.0 ± 0.1	18 ± 2
3. амилоса, 0.28%	-	5.2	13 ± 1	150 ± 10	1.0	5.1 ± 0.5	57 ± 5	20	7.4 ± 0.7	75 ± 8	1.0	0.32 ± 0.03	7 ± 1
4. амилоса, 0.28%	NaH_2PO_2 0.001M	0.7	2.4 ± 0.2	29 ± 3	0.1	0.4 ± 0.1	5.0 ± 0.5	3.4	1.1 ± 0.1	12 ± 1	1.3	0.43 ± 0.04	4.7 ± 0.5
5. олеат дистил. 1%	-	1.4	4.8 ± 0.5	59 ± 6	1.1	3.8 ± 0.4	47 ± 5	1.4	0.72 ± 0.05	6.1 ± 0.5	1.4	0.52 ± 0.05	6.0 ± 0.6
6. олеат натрия, 2.5%	-	2.2	6.8 ± 0.7	110 ± 10	1.4	4.9 ± 0.5	85 ± 9	2.2	0.7 ± 0.07	12 ± 1	2.2	0.74 ± 0.07	13 ± 1
7. олеат натрия, 5.0%	-	4.0	13 ± 1	160 ± 10	2.0	6.4 ± 0.6	83 ± 8	12	3.0 ± 0.3	39 ± 4	4.1	1.4 ± 0.1	18 ± 2
8. олеат натрия, 5.0%	NaH_2PO_2 0.001M	1.3	4.2 ± 0.4	55 ± 6	1.0	3.5 ± 0.4	45 ± 5	1.3	0.32 ± 0.03	4.1 ± 0.4	1.2	0.30 ± 0.03	3.9 ± 0.4
9. NaKMnO ₄ , 0.75%	NaH_2PO_2 0.01M	5.2	15 ± 2	190 ± 20	1.1	3.5 ± 0.4	45 ± 5	5.3	1.5 ± 0.2	23 ± 2	35	12 ± 1	150 ± 20
10. NaKMnO ₄ , 0.75%	NaH_2PO_2 0.001M	8.9	29 ± 3	380 ± 40	2.2	7.5 ± 0.8	110 ± 10	1.1	0.14 ± 0.01	2.0 ± 0.2	60	24 ± 2	320 ± 30
11. NaKMnO ₄ , 0.75%	NaH_2PO_2 0.0001M	9.9	34 ± 3	670 ± 70	3.2	9.8 ± 0.9	190 ± 20	3.0	1.1 ± 0.1	20 ± 2	93	30 ± 3	450 ± 50
12. NaKMnO ₄ , 0.5%	NaH_2PO_2 0.001M	1.3	2.4 ± 0.2	45 ± 5	0.3	1.0 ± 0.1	15 ± 2	0.5	0.14 ± 0.02	2.3 ± 0.2	3.4	2.0 ± 0.2	32 ± 3
13. NaKMnO ₄ , 0.75% 1.05 Гр/с	NaH_2PO_2 0.001M	0.8	7.4 ± 0.7	100 ± 10	0.1	1.0 ± 0.1	14 ± 1	0.2	0.20 ± 0.02	2.8 ± 0.3	7.3	8.4 ± 0.6	85 ± 9
14. NaKMnO ₄ , 0.75% 0.345 Гр/с	NaH_2PO_2 0.001M	1.0	29 ± 3	480 ± 50	0.6	17 ± 2	290 ± 30	1.3	2.8 ± 0.3	48 ± 5	3.1	8.3 ± 0.8	140 ± 10

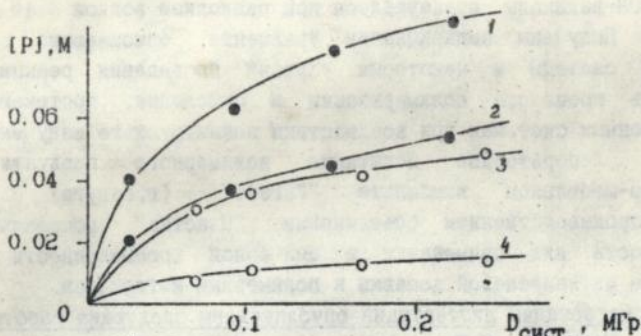


Рис. 5 Кривые накопления различных кислородсодержащих форм фосфора в эмульсионной системе в отсутствие и в присутствии акцептора ОН-радикалов (NaH_2PO_2). Эмульгатор - олеат натрия, $C_3 = 5\%$ масс., $T = 318\text{K}$, $\dot{D}_{\text{сист}} = 3.24 \text{ Гр/с}$.

- 1 - ортофосфорные соединения, $C_{\text{акц}} = 0$;
- 2 - полифосфорные соединения, $C_{\text{акц}} = 0$;
- 3 - ортофосфорные соединения, $C_{\text{акц}} = 0.001 \text{ М}$;
- 4 - полифосфорные соединения, $C_{\text{акц}} = 0.001 \text{ М}$.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенных исследований предложен принципиально новый способ получения фосфорсодержащих соединений на основе красного фосфора. Метод может служить основой создания технологии переработки шламов фосфорных производств.

2. Методами физико-химического анализа получаемый продукт идентифицирован как неорганический полимер, определен его состав, структура, основные свойства.

3. Установлен радикальный характер процесса полимеризации. Показано, что полимеризация фосфора в эмульсиях протекает за поверхности частиц и не описывается существующими теориями. По мере увеличения поглощенной дозы изменяются относительные вклады прямого и косвенного воздействия излучения в процесс инициирования. Основной вклад в инициирование полимеризации за счет косвенного действия излучения вносят кислородсодержащие радикалы, образующиеся при радиоллизе органических эмульгаторов.

4. Наряду с процессами полимеризации, в эмульсионных системах протекают реакции окисления, в которых значительную роль

играют ОН-радикалы, образовавшиеся при радиоллизе водной фазы.

5. Получены эмпирические уравнения, описывающие влияние состава системы и некоторых условий проведения реакции на скорость процессов полимеризации и окисления, протекавших в эмульсионных системах при воздействии ионизирующего излучения.

6. Лабораторные испытания полимерного продукта на спичечно-мебельном комбинате "Гигант" (г. Калуга) и в научно-производственном объединении "Пластик" показали его пригодность для применения в спичечной промышленности и в качестве антипиреновой добавки к полимерным материалам.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Тарасова Н. П., Михайлова Е. Г., Сметанников Ю. В. Радиационно-химические превращения в гетерогенных системах, содержащих элементный фосфор. // V Всесоюзное совещание "Радиационные гетерогенные процессы": Тез. докл. - Кемерово, 1990. - С. 166.

2. Тарасова Н. П., Михайлова Е. Г., Паршин А. Н., Сметанников Ю. В. Исследование процесса эмульсионной полимеризации фосфора. // Всесоюзная научно-техническая конференция "Экология химических производств": Тез. докл. - Северодонецк, 1990. - С. 225-226.

3. Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Михайлова Е. Г. Перспективы использования ионизирующего излучения в утилизации и переработке отходов фосфорного производства. // Научно-практический семинар "Радиационные технологии в экологии и ресурсосбережении": Тез. докл. - Калуга, 1991. - С. 10.

4. Tarasova N. P., Smetannikov Yu. V., Mikhailova E. G. Synthesis of High Molecular Weight Phosphorus Compounds Applying Methods of High Energy Chemistry. // International Conference on Advanced and Laser Technologies ALT'92. - Moscow, 1992, Book of Summaries, Pt. 2, p. 56-57.

5. Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Михайлова Е. Г. Нетрадиционный способ получения полимерного фосфора. // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии "Химические проблемы экологии": Тез. докл. - Республика Беларусь, Минск, 1993, т. 3. - С. 271-272.

6. А. С. № 1726374 (СССР). Способ получения аморфного красного фосфора. (Тарасова Н. П., Сметанников Ю. В., Михайлова Е. Г., Паршин А. Н., Воложин Л. М.)

Лихач



Подп. в печ. 12.07.93 г. Заказ 292 Объем 1,0 п. л. Тираж 100

Типография РХТУ им. Д. И. Менделеева

139690
16.07.93

AB 36.490

9

197