

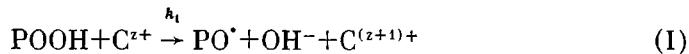
**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ
СИСТЕМЫ**

Ивато Х., Сузуки М., Икада И.¹

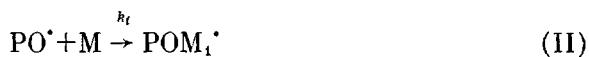
Прививочную полимеризацию часто инициируют перекисными группами, которые создают на полимерах облучением, автоокислением или электрическим разрядом. В такой прививочной полимеризации очень выгодны окислительно-восстановительные реакции с перекисными группами для создания свободных радикалов, инициирующих прививочную полимеризацию, поскольку окислительно-восстановительная реакция способна уменьшать гомополимеризацию и позволяет проводить полимеризацию при пониженной температуре. Однако только в нескольких работах [1–4] получена зависимость скорости прививочной полимеризации от концентрации восстановителя. Известно, что количество привитого сополимера, полученного в окислительно-восстановительной системе, увеличивается с увеличением концентрации восстановителя, проходит через максимум и снова понижается. Появление этого максимума обычно связывают с заметным влиянием восстановителя на реакции обрыва, так как концентрация восстановителя повышается [1–3]. В противном случае восстановитель должен был бы вносить вклад в прививочную полимеризацию только при получении свободных радикалов из перекисных групп на полимерном субстрате. Однако этот механизм не в состоянии хорошо объяснить наблюдаемые результаты. Если бы восстановитель влиял только на реакции инициирования и обрыва при полимеризации, то и выход гомополимера должен был бы быть максимальным при той же концентрации восстановителя, что и выход привитого сополимера. При детальном рассмотрении экспериментальных данных мы нашли, что образование гомополимера монотонно убывает с ростом концентрации восстановителя [4]. В связи с этим необходим более детальный анализ, чтобы понять роль восстановителя. О теоретических исследованиях по кинетике прививочной полимеризации в окислительно-восстановительной системе, начинаяющихся с элементарных реакций радикальной полимеризации, ранее не сообщалось. Цель настоящего сообщения — установить теоретические уравнения и сравнить их с экспериментальными результатами.

Предположения. Элементарные реакции в окислительно-восстановительной прививочной полимеризации могут быть представлены следующим образом:

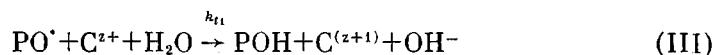
получение свободных радикалов



инициирование прививочной полимеризации



гибель первичных радикалов при реакции с восстановителем

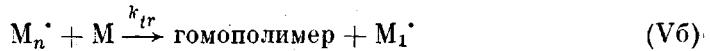


¹ Статья получена редакцией на английском языке, перевод В. А. Постникова.

рост цепи



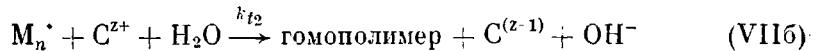
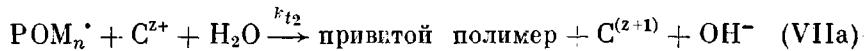
передача радикала на мономер



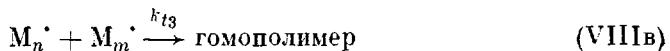
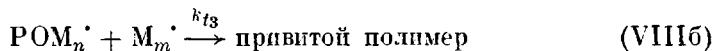
новое инициирование (инициирование гомополимеризации)



реакция обрыва восстановителем



бимолекулярный обрыв полимерных радикалов



В приведенных выше уравнениях $POOH$, C^{z+} , PO^\cdot , $POM_n \cdot$, $M_n \cdot$ – соответственно перекисные центры на полимерном субстрате, ион металла-восстановителя, первичные полимерные радикалы, привитые полимерные радикалы и радикалы гомополимера. Если рассматривать все элементарные реакции, то уравнения для скорости полимеризации становятся слишком сложными для анализа полученных данных. Поэтому необходимы упрощения для изучения кинетики окислительно-восстановительной прививочной полимеризации и выяснения истинной природы полимеризации.

Для упрощения кинетических уравнений мы воспользовались тем фактом [5–9], что константы скорости реакций ионов металлов с полимерными радикалами обычно близки к константам скорости бимолекулярных реакций полимерных радикалов в водных средах. Кроме того, привитые полимерные радикалы, связанные с полимерным субстратом, не способны к свободной диффузии и, следовательно, могут реагировать друг с другом с трудом. В результате скорости бимолекулярного обрыва (VIIIa), (VIIIb) становятся пренебрежимо малы в сравнении с реакциями обрыва восстановителем (VIIa). Радикалы, полученные передачей цепи на мономер, способны быстро диффундировать от полимерной поверхности, и их концентрация может стать очень низкой. Из этого следует, что скорость реакции (VIIb) может стать значительно выше, чем скорость реакции (VIIIc). Другими словами, концентрация восстановителя кажется намного выше чем концентрация полимерных радикалов, таких как $POM_n \cdot$ и $M_n \cdot$. Таким образом, в последующих выводах предполагается, что бимолекулярные реакции настолько незначительны, что реакции обрыва могут протекать преимущественно за счет окислительно-восстановительных реакций.

В дальнейшем мы получаем несколько важных уравнений – скорость прививочной полимеризации R_{sp} , суммарную скорость полимеризации, включающую прививочную полимеризацию и гомополимеризацию R_p , и степень полимеризации привитой цепи и гомополимера \bar{P}_{gc} и \bar{P}_h .

Реакции, принятые во внимание при выводе скорости прививочной полимеризации, включают в себя реакции (I)–(VII). Скорость исчезновения первичных радикалов

$$-\frac{d[\text{PO}^\cdot]}{dt} = k_1[\text{POOH}][\text{C}^{2+}] - k_i[\text{PO}^\cdot][\text{M}] - k_{i1}[\text{PO}^\cdot][\text{C}^{2+}] \quad (1)$$

Поскольку эта скорость становится равной 0 в стационарном состоянии, мы получаем

$$[\text{PO}^\cdot] = \frac{k_1[\text{POOH}][\text{C}^{2+}]}{k_{i1}[\text{C}^{2+}] + [\text{M}]} \quad (2)$$

Скорость инициирования прививочной полимеризации (II) равна скорости расходования привитых полимерных радикалов ((Va) и (VIa)) в стационарном состоянии

$$[\text{PO}^\cdot][\text{M}] = k_{ir}[\text{POM}^\cdot][\text{M}] + k_{i2}[\text{POM}^\cdot][\text{C}^{2+}], \quad (3)$$

$$\text{где } [\text{POM}^\cdot] = \sum_{n=1}^{\infty} [\text{POM}_n^\cdot].$$

Из уравнений (2) и (3) концентрация привитых полимерных радикалов представляется в виде

$$[\text{POM}^\cdot] = \frac{k_1 k_i [\text{POOH}][\text{M}][\text{C}^{2+}]}{(k_{i2}[\text{C}^{2+}] + k_{ir}[\text{M}]) (k_{i1}[\text{C}^{2+}] + k_i[\text{M}])} \quad (4)$$

Таким образом, скорость прививочной полимеризации

$$R_{sp} = k_p[\text{POM}^\cdot][\text{M}] = \frac{k_p}{k_{ir}} \frac{k_1 [\text{POOH}][\text{M}]^2 [\text{C}^{2+}]}{\left(\frac{k_{i2}}{k_{ir}} [\text{C}^{2+}] + [\text{M}]\right) \left(\frac{k_{i1}}{k_i} [\text{C}^{2+}] + [\text{M}]\right)} \quad (5)$$

Это уравнение подразумевает, что скорость прививочной полимеризации имеет максимум при определенной концентрации восстановителя, если $[\text{M}]$ и $[\text{POOH}]$ поддерживают постоянными. Дифференцирование уравнения (5) дает значение оптимальной концентрации восстановителя, при котором скорость прививочной полимеризации максимальна

$$[\text{C}^{2+}]_{\text{оп}} = [\text{M}] \left(\frac{k_{ir} k_i}{k_{i2} k_{i1}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Максимальная скорость прививочной полимеризации

$$R_{sp \text{ макс}} = \frac{k_p k_1 [\text{POOH}][\text{M}]}{k_{ir} \left\{ \left(\frac{k_{i2}}{k_{ir}} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{k_{i1}}{k_i} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2} \quad (7)$$

Рассмотрение уравнения (6) показывает, что оптимум концентрации восстановителя не зависит от концентрации перекисных групп, но является линейной функцией концентрации мономера.

Суммарная скорость полимеризации. Реакции (I)–(VII) связаны с суммарной скоростью полимеризации. Так как скорость инициирования (II) равна скорости обрыва ((VIIa)+(VIIb)), мы получаем

$$k_i[\text{PO}^\cdot][\text{M}] = k_{i2}[\text{M}^\cdot][\text{C}^{2+}], \quad (8)$$

$$\text{где } [\text{M}^\cdot] = \sum_{n=1}^{\infty} ([\text{POM}_n^\cdot] + [\text{M}_n^\cdot]).$$

Из уравнений (2) и (8) концентрация всех полимерных радикалов

составляет

$$[\text{M}^\cdot] = \frac{k_1 [\text{POOH}] [\text{M}]}{k_{t2} \left(\frac{k_{t1}}{k_i} [\text{C}^{2+}] + [\text{M}] \right)} \quad (9)$$

Таким образом, скорость полимеризации представляется в виде

$$R_p = \frac{k_p k_1 [\text{M}]^2 [\text{POOH}]}{k_{t2} \left(\frac{k_{t1}}{k_i} [\text{C}^{2+}] + [\text{M}] \right)} \quad (10)$$

Уравнение (10) ясно указывает на то, что суммарная скорость полимеризации непрерывно уменьшается с увеличением концентрации восстановителя. Это находится в заметном противоречии со скоростью прививочной полимеризации.

Степень полимеризации привитой цепи и гомополимера. Среднечисленная степень полимеризации привитой цепи \bar{P}_{gc} и гомополимера P_h можно рассчитать следующим образом:

$$\bar{P}_{gc} = \frac{k_p [\text{PO}^\cdot] [\text{M}]}{k_i [\text{PO}^\cdot] [\text{M}]} \quad (11)$$

Введение уравнений (2) и (4) в уравнение (11) приводит к

$$\bar{P}_{gc} = \frac{k_p [\text{M}]}{k_{t2} [\text{C}^{2+}] + k_{tr} [\text{M}]} \quad (12)$$

Обращая уравнение (12), получаем

$$\frac{1}{\bar{P}_{gc}} = \frac{k_{t2} [\text{C}^{2+}]}{k_p [\text{M}]} + c_m, \quad (13)$$

где c_m — константа передачи цепи мономера (k_{tr}/k_p). Подобно степени полимеризации гомополимера задается уравнением

$$\bar{P}_h = \frac{k_p [\text{M}_n^\cdot] [\text{M}]}{k_{t2} [\text{M}_n^\cdot] [\text{C}^{2+}] + k_{tr} [\text{M}_n^\cdot] [\text{M}]} = \frac{k_p [\text{M}]}{k_{t2} [\text{C}^{2+}] + k_{tr} [\text{M}]} \quad (14)$$

Видно, что $\bar{P}_h = \bar{P}_{gc}$, как и ожидалось.

Обсуждение. Применим представленные выше уравнения к экспериментальным результатам, полученным Постниковым и др. и в нашей лаборатории. В обеих работах на пленки из ПЭ прививали акриламид в водной среде в присутствии закисного железа (Fe^{2+}) как восстановителя. Перекисные группы вводили на пленки облучением γ -квантами [4] или коронным разрядом. Оптимальные концентрации Fe^{2+} составляли $\sim 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ у Постникова и в наших экспериментах соответственно. Несмотря на то что различные способы должны приводить к различным концентрациям перекисных групп, оптимальные концентрации Fe^{2+} хорошо согласуются друг с другом в этих экспериментах. Это обстоятельство, кажется, подтверждает обоснованность уравнения (6). Небольшое различие в значениях $[\text{C}^{2+}]_{op}$ может происходить из-за различной концентрации мономера. Для оценки R_{gp} , R_p и $[\text{C}^{2+}]_{op}$ необходимо иметь значения кинетических констант k_i/k_{t1} и k_{t2} . Согласно опубликованным данным, по-видимому, k_i/k_{t1} находится в области $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ [10] и $k_{t2} 10^4 - 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [5-9]. Значение k_{tr} , как сообщалось, $0,22 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для акриламида [11]. Предполагая k_i/k_{t1} и k_{t2} равными $5 \cdot 10^{-3}$ и $10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно, мы смогли рассчитать $[\text{Fe}^{2+}]_{op}$, которая составила $7 \cdot 10^{-4}$ в экспериментах Постникова и $5 \cdot 10^{-4}$ в наших экспериментах. Можно отметить,

что уравнение (6) довольно хорошо предсказывает оптимальную концентрацию Fe^{2+} для прививочной полимеризации.

Как видно из уравнения (5), для того чтобы рассчитать абсолютное значение скорости прививочной полимеризации, требуется знать концентрацию перекисных групп. Однако очень трудно определить концентра-

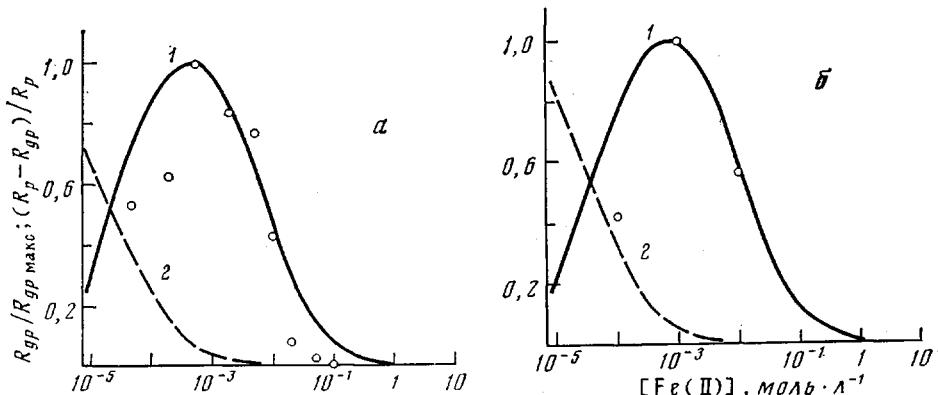


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от концентрации Fe^{2+} : точки — результаты наших экспериментов ($M=1,4 \text{ моль}\cdot\text{l}^{-1}$) (а) и экспериментов Постникова ($M=2,1 \text{ моль}\cdot\text{l}^{-1}$) (б); 1 — относительная скорость $\left(\frac{R_p}{R_{gp,\max}}\right)$ прививочной полимериза-

ции, рассчитанная по уравнениям (5) и (7); 2 — относительная скорость $\left(\frac{R_p - R_{gp}}{R_p}\right)$

гомополимеризации к суммарной скорости полимеризации, рассчитанная по уравнениям (5) и (10). Во всех расчетах k_1/k_{11} , k_{12} предполагали равными $5 \cdot 10^{-5}$, $10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно

цию перекисных групп в таких гетерогенных системах, как пленки. Поэтому мы рассматривали относительную скорость прививочной полимеризации как функцию концентрации восстановителя, при этом начальную концентрацию перекисных групп поддерживали постоянной. Рис. 1 сравнивает теоретическую скорость прививочной полимеризации с наблюдаемыми значениями скорости.

Как видно, наше кинетическое уравнение хорошо предсказывает зависимость выхода прививки от концентрации Fe^{2+} .

Рис. 1 показывает также относительную скорость образования гомополимера в течение прививочной полимеризации. В статье Постникова и др. отмечается: «Гомополимеризация акриламида значительно изменяется в зависимости от концентрации Fe^{2+} . При концентрации Fe^{2+} менее 10^{-5} г-ион/л образуется высоко вязкий гель. При повышении концентрации Fe^{2+} вязкость геля снижается, и при концентрации Fe^{2+} более 10^{-3} гомополимеризация не имеет места вообще». В наших экспериментах с методом коронного разряда гомополимер получали

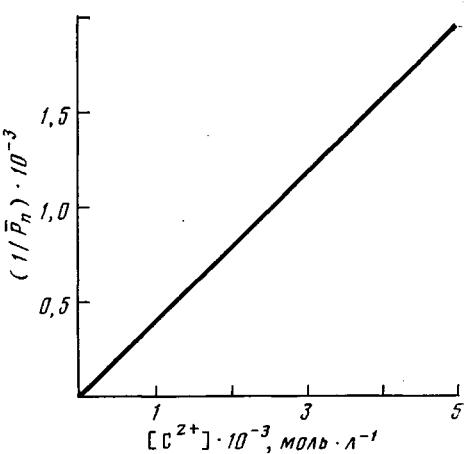


Рис. 2. Теоретический график зависимости $(1/\bar{P}_n) \cdot 10^{-3}$ от $[C^{2+}] \cdot 10^{-3}$. Для расчета использованы те же значения констант скорости, что и на рис. 1

в малом количестве при концентрации Fe^{2+} ниже 10^{-4} моль/л и в необнаруживаемых количествах при концентрации Fe^{2+} более 10^{-3} моль/л. Наши кинетические уравнения вновь хорошо объясняют экспериментальные данные. Другое интересное предсказание нашей теории состоит в том, что скорость гомополимеризации очень низка при концентрации Fe^{2+} , оптимальной для прививочной полимеризации. Это очень удобно для практических целей, поскольку наивысшая скорость прививочной полимеризации и очень низкая скорость гомополимеризации реализуются при той же $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{оп.}}$.

Обратные значения среднечисленной степени полимеризации P привитых цепей (и гомополимера) представлены как функция концентрации восстановителя на рис. 2, согласно уравнению (13).

ЛИТЕРАТУРА

1. O'Neill T. J. Polymer Sci. A-1, 1972, № 10, p. 569.
2. El-Azmy M. A., Zahran A. H., Barakat M. F. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 1, p. 19.
3. Ishigaki I., Sugo T., Takayama T., Okada T., Okamoto J., Machi S. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, p. 1043.
4. Postnikov V. A., Lukin N. Ju., Maslov B. V., Platé N. A. Polymer Bull., 1980, v. 3, p. 75.
5. Cavell E. A. S., Gilson I. T. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, p. 541.
6. Collinson E., Dainton F. S., Smith D. R., Traudel G. J., Tazuke S. Disc. Faraday Soc., 1960, v. 29, p. 188.
7. Huglin M. B., Johnson B. L. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, p. 1379.
8. Bengough M. B., O'Neill T. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 1014, 2415.
9. Dainton F. S. Disc. Faraday Soc., 1953, v. 14, p. 235.
10. Orr R. J., Williams H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 3715.
11. Dainton F. S., Tordoff M. Trans. Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 499.

Центр исследований по медицинским
полимерам и биоматериалам,
Университет Киото, Япония

Поступила в редакцию
28.VIII.1984