

УДК 541.64:542.952

**ВЛИЯНИЕ ПРИВИВКИ ИНИЦИАТОРОВ К ТВЕРДОЙ ФАЗЕ  
НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Попов В. А., Гришин А. Н., Зверева Ю. А.,  
Палаева Т. В., Фомин В. А., Иванчев С. С.*

Изучены элементарные реакции радикальной полимеризации на поверхности наполнителя — носителя активных инициирующих центров. Для активации поверхности частиц мела использовалиmono- и ди-карбоксилсодержащие пероксиды. Показано, что распад инициатора, эффективность инициирования, рост и обрыв цепей, количество привитого полимера определяются характером прививки инициатора и физическим состоянием образующейся полимерной оболочки.

Образование полимеров на поверхности твердой фазы — явление, весьма распространенное во многих процессах (например, гетерогенная полимеризация, прививка полимеров на поверхность волокна, полимеризация на гетерогенных катализаторах, механохимические эффекты на свежеобразованных твердых поверхностях, «пристенные» эффекты в полимеризационных аппаратах и т. д.). В последние годы развиваются работы по полимеризационному наполнению, где особенно велика роль поверхности наполнителей — носителей активных центров [1, 2]. Для активации поверхности используют различные приемы [3]. Одним из них является прививка функциональных инициаторов [4], например карбоксилсодержащих азо- и пероксидных соединений [5–7]. Характер прививки определяется, в частности, числом и расположением карбоксильных групп в молекуле инициатора, причем следует ожидать влияния этого фактора на полимеризацию. Данный вопрос и является предметом исследования в настоящей работе.

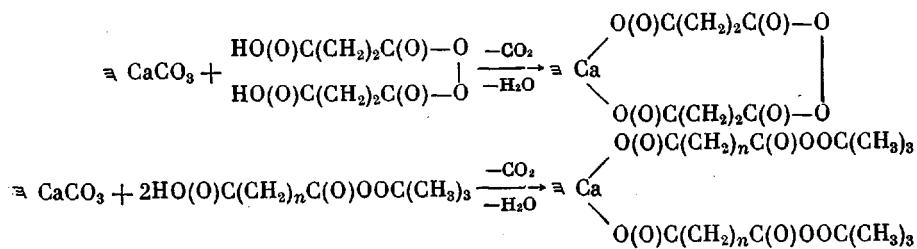
В качестве твердой фазы использовали химически осажденный карбонат кальция (мел) с удельной поверхностью  $\sim 3 \text{ м}^2/\text{г}$ , а в качестве карбоксилсодержащих инициаторов — пероксид янтарной кислоты (ПЯК), моно-*трет*-бутиловый перэфир янтарной кислоты (ПЭЯК) и моно-*трет*-бутиловый перэфир глутаровой кислоты (ПЭГК).

Используемые пероксины с содержанием основного вещества не ниже 98% получали обработкой ангидридов соответствующими кислот перекисью водорода [8] или гидроперекисью *трет*-бутила [9]. Прививку инициаторов к мелу осуществляли в среде ацетона или этилбензола в присутствии небольших количеств воды в интервале температур 0–25°. Количество привитого к мелу пероксида после тщательной отмыки растворителем контролировали иодометрически.

Кинетику термического разложения исходных и привитых пероксидов изучали в среде органических растворителей (диоксан, этилбензол). Концентрацию испарившегося пероксида контролировали иодометрически. Эффективность инициирования оценивали ингибиторным методом по изменению концентрации стабильного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в отсутствие кислорода. Об изменении концентрации ДФПГ судили по спектрам ЭПР, которые снимали на радиоспектрометре РЭ-4301.

Кинетику полимеризации метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила (АН) изучали дилатометрически с использованием дилатометра с магнитной мешалкой, а кинетику полимеризации винилхлорида (ВХ) — ампульным методом. Содержание полимера на меле определяли по данным элементного анализа и весовым методом после обработки мела разбавленной соляной кислотой. Образцы мела, содержащие ПММА, ПАН и ПВХ, подвергали длительной экстракции в аппаратах Сокслетта соответственно кипящими хлороформом, ДМФ и дихлорэтаном и определяли количество экстрагируемого и неэкстрагируемого полимера весовым методом, а также по данным элементного анализа. Молекулярную массу ПММА, отделенного от мела соляной кислотой и очищенного переосаждением, определяли вискозиметрически в хлороформе при 25° [10] и рассчитывали по формуле  $[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,80}$ .

При взаимодействии карбоксилсодержащих инициаторов с мелом происходит их прививка к поверхности частиц мела. В зависимости от строения пероксида прививка осуществляется по двум (для ПЯК) или по одной (для ПЭЯК и ПЭГК) карбоксильной группам, например по схеме



где  $n=2$  или 3. Прививка возможна и к разным молекулам  $\text{CaCO}_3$ . Количество привитого инициатора зависит от таких условий реакции, как температура, время, содержание воды в реакционной массе. Для исследований использовали активированный мел, содержащий 0,2–2% пероксида.

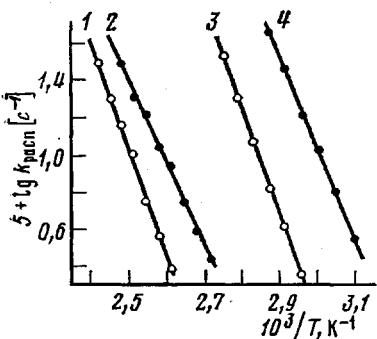


Рис. 1

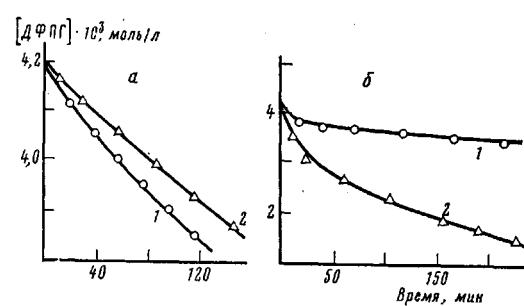


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины константы скорости распада свободных (1, 3) и привитых (2, 4) ПЯК в диоксане (3, 4) и ПЭЯК в этилбензоле (1, 2) от температуры. [ПЯК]=0,01, [ПЭЯК]=0,02 моль/л

Рис. 2. Кинетические кривые расходования ДФПГ при распаде свободных (1) и привитых (2) ПЯК (а) и ПЭЯК (б) в диоксане при 50°. Начальные концентрации ДФПГ  $4,2 \cdot 10^{-3}$ , свободного ПЯК  $2,20 \cdot 10^{-2}$ , привитого ПЯК  $4,20 \cdot 10^{-2}$ , свободного и привитого ПЭЯК  $3,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Изучение термолиза данных соединений показало, что прививка на поверхность твердой фазы оказывает существенное влияние на скорость распада (рис. 1). Например, при 70° константа скорости распада  $k_{\text{расп}}$  повышается почти на порядок при переходе от свободного к химически связанныму состоянию (таблица). При этом изменяются и энергетические и

#### Влияние прививки инициаторов на кинетические параметры их распада и полимеризации MMA

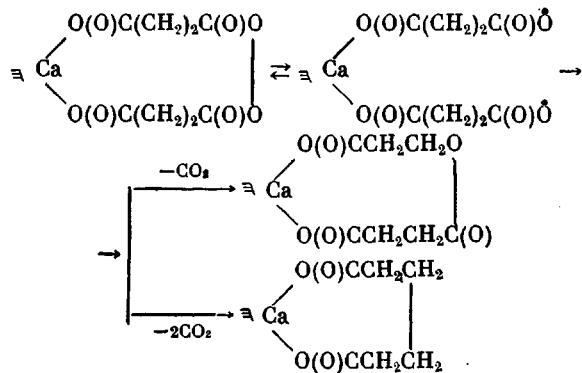
Параметр	Значение параметра в случае иницирования					
	ПЯК		ПЭЯК		ПЭГК	
	свободный	привитый	свободный	привитый	свободный	привитый
$k_{\text{расп}} \cdot 10^6, \text{ с}^{-1} (70^\circ)$	40	288	0,3	1,8	0,3	2,2
$E_a \pm 2, \text{ кДж/моль}$	106	95	120	100	122	98
$\lg A \pm 0,3$	11,7	10,8	11,6	9,4	11,8	9,2
$f$	0,21	0,01	0,90	0,45	—	—
$E_a \text{ пол} \pm 2, \text{ кДж/моль}$	66	57	80	68	80	67
Порядок по инициатору	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$k_p^2/k_o \cdot 10^3, \text{ л/моль} \cdot \text{с} (50^\circ)$	8,6	1,9	5,3	1,8	—	—

\*  $A$  — предэкспоненциальный множитель в уравнении  $k_{\text{расп}} = A \cdot e^{-E_a/RT}$ .

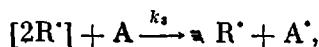
энтропийные параметры. Повышение скорости распада гидрохлорида 2,2-азо-бис-изо-бутирамидина на поверхности каолина и бентонита наблюдали и авторы работы [4]. Подобные эффекты отмечены также пами при изучении распада 4-азо-бис-4-цианпентановой кислоты [5, 6] и связаны, вероятно, с изменением поступательных, вращательных и колебательных статистических сумм привитых молекул и с влиянием адсорбции на распад перекисной связи. Из таблицы следует, что для термолиза указанных пероксидов практически не имеет значения, как связана молекула инициатора с твердой фазой — одной или обеими концевыми группами. Однако характер закрепления ее в существенной мере отражается на инициировании. В таблице представлены данные по эффективности инициирования  $f$  в среде диоксана, которые определяли в соответствии с кинетическими кривыми расходования ингибитора (рис. 2) для времени  $t \ll \tau_{1/2}$  ( $\tau_{1/2}$  — период полураспада инициатора) по уравнению

$$f = \frac{1}{2k_{\text{расп}} c_0} \cdot \frac{d[Z]}{dt}, \quad (1)$$

где  $c_0$  и  $[Z]$  — начальные концентрации инициатора и ингибитора. Как видно из таблицы, величина  $f$  уменьшается для привитых инициаторов, причем особенно значительно для ПЯК (в ~20 раз), в то время как для ПЭЯК и ПЭГК при переходе от свободного состояния к привитому  $f$  понижается в ~2 раза. Столь существенное различие для изученных пероксидов объясняется диффузионными эффектами. Распад привитой ПЯК приводит к тому, что оба образующихся радикала жестко зафиксированы химическими связями на поверхности, в результате чего невозможно их диффузионное разделение и велика вероятность рекомбинации



В этом случае разделение радикальной пары может осуществляться лишь по радикально-акцепторному механизму



где  $[2R^\cdot]$  — радикальная пара на поверхности,  $A$  — субстрат.

Для радикально-акцепторного механизма справедливо уравнение [11]

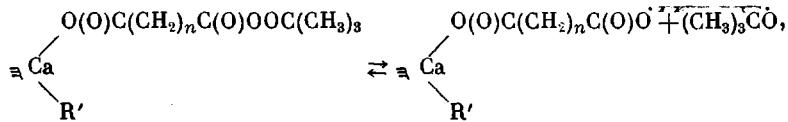
$$f = \frac{k_3[A]}{k_2 + k_3[A]}, \quad (2)$$

где  $k_2$  — константа скорости рекомбинации радикальной пары на поверхности.

Предполагая одинаковую реакционную способность радикалов в паре и вне ее [12] и принимая значения констант скоростей для реакций ацильных и алкильных радикалов с молекулами субстрата ДФПГ  $k_3 = 10^8$  л/моль·с и  $k_2 = 10^8$  с<sup>-1</sup> при  $[A] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, получим  $f = 0,5 \cdot 10^{-2}$ , что удовлетворительно согласуется по порядку величины с экспериментальными значениями  $f$  для ПЯК (таблица).

При радикально-акцепторном разделении радикальной пары  $f$  зависит от природы субстрата. Эта зависимость особенно должна проявляться для привитых инициаторов. Если взаимодействие с субстратом происходит по реакции передачи цепи, то вновь образующийся радикал уже не связан химически с поверхностью и может диффундировать в объем жидкой фазы. Если же реакция протекает по механизму присоединения (например, к винильным группам мономера), то оба радикала  $R^\cdot$  и  $A^\cdot$  зафиксированы на поверхности твердой фазы, и разделение активных центров возможно лишь за счет роста материальной цепи, причем в этом случае сохраняется высокая вероятность их рекомбинации.

При термолизе ПЭЯК и ПЭГК лишь один из образующихся радикалов «пришит» к поверхности, а другой может десорбироваться и диффундировать в объем



где  $R'$  — остаток молекулы инициатора. В этом случае понижение  $f$  не столь существенно, но все же заметно по сравнению с обычным распадом

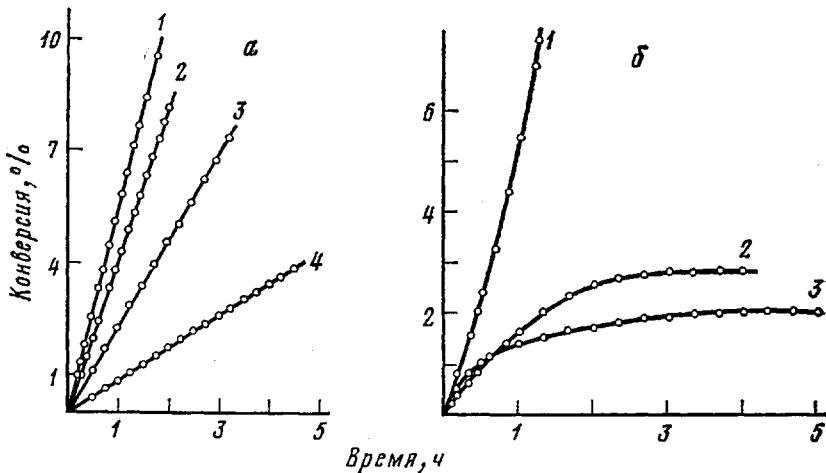


Рис. 3. Кинетика полимеризации ММА (а) и АН (б) при 65°. а - инициирование свободным (1, 3) и привитым (2, 4) ПЯК (1, 4) и ПЭЯК (2, 3); б - инициирование ПЭЯК свободным (1) и привитым (2), а также ПЯК привитым (3)

инициатора в жидкой фазе (таблица) и по величине приближается к эффектам, наблюдаемым в вязких средах [11].

Топохимические особенности, связанные с развитием элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепей на границе раздела фаз, оказывают заметное влияние и на кинетику полимеризации (рис. 3). Однако характерно, что полимеризация MMA в присутствии активированного мела протекает с постоянной скоростью на начальных стадиях (рис. 3, а) по следующим причинам. При полимеризации на поверхности твердой фазы кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_p[R^\cdot]_s S}{V} \quad (3)$$

где  $dp/dt$  — скорость изменения конверсии;  $[R^{\cdot}]_s$  — концентрация радикалов на поверхности;  $V$  — объем мономера;  $S$  — площадь поверхности наполнителя.

Представляет интерес определить количество радикалов, приходящихся на одну частицу, и изучить механизм их гибели. Среднее число радикалов на одной частице мела можно оценить из уравнения (3), принимая  $k_p = 500 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  [13],  $S_{уд} = 3 \text{ м}^2/\text{г}$ , весовую долю мела в суспензии моно-

мера 10%. Для  $dp/dt = 2,4 \cdot 10^{-4} \%/\text{с}$  (рис. 3, а, прямая 4) получим значение  $[R']_s \sim 10^2$  радикалов/частица. Расстояние между активными центрами, генерируемыми при распаде молекул ПЯК на поверхности, будет равно  $L \approx 4 \cdot 10^{-5}$  см. Средний размер клубка макромолекулы в довольно хорошем растворителе, каким является ММА для собственного полимера, составляет обычно  $(\bar{r}^2)^{1/2} = 10^{-6} - 10^{-7}$  см [14], т. е.  $(\bar{r}^2)^{1/2} < L$ . Поэтому можно предположить, что обрыв растущих цепей протекает при бимолекулярном взаимодействии «родственных» радикалов. Тогда в стационарном состоянии

$$\frac{dp}{dt} = \frac{k_p}{V} \cdot \left( \frac{2k_{\text{расп}} c_s S}{k_0} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

т. е. скорость изменения конверсии пропорциональна концентрации инициатора на поверхности и ее площади в степени 1/2.

На рис. 4 представлены данные по скорости изменения конверсии в зависимости от эффективной концентрации инициатора, которую варьи-

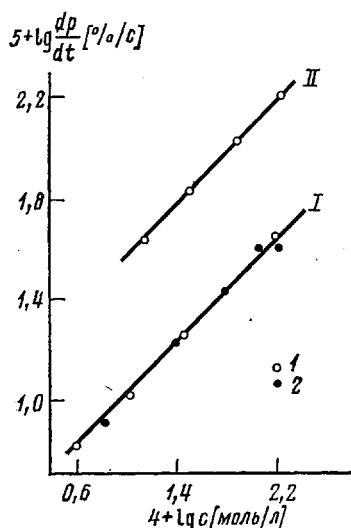


Рис. 4. Зависимость скорости изменения конверсии при полимеризации ММА от концентрации привитых ПЯК (I) и ПЭЯК (II). Температура 60 (I) и 65° (II). 1 – постоянная поверхностная концентрация пероксидов, но различное количество (поверхности) активированного мела; 2 – постоянное количество активированного мела в мономере, но различная концентрация инициатора на поверхности частиц мела

ровали как изменением его содержания на поверхности частиц мела, так и количеством мела в полимеризационной системе при постоянной поверхностной концентрации пероксида. Видно, что уравнение (4) хорошо выполняется при полимеризации на границе раздела фаз:  $dp/dt$  пропорциональна как поверхностной концентрации инициатора  $c_s$ , так и площади активированной поверхности (количеству) мела в степени 1/2. Аналогичные данные получены и при инициировании монокарбоксилсодержащими пероксидами (рис. 4). Вычисленный порядок по инициатору во всех случаях равен 0,5 (таблица), что свидетельствует о бирадикальном механизме реакции обрыва.

Однако следует отметить различное влияние прививки моно- и дикарбоксилсодержащих инициаторов на скорость полимеризации ММА (рис. 3, а). Так, при инициировании ПЭЯК и ПЭГК процесс протекает с более высокой скоростью, если инициатор находится в химически связанным состоянии. Напротив, прививка ПЯК существенно замедляет реакцию, причем это замедление нельзя объяснить лишь одним уменьшением скорости инициирования. Так,  $v_n^{1/2}$  уменьшается в 1,7 раза, а  $dp/dt$  – в 6 раз при одинаковой эффективной концентрации свободного и привитого ПЯК.

Возможны два объяснения этого эффекта – снижение  $k_p$  или повышение  $k_0$ . Можно, однако, показать, что диффузия ММА через полимерную оболочку к активным центрам на поверхности наполнителя не лимитирует рост цепи. Это подтверждается стационарным характером процесса, неограниченной набухаемостью ПММА в собственном мономере (для таких

систем коэффициент диффузии  $D$  не превышает  $10^{-7}-10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с [11]) и расчетными данными по уравнениям [15]

$$t_i = l^2 / 6D \quad (5)$$

$$\frac{4\pi Dr_1([M]_v - [M]_s)}{(r_2/r_1) - 1} = k_p[R']_s 4\pi r_1^2 [M]_s, \quad (6)$$

где  $t_i$  — среднее время диффузии молекул мономера через полимерную оболочку толщиной  $l$ ;  $r_1$  и  $r_2$  — средние радиусы исходной и модифицированной полимером частицы мела;  $[M]_v$  и  $[M]_s$  — концентрации мономера в объеме жидкой фазы и на поверхности частиц мела. Левая часть уравнения (6) представляет диффузионный поток мономера, а правая — скорость полимеризации на поверхности единичной частицы. Подставляя численные значения в уравнения, при  $l=10^{-6}$  см получим  $[M]_s \approx [M]_v$  и  $t_i = 10^{-4}-10^{-5}$  с, т. е. время диффузии молекул мономера к поверхности намного меньше продолжительности жизни растущей цепи. Следовательно, рост цепи при полимеризации ММА на активированной поверхности твердой фазы протекает в кинетическом режиме. Остается предположить, что в этом случае возрастает значение  $k_o$ . Вычисленные значения  $k_p^2/k_o$  при 50° и  $[M]_s = [M]_v$  по уравнению  $\bar{P}w = \frac{k_p^2 [M]_s^2}{k_o}$  представлены в таблице

( $\bar{P}$  — средняя степень, а  $w$  — скорость полимеризации ПММА). Видно, что значение  $k_o$  при полимеризации на поверхности в 3–5 раз выше, чем в обычных гомогенных условиях полимеризации при инициировании свободными ПЯК и ПЭЯК. Можно полагать, что оба растущих радикала, генерируемых из одной молекулы привитого инициатора, сразу образуют один макромолекулярный клубок, вероятность встречи активных концов в котором высока с самого начала реакции роста цепи, чем и обусловлено, по-видимому, увеличение значения  $k_o$ .

Следовательно, полимеризация ПММА на границе раздела твердой и жидкой фаз имеет некоторые особенности с точки зрения реакций инициирования и обрыва, но вследствие неограниченной набухаемости полимерной оболочки в собственном мономере, кинетического режима реакции роста и бирадикального механизма обрыва цепей протекает с постоянной скоростью на начальных стадиях.

В отличие от ММА кинетика полимеризации АН на твердой поверхности характеризуется для всех трех инициаторов затуханием скорости во времени и в конечном итоге запределиванием (рис. 3, б), что связано, как было показано в работе [6], с нерастворимостью ПАН в собственном мономере и с блокированием активных центров на поверхности. В результате затрудняется как транспорт молекул мономера из объема жидкой фазы, так и диффузия с поверхности непривитых первичных радикалов в случае распада ПЭЯК и ПЭГК. Аналогичные кинетические кривые с запределиванием получены и при полимеризации ВХ на активированном меле.

Количество привитого полимера изменяется от 30 до 70% в зависимости от типа инициатора, мономера и условий реакции. При полимеризации ВХ на поверхности прививка полимера существенно зависит, кроме того, и от реакции передачи цепи на мономере — доля привитого полимера составляет при определенных условиях от 3 до 8% при инициировании соответственно ПЭЯК и ПЯК.

Таким образом, характер прививки инициатора и физическое состояние образующейся полимерной оболочки в существенной мере определяют такие кинетические особенности полимеризации на активированной поверхности твердой фазы, как распад инициатора и эффективность инициирования, рост и обрыв растущих цепей, количество привитого полимера.

Авторы выражают благодарность Н. С. Ениколопяну, Г. П. Гладышеву, В. В. Гузеву за интерес к работе и обсуждение полученных результатов и Е. С. Климузову за помощь в снятии спектров ЭПР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопов Н. С. Природа, 1980, № 8, с. 62.
2. Иванчев С. С., Ениколопов Н. С., Половцов Б. В., Сыров А. А., Примаченко О. Н., Поляков А. Н. А.С. 787411 (СССР).—Опубл. в Б.И. 1980, № 46, с. 97.
3. Федоров В. Н., Степин С. Н., Яковлев А. Д. Лакокрасочные материалы, 1980, № 3, с. 12.
4. Dekking H. Y. Y. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 5, p. 1541; 1967, v. 11, № 1, p. 26.
5. Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузеев В. В., Шварев Е. П., Гладышев Г. П., Иванчев С. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 5, с. 1174.
6. Попов В. А., Зверева Ю. А., Климов Е. С., Палаева Т. В., Гришин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 729.
7. Yamaguti U., Itaro S. Pat. 75780 (Japan).—Printed in Chem. Abstrs., 1976, v. 85, № 12593j.
8. Карножицкий В. Органические перекиси. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 66.
9. Артым И. И., Иванчев С. С., Солгис М. М., Ковбуз М. А. Ж. прикл. химии, 1978, № 9, с. 2056.
10. Шагенштейн А. Н., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. Н., Изюмников А. И. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 11.
11. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
12. Смирнов Б. Р., Сухов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 236.
13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1966, с. 119.
14. Цеглов В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 287.
15. Begley J. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 2, p. 319.

Поступила в редакцию  
24.X.1981

## INFLUENCE OF GRAFTING OF INITIATORS TO SOLID PHASE ON ELEMENTARY REACTIONS OF RADICAL POLYMERIZATION

Popov V. A., Grishin A. N., Zvereva Yu. A.,  
Palaeva T. V., Fomin V. A., Ivanchev S. S.

### Summary

The elementary reactions of radical polymerization on the surface of the filler being carrier of active initiating centres have been studied. For activation of the surface of chalk particles mono- and dicarboxyl-containing peroxides were used. The decay of initiator, efficiency of initiation, propagation and termination of chains, amount of the grafted polymer were shown to depend on the character of grafting of the initiator and on the physical state of the polymeric shell being formed.