

## ПРИВИВКА АКРИЛОВЫХ И МЕТААКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ТВЕРДЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТОДОМ БЕЗОБРЫВНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Оленин А. В., Христюк А. Л., Гарина Е. С.,  
Зубов В. П., Кабанов В. А.*

Ранее [1] было показано, что проведение радикальной полимеризации акриловых и метакриловых мономеров в присутствии комплексообразователя *o*-фосфорной кислоты позволяет исключить стадию бимолекулярного обрыва цепи и, в частности, дает возможность осуществлять прививочную постполимеризацию на  $\gamma$ -облученной целлофановой пленке, контролируя выход привитого полимера и ММ привитых цепей [2]. Можно было надеяться, что использование в качестве комплексообразователя  $H_3PO_4$  также позволит осуществить синтез привитых полимеров и на твердых неорганических материалах в условиях практического отсутствия бимолекулярного обрыва растущих цепей.

Цель данной работы — изучение кинетических закономерностей радикальной прививочной постполимеризации акриловых и метакриловых мономеров в присутствии  $H_3PO_4$  на  $\gamma$ -облученном немодифицированном и предварительно обработанном метилвинилхлорсиланом (МВДХС) силикагеле. Было показано, что такая обработка позволяет значительно увеличить выход привитого полимера и эффективность прививочной полимеризации, а также приводит к образованию прочной химической связи между привитым полимером и неорганическим материалом.

В качестве прививаемых мономеров использовали ММА и метил- $\alpha$ -хлоракрилат (МХА). МХА получали согласно методике работы [4]. В качестве комплексообразователя применяли 85%-ную  $H_3PO_4$  марки ч.д.а. Для улучшения смешиваемости МХА и  $H_3PO_4$  в реакционную систему добавляли этилацетат. В качестве неорганических материалов использовали силикагель марки КСК № 2,5 и марки L 100/160. Силикагель марки КСК № 2,5 с размером зерен 2–3 мм отмывали от следов солей железа кипячением в 30%-ной соляной кислоте в течение 50 ч. Затем силикагель кипятили с дистиллированной водой для удаления соляной кислоты до нейтральной реакции промывных вод с азотнокислым серебром и сушили при 150°. Силикагель марки L 100/160 промывали дистиллированной водой для отделения неседиментирующей в течение 20 мин фракции; седиментирующую фракцию сушили при 150°. Высушенный силикагель хранили в экскаторе над  $P_2O_5$ . Прививку ММА и МХА из их смеси с  $H_3PO_4$  на немодифицированном и предварительно обработанном МВДХС силикагеле проводили методом пострадиационной прививочной полимеризации в вакууме или в аргоне при 20°. При проведении прививочной полимеризации ММА привитой силикагель отделяли от побочно образовавшегося гомополимера путем экстракции кипящим апетоном в аппарате Сокслетта в течение 100 ч. При прививке МХА в качестве экстрагента использовали ДМФ. Степень прививки определяли гравиметрическим путем обработки навески привитого неорганического материала 40%-ной плавиковой кислотой в течение 1 ч. При этом наблюдали полное растворение неорганического материала, а деструкция привитых цепей не происходила. Измерение ММ отделенных привитых цепей ПММА и исследование блок-сополимеров и модельных полимеров методом турбидиметрического титрования проводили по методикам, аналогичным описанным в работе [5]. ММР привитых цепей ПММА определяли методом ГПХ в ДМФ при 20° на универсальном жидкостном хроматографе ХЖ-1303. Состав продуктов прививочной блок-сополимеризации определяли на основании данных элементного анализа.

На рис. 1 приведены результаты опытов по проведению прививочной постполимеризации ММА в присутствии  $H_3PO_4$  на  $\gamma$ -облученном немодифицированном и предварительно обработанном МВДХС силикагеле. Видно, что в данных условиях независимо от природы поверхности силикагеля степень прививки ПММА вначале линейно возрастает во времени. При малом времени реакции ММ привитых цепей ПММА также линейно

растет с увеличением времени контакта  $\gamma$ -облученного силикагеля с реакционной системой, тогда как число цепей, рассчитанное по отношению выхода привитого полимера к его ММ, меняется незначительно. Так, число привитых цепей ПММА при полимеризации на силикагеле марки КСК № 2, 5 при соотношении  $[H_3PO_4] : [MMA] = 3 : 1$  на протяжении времени контакта 3–60 мин составляет  $(1,4-1,7) \cdot 10^{-8}$  моль/г силикагеля.

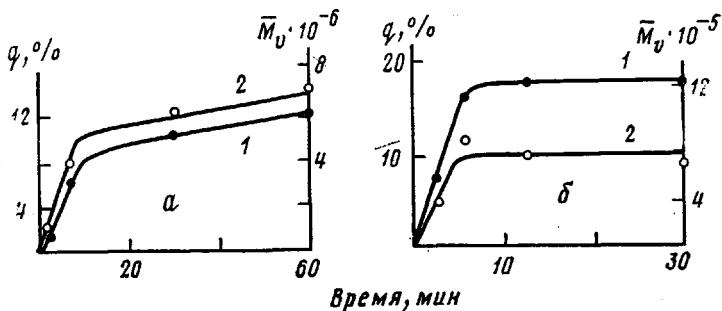


Рис. 1. Зависимость степени прививки  $q$  (1) и  $\bar{M}_v$  (2) привитого ПММА от времени контакта  $\gamma$ -облученного силикагеля марки КСК № 2, 5 (а) и марки L100/160, предварительно обработанного МВДХС (б), с системами  $[H_3PO_4] : [MMA] = 3 : 1$  и  $[H_3PO_4] : [MMA] = 1 : 1$  соответственно ( $20^\circ$ , доза облучения 1,0 Мрад, вакуум)

а при полимеризации на силикагеле марки L100/160, предварительно обработанном МВДХС, при соотношении  $[H_3PO_4] : [MMA] = 1 : 1$  на протяжении времени контакта 3–30 мин составляет  $(2,0-2,5) \cdot 10^{-7}$  моль/г силикагеля. Линейное возрастание в течение определенного интервала времени выхода привитого полимера и ММ при незначительном изменении числа привитых цепей свидетельствует о том, что в присутствии  $H_3PO_4$  прививочная полимеризация MMA на  $\gamma$ -облученном немодифицированном и предварительно обработанном МВДХС силикагеле протекает по механизму «живых» цепей.

Сравнение этих результатов с результатами, описанными ранее в работе [3], показывает, что при проведении пострадиационной прививочной полимеризации MMA на  $\gamma$ -облученном предварительно обработанном МВДХС силикагеле степень прививки практически не зависит от состава реакционной системы, однако в присутствии  $H_3PO_4$  ММ привитых цепей ПММА возрастает.

Безобрывный характер полимеризации в изученных системах позволял использовать соотношение  $d\bar{P}_n/dt = k_p[M]$  для оценки  $k_p$ . Если предположить, что концентрация мономера в зоне реакции равна средней концентрации его в системе, то проведенный таким образом расчет приводит к значению  $k_p^{\text{ср}} \sim 25$  л/моль·с в случае прививки на немодифицированном силикагеле и  $k_p^{\text{ср}} \sim 4$  л/моль·с в случае прививки на силикагеле, предварительно обработанном МВДХС. Уменьшение  $k_p^{\text{ср}}$  в случае прививки на силикагель, предварительно обработанный МВДХС, свидетельствует о наличии значительных диффузионных затруднений в реакции роста цепи. Об этом свидетельствует также то обстоятельство, что полученный в присутствии комплексообразователя привитой полимер имеет значительно более широкое ММР по сравнению с привитым полимером, полученным в работе [3] в отсутствие  $H_3PO_4$  (рис. 2). Из рис. 2 также видно, что при проведении в присутствии  $H_3PO_4$  прививочной постполимеризации MMA на предварительно обработанном МВДХС силикагеле с увеличением степени прививки ширина ММР привитых цепей возрастает.

Использование в качестве комплексообразователя  $H_3PO_4$  позволяло осуществлять прививку на  $\gamma$ -облученный силикагель не только MMA, но

и МХА. Так, при обработке в вакууме  $\gamma$ -облученного дозой 1,0 Мрад силикагеля КСК № 2,5 реакционной системой  $[H_3PO_4] : [MMA + EA] = 3 : 1$ ,  $[MHA] : [EA] = 1 : 1$  степень прививки за 7 мин составляет 5,1% (EA – этилацетат).

Наличие «живых» цепей при проведении прививочной постполимеризации акриловых и метакриловых мономеров в присутствии  $H_3PO_4$  на  $\gamma$ -

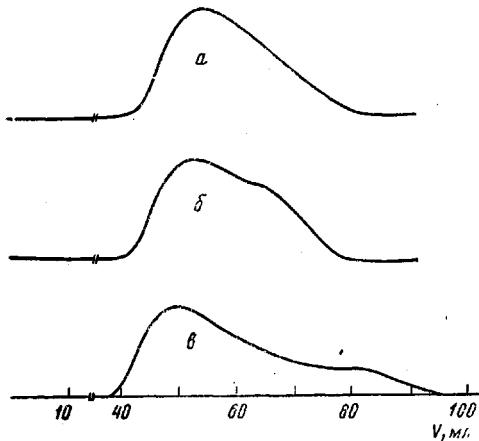


Рис. 2

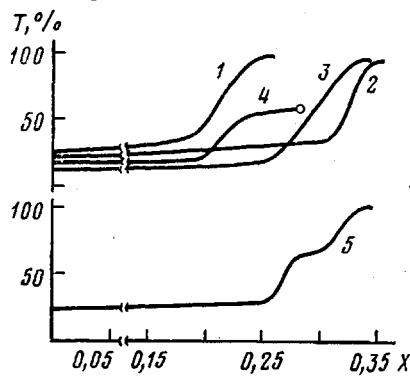


Рис. 3

Рис. 2. Гель-хроматограммы ПММА, привитого к поверхности силикагеля марки L100/160, предварительно обработанного МВДХС; (ДМФ, 20°, концентрация полимера 0,4 г/100 мл): а – время контакта  $\gamma$ -облученного силикагеля с MMA 30 мин, степень прививки 18,5% [3]; б, в – время контакта  $\gamma$ -облученного силикагеля с системой  $[H_3PO_4] : [MMA] = 1 : 1$  3 (б) и 30 мин (в)

Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования привитого сополимера и модельных полимеров в координатах мутность  $T$  – объемная доля осадителя  $X$  в системе ДМФ –  $n$ -дигидриловый эфир: 1 – ПМХА; 2 – ПММА ( $M_w = 5,5 \cdot 10^6$ ); 3 – статистический сополимер MMA и МХА мольного состава 1 : 1; 4 – механическая смесь ПМХА и ПММА состава 2 : 3; 5 – привитой сополимер MMA и МХА мольного состава 7 : 13; точка – на кривой 4 – коагуляция. Условия титрования: 20°, начальная концентрация полимера 5 мг/100 мл, начальный объем раствора 83 мл, скорость добавления осадителя 0,6 мл/мин,  $\lambda = 436$  нм

облученном силикагеле позволяло получать привитые блок-сополимеры при последующем введении второго мономера.

Привитые блок-сополимеры получали в атмосфере аргона путем полимеризации МХА на сохранивших свою активность радикалах ПММА. Проведение реакции в среде аргона позволяло значительно упростить синтез привитых блок-сополимеров, сведя его к перенесению  $\gamma$ -облученного силикагеля марки КСК № 2,5 из сосуда, содержащего реакционную систему  $[H_3PO_4] : [MMA] = 1 : 1$ , в сосуд с реакционной системой  $[H_3PO_4] : [MHA + EA] = 1 : 1$ ,  $[MHA] : [EA] = 1 : 1$ . В данных условиях выход привитого полимера уменьшался в ~3 раза по сравнению с прививкой в вакууме, что, по-видимому, можно объяснить ингибирующим влиянием следов кислорода.

Исходя из приведенных выше результатов прививку MMA из его смеси с  $H_3PO_4$  на  $\gamma$ -облученный силикагель проводили в течение 3 мин. За это время ММ привитых цепей ПММА достигала  $\sim 10^3$ , а полимерные цепи не теряли еще способности к дальнейшему росту. Прививочную блок-сополимеризацию МХА проводили в течение 30 мин. После такой обработки степень прививки достигала 5% и привитые цепи содержали 65 мол.% ПМХА.

Блокное строение полученного в данных условиях привитого полимера было доказано методом турбидиметрического титрования после отделения

привитых цепей от силикагеля. На рис. 3 приведены кривые турбидиметрического титрования отделенного от силикагеля полимера и модельных образцов. Видно, что кривая турбидиметрического титрования привитого полимера резко отличается от кривых турбидиметрического титрования как гомополимеров ПМХА и ПММА, так и статистического сополимера этих мономеров и их механической смеси: осаждение привитого полимера начинается при большем содержании осадителя, чем при титровании ПМХА, что свидетельствует об отсутствии в полученном продукте гомополимера ПМХА. Конец титрования происходит при меньшем содержании осадителя, чем при титровании ПММА, что свидетельствует об отсутствии в продукте также и гомополимера ПММА. Характерно, что в промежуточной области титрования привитого полимера имеется пологий участок, обычно характерный для кривых турбидиметрического титрования блок-сополимеров.

Таким образом, использование в качестве комплексообразователя  $H_3PO_4$  дает возможность осуществлять прививочную постполимеризацию ММА на  $\gamma$ -облученном немодифицированном и предварительно обработанном МВДХС силикагеле, контролируя выход привитого полимера и ММ привитых цепей, а также дает возможность получать привитые блок-сополимеры акриловых и метакриловых мономеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Garina E. S., Olenin A. V., Zubov V. P., Kuchanov S. I., Povolotskaya, Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 9, p. 2199.
2. Оленин А. В., Хайнсон А. Б., Голубев В. Б., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2359.
3. Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2.
4. Marvel C. S., Dec J., Cooke H. G., Cowan J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1940, v. 62, № 12, p. 3495.
5. Оленин А. В., Лачинов М. Б., Касаукин В. А., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 407.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:  
13.X.1984