

УДК 541(64+15):547.39

**РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ХЛОРАНГИДРИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИЭТИЛЕН
И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ***Бурдыгина И.Ф., Чупов В.В., Валув Л.И.,
Александрова Л.Б., Голубев В.Б., Платэ Н.А.*

Изучена радиационная привитая полимеризация хлорангидрида акриловой кислоты на ПЭ и ПЭТФ. Установлены закономерности образования и гибели радикалов при контакте образцов полимеров с парами прививаемого мономера, оценена молекулярная масса привитых цепей. Показано, что различия в протекании процесса прививки хлорангидрида акриловой кислоты на эти полимерные матрицы и различия в молекулярной массе привитых цепей обусловлены разной химической и физической структурой ПЭ и ПЭТФ.

Полимерные материалы сегодня начинают использовать в качестве носителей для иммобилизации биологически активных соединений [1]. Причины этого заключаются в высокой химической и биологической стабильности синтетических полимеров, а также в возможности выбора полимера с требуемыми физико-механическими характеристиками. Вместе с тем во многих случаях именно химическая инертность полимеров является основным препятствием для осуществления самой реакции иммобилизации. Отсюда и возникает задача функционализации поверхности полимерного материала, т. е. введения в полимеры реакционноспособных функциональных групп при сохранении основных физико-механических, химических и биологических характеристик этого полимера.

Цель настоящей работы — изучение возможности введения на поверхность полимерных материалов хлорангидридных функциональных групп на примере привитой полимеризации хлорангидрида акриловой кислоты на ПЭ и ПЭТФ.

В работе использовали ПЭ низкой плотности и ПЭТФ в виде пленок, а также хлорангидрид акриловой кислоты (ХАК), синтезированный согласно методике [2]. Облучение полимеров проводили при 20°, используя источник γ -излучения ^{60}Co мощностью дозы 1,1 рад/с. Образцы обезжиренных ацетоном и эфиром пленок помещали в ампулу, вакуумировали до остаточного давления 1–10 Па и запаивали; в отводе ампулы была предусмотрена стеклянная перегородка. После облучения к отводу припаивали ампулу с мономером, откачивали до 1–10 Па, запаивали, затем перегородку разбивали, и облученный полимер приводили в контакт с парами мономера в течение необходимого времени. ЭПР-спектры образцов регистрировали при 20°. Сорбцию паров ХАК образцами необлученного и облученного ПЭ и ПЭТФ определяли гравиметрическим методом.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР облученных ПЭ и ПЭТФ. Спектр *a* соответствует аллильному радикалу $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-$, который, как известно, возникает при γ -облучении ПЭ [3], а спектр *б* — радикалу $-\text{C}(\text{O})-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, возникающему при γ -облучении ПЭТФ [4].

Зависимость концентрации этих радикалов в образцах ПЭ и ПЭТФ от дозы облучения приведена на рис. 2. Видно, что эта зависимость имеет обычный вид [5].

При изучении взаимодействия облученных полимеров с парами мономера были обнаружены две основные закономерности. Во-первых, форма сигнала ЭПР при контакте облученных ПЭ и ПЭТФ с парами ХАК не меняется. Это свидетельствует о том, что концентрация радикалов роста много меньше концентрации первичных полимерных радикалов, возникающих при облучении. Последнее означает, что прививка идет по «фронтальному» механизму так, что перед «фронтом» проработавших

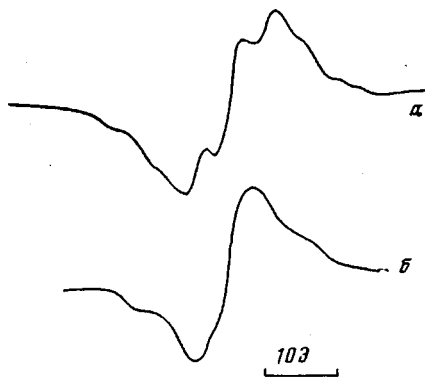


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР образцов пленок облученных ПЭ (а) и ПЭТФ (б)

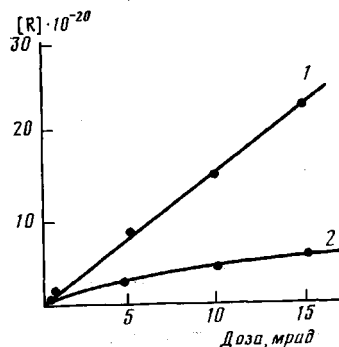


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость концентрации первичных радикалов в облученных ПЭ (1) и ПЭТФ (2) от дозы γ -облучения при 20°

Рис. 3. Кинетические кривые гибели радикалов при контакте с парами ХАК облученных образцов ПЭ (1, 2) и ПЭТФ (3, 4). Доза облучения 5 (1, 3) и 10 Мрад (2, 4)

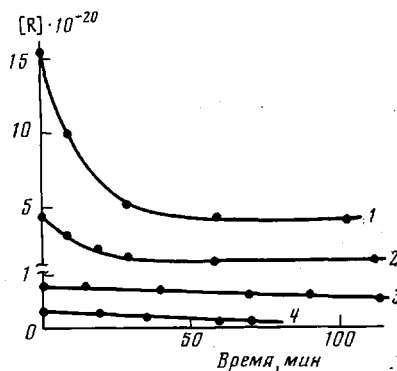


Рис. 3

молекул мономера первичные радикалы матрицы остаются неизменными, а за «фронтом» происходит быстрая рекомбинация, сопровождаемая гибелью радикалов. Во-вторых, кинетика гибели радикалов определяется природой используемого полимера: концентрация радикалов со временем для ПЭ уменьшается более резко, чем для ПЭТФ (рис. 3). Поскольку прививка мономера на предварительно облученные полимеры происходит в основном по аморфной зоне полимерной матрицы [6], то в случае ПЭ высокая скорость исчезновения радикалов за первые 30–40 мин контакта обусловлена, вероятно, быстрым взаимодействием молекул мономера с доступными радикалами на поверхности полимера и в аморфных зонах, близких к поверхности. Дальнейшее проникновение молекул мономера вглубь полимерной матрицы затруднено из-за частичного сшивания ПЭ в результате его γ -облучения [7], поэтому скорость гибели радикалов резко уменьшается (рис. 3).

Наблюдаемая зависимость концентрации радикалов в ПЭТФ от времени контакта с ХАК (рис. 3) обусловлена, по-видимому, тем, что ПЭТФ (в отличие от ПЭ) не сшивается при γ -облучении, а деструктурирует (его структура становится более рыхлой [8]). Это способствует диффузии мономера вглубь полимерного тела и протеканию процесса прививки по всему объему полимера. Следовательно, различия в кинетике гибели радикалов в образцах ПЭ и ПЭТФ должны быть связаны с тем, что в первом полимере привитая полимеризация происходит в поверхностном слое, а во втором — во всем объеме.

Этот вывод подтверждается результатами исследования кинетики сорбции паров ХАК необлученными и облученными образцами ПЭ и ПЭТФ, представленными на рис. 4. Из рисунка видно, что при достаточно малом времени контакта паров ХАК с полимерами величина сорбции ХАК образцами ПЭТФ значительно больше, чем образцами ПЭ. Так, например, через первые 100 мин величина сорбции в случае облученного ПЭ состав-

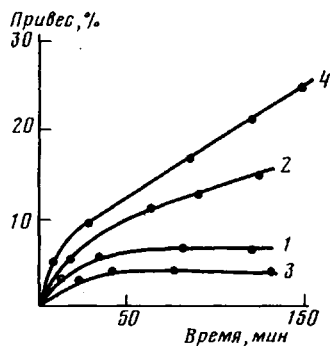


Рис. 4. Кинетика сорбции паров ХАК образцами пленок необлученных ПЭ (1) и ПЭТФ (2) и облученных ПЭ (3) и ПЭТФ (4)

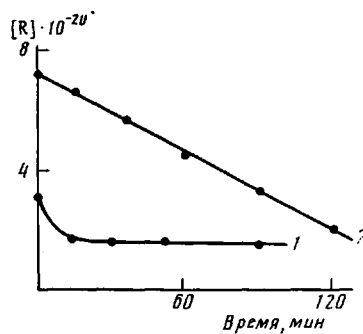


Рис. 5. Кинетика гибели радикалов при контакте с парами ацетилхлорида облученных образцов ПЭ (1) и ПЭТФ (2)

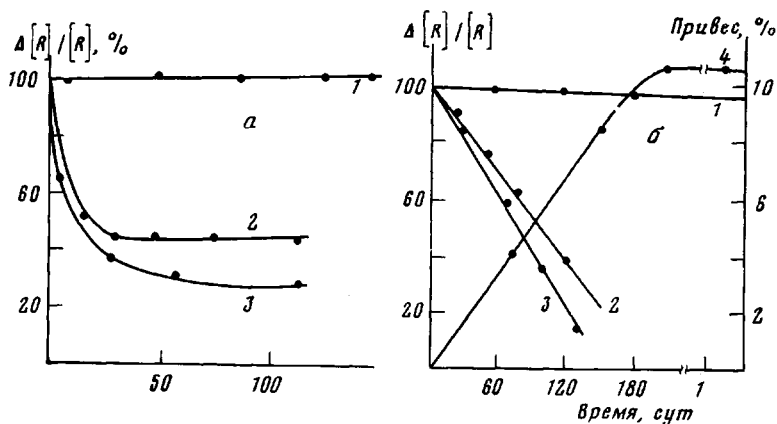


Рис. 6. Зависимость изменения концентрации радикалов $\Delta [R]/[R]$ в образцах ПЭ (а) и ПЭТФ (б) от исходной концентрации: 1 — в отсутствие добавок мономера, 2 — при контакте с ацетилхлоридом, 3 — при контакте с ХАК, 4 — зависимость степени прививки от времени контакта облученного ПЭТФ с ХАК

ляет 3–4%, в то время как в случае ПЭТФ — 24–25%. Необходимо отметить, что время достижения равновесного значения сорбции для ПЭ (30–40 мин) практически совпадает со временем, за которое скорость исчезновения радикалов перестает сильно изменяться (рис. 3), а величина сорбции практически равна привесу в результате сополимеризации. Следовательно, при прививке на ПЭ все количество адсорбированного ХАК расходуется на привитую полимеризацию. В случае же ПЭТФ постепенное уменьшение концентрации радикалов (рис. 3) хорошо коррелирует с постепенным увеличением количества сорбированного мономера (рис. 4). При этом лишь около 10% сорбированного мономера расходуется на прививку, а остальное его количество располагается в объеме полимера.

Для выяснения роли протифундировавших в объем полимера молекул ХАК была изучена кинетика гибели первичных радикалов при контакте облученных ПЭ и ПЭТФ с парами хлорангидрида насыщенной кислоты — ацетилхлорида (рис. 5). Из рис. 5 видно, что при взаимодействии облученного полимера с соединением, не способным вступать в реакцию полимеризации, концентрация первичных радикалов тем не менее существенно уменьшается, т. е. при прививочной полимеризации ХАК существует возможность сближения полимерных радикалов с последующей их рекомбинацией. При этом зависимости концентрации радикалов от времени контакта полимеров с ацетилхлоридом еще раз подтверждают заключение о характере процесса прививки ХАК на ПЭ и ПЭТФ (на поверхности в случае ПЭ и в объеме в случае ПЭТФ). Сопоставление кинети-

тических данных по гибели радикалов при контакте образцов с ХАК и ацетилхлоридом показало, что в случае ПЭ на прививку идет только 20% всех радикалов (рис. 6, а). В случае же ПЭТФ (рис. 6, б) количество гибнущих в результате рекомбинации первичных радикалов при контакте полимера с ацетилхлоридом и количество радикалов, гибнущих при контакте с ХАК, увеличивается пропорционально времени контакта. Установлено также, что степень прививки ХАК в первые 4 ч увеличивается пропорционально времени прививки, а затем не изменяется (рис. 6, б).

Исходя из предположения, что каждый гибнущий в полимере радикал дает начало одной цепи, а гибель радикалов роста осуществляется в результате рекомбинации двух макрорадикалов, были рассчитаны средние степени полимеризации привитых цепей ХАК. Результаты представлены в таблице.

Степень полимеризации ХАК при радиационной прививке методом постэффекта на ПЭ и ПЭТФ

Полимер	Доза γ -облучения, Мрад	Время прививки, мин	Количество погибших при прививке радикалов $\alpha \cdot 10^{-20}$	Привес ХАК, г/г полимера	Степень полимеризации
ПЭ	10,0	120	2,340	0,252	12–15
ПЭТФ	11,5	120	0,102	0,051	32–38

Различие в средних степенях полимеризации ХАК на ПЭ и ПЭТФ объясняется, по-видимому, тем, что в ПЭ структура становится более плотной в результате сшивания, и расстояние между первичными радикалами уменьшается, а в ПЭТФ, наоборот, вследствие деструкции полимера расстояние между радикалами увеличивается. В связи с этим привитая цепь ХАК на ПЭТФ должна быть более длинной, чем на ПЭ.

Если верен механизм гибели радикалов путем рекомбинации двух близко расположенных привитых макрорадикалов, то полученный результат означает, что расстояние между иницирующими радикалами в полимере составляет $\sim 1-3$ нм. Вместе с тем известно, что хорошо разрешенные спектры, аналогичные полученным в настоящей работе, возможны только в том случае, когда расстояние между двумя радикалами в полимере не меньше 4–5 нм [9]. Это расхождение можно объяснить, как уже указывалось выше, тем, что сорбированный полимером ХАК выполняет роль пластификатора, способствующего увеличению подвижности полимерных цепей и, как следствие, сближению радикалов и осуществлению их рекомбинации.

Таким образом, особенности процесса прививки ХАК методом постэффекта на ПЭ и ПЭТФ обусловлены разной химической природой и структурой исходного полимера. Различная сорбционная способность ПЭ и ПЭТФ по отношению к парам прививаемого мономера, различия в кинетике сорбции и в процессах, происходящих в этих полимерах под действием γ -излучения, определяют и различия в протекании прививки ХАК на эти материалы а также различия в степени полимеризации привитых цепей. В результате привитой полимеризации ХАК образуются модифицированные полимеры, содержащие на своей поверхности активные функциональные группы, способные к дальнейшим химическим превращениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Имобилизованные ферменты / Под ред. Березина И. В. М.: Изд-во МГУ, 1976, т. 1.
2. *Stempel G. H. J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, v. 72, p. 2299.
3. *Бучаченко А. Л., Лебедев Я. С., Нейман М. Б.* В кн.: успехи химии и физики полимеров, 1970, с. 76.
4. *Campbell D., Araki K., Turner D. T. J. Polymer. Sci.*, A-1, 1966, v. 4, № 3, p. 2597.
5. *Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 88.
6. *Чарлсби А.* Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 198.

7. Павлова Ж. Д., Лещенко С. С., Егорова Э. С., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 111.
8. Куриленко Л. И., Сметанина Л. Б., Александрова Л. Б., Карпов В. Л. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 11, с. 1935.
9. Кокорин А. И., Замараев К. И., Григорян Г. Л., Иванов В. П., Розанцев Э. Г. Биофизика, 1972, т. 17, № 1, с. 34.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.XII.1980

**RADIATION-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLOYL
CHLORIDE TO POLYETHYLENE AND POLYETHYLENE TEREPHTHALATE**

*Burdygina I. F., Tchupov V. V., Valuev L. I.,
Aleksandrova L. B., Golubev V. B., Platé N. A.*

S u m m a r y

The radiation-induced graft polymerization of acryloyl chloride to PE and PETP has been studied. The regularities of radicals formation and their decay at the contact of polymere samples with vapors of grafted monomer are found, the molecular mass of grafted chains is evaluated. The relation between the character of acryloyl chloride grafting to these polymer matrices as well as difference in molecular mass of grafted chains and difference in chemical and physical structure of PE and PETP is shown.