

ВИНИЛЭФИРНЫЕ МАКРОМОНОМЕРЫ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА.
РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВКА НА ТВЕРДЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Птицына Н. В., Оленин А. В., Казанский К. С.

Известно, что ПЭО является носителем ряда важных свойств, в частности высокой гидрофильности и комплексообразующей способности по отношению к катионам металлов. Физико-механические свойства этого полимера и водорасторимость, как правило, не позволяют непосредственно использовать его, например, в жидкостной хроматографии.

В последнее время благодаря развитию химии так называемых макромономеров [1], т. е. полимеров, содержащих на одном из концов цепи полимеризуемую группу, появились новые возможности получения привитых сополимеров. Ранее был предложен одностадийный способ синтеза винилэфирных макромономеров ПЭО, или моновиниловых эфиров ПЭГ (МВЭГ) [2]. Данная работа — попытка нанесения МВЭГ полимеризационным методом на твердую поверхность с целью создания ионных сорбентов.

МВЭГ синтезировали полимеризацией окиси этилена под действием триметиламина [2]; в данной работе использовали образцы с $M=2200$ и 3000 . Силохром марки С-120 (ЧССР) с удельной поверхностью $120 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 400 \AA модифицировали метилвинилдихлорсиланом согласно работе [3]. Растворители (бензол, ТГФ, ацетонитрил (АН), пиррометан) высушивали соответствующими агентами и перегоняли. ДАК перед использованием переосаждали из этанола.

Радикальную полимеризацию МВЭГ проводили в бензole под действием 0,3–1,1% ДАК при $60\text{--}93^\circ$ в течение 1,5–20 ч в вакууме. Глубину превращения α определяли анализом на двойные связи методом озонирования [4]. Продукты полимеризации характеризовали методами ГПХ в ТГФ и вискозиметрии в бензole при 25° .

Радиационную прививку МВЭГ на силохром осуществляли тремя способами. В пострадиационном методе (метод А) 20 мл раствора МВЭГ в бензole (20 г МВЭГ на 100 мл бензола) смешивали в вакууме или инертной атмосфере с 5 г силохрома через 2 ч после облучения. Полимеризацию проводили в течение 5 ч при 25° . При радиационной прививке из раствора (метод Б) компоненты смешивали в тех же соотношениях, вакуумировали и подвергали облучению. Прививку непосредственно из полимерной фазы осуществляли облучением той же системы, из которой бензол был удален медленным испарением при 25° (метод В) и 70° (метод Г); перед облучением образцы вакуумировали. Облучение во всех случаях проводили γ -лучами ^{60}Co на установке ГУРХ-10 000 при -196° (метод А) и 30° (методы Б, В, Г), доза облучения 2,0 Мрад. Степень прививки q , т. е. отношение массы привитого МВЭГ к массе исходного силохрома, определяли гравиметрически после экстракции макромономера в аппарате Сокслета различными растворителями. Для анализа степени полимеризации привитого полимера образцы растворяли в 16%-ном водном NaOH в течение 5–10 мин, выделенный полимер переосаждали из раствора в пропиловом спирте при 5° . Его вязкость измеряли в воде при 20° с помощью вискозиметра Уббелоде. Предварительно было установлено, что аналогичная обработка модельной смеси силохрома с ПЭГ-4000 приводит к полному растворению кремнезема и не вызывает деструкции цепей ПЭГ.

Для измерения изотерм сорбции щелочных солей (NaBP_4 , KCNS, CsCNS) на силохроме, модифицированном привитым МВЭГ, использовали кондуктометрию в пиррометане; измерения проводили в цилиндрической ячейке с постоянной $\sim 0,4 \text{ см}^{-1}$ с помощью полуавтоматического моста «Тесла ВМ-484» (частота 1000 Гц) при 20° . Предварительно для каждой соли путем разбавления стандартных растворов были сняты калибровочные кривые. Измерения изотерм проводили как при введении солей, так и методом разбавления; результаты не зависели от способа измерения, что подтверждает полную обратимость взаимодействий солей с сорбентом.

Окись этилена достаточно легко полимеризуется, в том числе и на твердых катализаторах по ионным механизмам, что может быть использовано для прививки, однако образующиеся при этом связи ПЭО с подложкой легко расщепляются даже под действием влаги. Более целесообразно ковалентное закрепление полимера, в связи с чем удобно использовать радикальную полимеризацию для прививки, которая может созда-

Таблица 1

Радикальная полимеризация МВЭГ под действием ДАК
(Бензол, вакуум, $M=2300$)

| [ДАК], вес. % | [МВЭГ], вес. % | T° | Время, ч | α |
|---------------|----------------|-----------|----------|----------|
| 0,30 | 32,5 | 60 | 20 | 0,11 |
| 1,05 | 9,8 | 84 | 5 | 0,54 |
| 1,11 * | 8,0 * | 84 | 5 | 0,55 |
| 0,54 | 9,2 | 84 | 5 | 0,74 |
| 0,30 | 10,3 | 93 | 1,5 | 0,98 |
| 0,30 | 10,3 | 93 | 8 | 0,97 |

* В ТГФ.

Таблица 2

Радиационная прививка МВЭГ на модифицированный силохром (СХ)
(Доза облучения 2 Мрад)

| Образец, № | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ (МВЭГ) | Метод прививки | Раствори- тель | T° | τ , ч | Значения q | |
|---------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------|------------|--------------|----------------------|
| | | | | | | г МВЭГ/г СХ | моль МВЭГ/г СХ |
| 1 * | 2,2 | A | Бензол | 50 | 20 | 0,021 | $1,0 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | 2,2 | A | » | 50 | 20 | 0,030 | $1,4 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 | 2,2 | B | » | 50 | 20 | 0,043 | $2,0 \cdot 10^{-5}$ |
| 4 | 2,2 | B | » | 50 | 20 | 0,137 | $6,2 \cdot 10^{-5}$ |
| 5 | 2,2 | B | ТГФ | 50 | 20 | 0,106 | $4,8 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 | 2,2 | G | » | 50 | 20 | 0,315 | $1,43 \cdot 10^{-4}$ |
| 7 | 3,0 | G | » | 50 | 20 | 0,359 | $1,20 \cdot 10^{-4}$ |
| 8 | 2,2 | G | АН | 25 | 70 | 0,297 | $1,35 \cdot 10^{-4}$ |
| 9 | 3,0 | G | » | 25 | 70 | 0,318 | $1,06 \cdot 10^{-4}$ |
| 10 | 3,0 | G | ТГФ | 50 | 20 | 0,278 | $0,91 \cdot 10^{-4}$ |
| 11 * | 3,0 | G | » | 50 | 12 | 0,000 | — |

* Без облучения.

вать ковалентные связи макромера с поверхностью, что совершенно не свойствена окисям олефинов. Метод макромономеров, однако, позволяет обойти это препятствие, поскольку сначала по ионному механизму синтезируют реакционноспособный полимер, а затем прививают его на твердую поверхность по радикальному механизму. Имеется ряд примеров таких синтезов [1, 5].

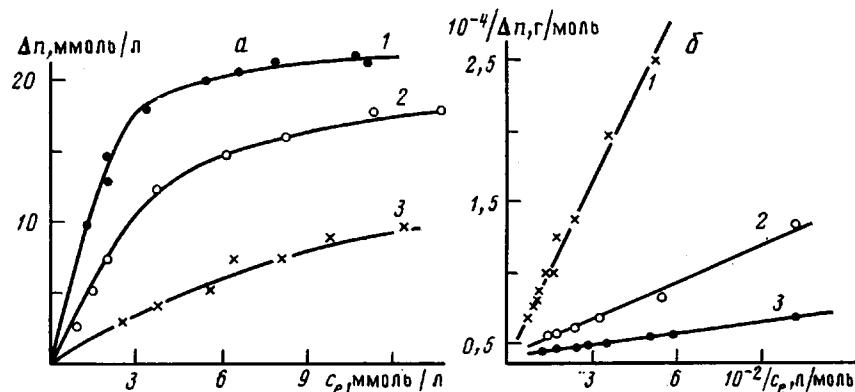
Простые виниловые эфиры не вполне удобны для радикальной полимеризации в связи с интенсивно протекающей реакцией передачи на мономер [6]. Относительная простота получения винилэфирных макромономеров ПЭО прямой полимеризацией или реакциями ацетилированияmonoэфиров ПЭГ [7, 8] стимулирует, однако, более детальный анализ имеющихся здесь практических возможностей. Для их выяснения проведена серия опытов по радикальной полимеризации МВЭГ под действием ДАК в растворе. В табл. 1 приведены некоторые данные, характеризующие этот процесс.

Как видно из табл. 1, глубина превращения α практически не зависит от природы растворителя и растет с уменьшением концентрации инициатора. Наблюдаемое увеличение α с ростом температуры может быть обусловлено увеличением скорости инициирования. Анализ продуктов полимеризации методом ГПХ указывает на преимущественное образование димеров. Об этом же свидетельствует сопоставление относительных вязкостей растворов МВЭГ и продукта полимеризации, которые равны 1,4174 и 1,6245 (бензол, 25°, 4,05 г/дл) соответственно. Оценки характе-

ристических вязкостей по одноточечному методу [9], а на их основе — соотношения молекулярных масс (при $\alpha=0,68$, по данным [10]) приводят к величине 1,72, что может соответствовать 30% мономерного МВЭГ и 70% его димера в конечной смеси. Полученные низкие степени полимеризации МВЭГ при радикальном инициировании согласуются с представлениями об интенсивной передаче цепи на мономер.

Радиационную прививку различных мономеров на кремнеземах, предварительно обработанных метилвинилхлорсиланом, инициируют, согласно [3], радикалы $\sim\text{Si}-\text{CH}_2$ и $\sim\text{Si}-\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$, концентрация которых достигает $\sim 2 \cdot 10^{18}$ на 1 г кремнезема. Мы предполагали, что даже димеризация МВЭГ на этих радикалах даст возможность образовать достаточно привитой слой ПЭО на поверхности. Результаты опытов по радиационной прививке МВЭГ на силохром приведены в табл. 2.

Видно, что МВЭГ прививается на поверхность силохрома и не отмывается затем при длительной экстракции. Специальные опыты показали, что адсорбция МВЭГ в тех же условиях в отсутствие облучения не имеет



Изотермы связывания солей щелочных металлов поверхностью силохрома, модифицированной привитым МВЭГ, в обычных координатах (а) и анаморфозы в координатах Лэнгмюра (б): 1 — NaBPh_4 , 2 — KCNS , 3 — CsCNS ; нитрометан, 20° , $q=0,106$ г/г СХ

места. Степень прививки q существенно зависит от способа проведения прививочной полимеризации, а также от природы экстрагирующего растворителя, снижаясь, например, при замене бензола на ТГФ (лучший растворитель для ПЭО).

Улучшение прививки в ряду использованных методов обусловлено рядом обстоятельств. В пострадиационном режиме 1 г силохрома содержит $\sim 2 \cdot 10^{18}$ долгоживущих радикалов, димеризация МВЭГ на которых должна привести к $q=0,014$ г/г, что близко к наблюдаемому эффекту. Прививка непосредственно в ходе облучения дает повышенные значения q , очевидно, за счет большей концентрации радикалов, как это следует из работы [3].

Наилучшие результаты, полученные при нанесении полимера прямо на поверхность силохрома из расплава, обусловлены скорее всего более высокой концентрацией реагирующих групп вблизи поверхности и, возможно, более глубоким проникновением прививаемого макромономера в поры силохрома при формировании облучаемой композиции.

Анализ ММ привитого полимера, выделенного после расщепления образцов, приводит к выводу о димеризации МВЭГ на поверхности: в случае образца 10 (табл. 2) величина M_n составляла 6100 против 3000 для исходного макромономера.

Полученные данные показывают, таким образом, что и радиационная прививка МВЭГ под действием поверхностных радикалов не приводит к

более высоким длинам цепи, чем при полимеризации в растворе. Тем не менее она позволяет успешно осуществить закрепление ПЭО-цепей на поверхности силохрома и получать модифицированные сорбенты. Расчеты показывают, что при максимально достигнутой степени прививки ($q = -0,36 \text{ г/г}$) средняя толщина привитого слоя составляет $\sim 50 \text{ \AA}$, а концентрация привитых цепей приближается к $10^{14} \text{ частиц/см}^2$.

Представляло интерес исследовать сорбционные свойства полученных материалов, например, по отношению к щелочным катионам, поскольку хорошо известна способность ПЭО к их сорбции [11].

На рисунке, *a* представлены изотермы связывания различных солей образцом силохрома, содержащим привитой полимер. Хорошо видна различная сольватирующая способность сорбента по отношению к катионам, которые образуют обычный для этих взаимодействий ряд $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$, обусловленный главным образом увеличением радиуса иона и снижением энергии контакта [11].

Полученные изотермы хорошо описываются в приближении Лэнгмюра (рисунок, *b*), что позволяет оценить константы связывания K и соответствующие насыщению соотношения $\beta = [0] : [\text{Mt}^+]$ в комплексе, которые можно принять за их предельную стехиометрию. Все эти оценки приведены ниже.

| Mt^+ | Na^+ | K^+ | Cs^+ |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $K, \text{ л/моль}$ | 1527 ± 45 | 429 ± 5 | 88 ± 1 |
| $\beta, \text{ моль/моль}$ | $9,76 \pm 0,14$ | $9,50 \pm 0,70$ | $8,69 \pm 0,73$ |

Величины констант близки к полученным ранее для связывания того же ряда катионов в растворах с ПЭО, которые равны 3000, 500 и 200 л/моль соответственно [12]. Это свидетельствует о достаточной конформационной свободе привитых цепей ПЭО и их доступности для сорбируемых ионов.

Воспроизводимость изотерм в опытах с повышением концентрации солей и при разбавлении, а также анализ растворов, находящихся в равновесии с сорбентом, в котором не обнаружено полимера, указывают на устойчивость полимерного слоя в этих экспериментах.

Можно заключить, таким образом, что винилэфирные макромономеры ПЭО эффективно прививаются на поверхность силохрома, образуя носитель, обладающий селективностью к сорбции щелочных катионов. Выяснение возможности его использования в ионной и других видах хроматографии и сорбции требует дополнительных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанский К. С., Кубиса П., Пенчек Ст. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 8. С. 1360.
2. Казанский К. С., Птицына Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 24. № 5. С. 351.
3. Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 423.
4. Ермолаева Т. А., Любомиров И. В., Позняк Т. И., Лисицын Д. М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1975. № 1. С. 49.
5. Rempp P. F., Franta F. // Advances. Polymer Sci. 1984. V. 58. № 1. P. 1.
6. Mark H. R., Gaylord N. G. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 1971. V. 14. № 4. P. 511.
7. Mathias L. J., Canterbury J. B. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1981. V. 22. P. 38; 1982. V. 23. P. 171.
8. Mathias L. J., Canterbury J. B. // IUPAC Symp. on Macromolecules Preprints. Amherst, 1982. P. 212.
9. Solomon O. F., Ciuta J. Z. // J. Appl. Polymer Sci. 1962. V. 6. P. 686.
10. Sadvon C., Rempp P. F. // J. Polymer Sci. 1958. V. 29. P. 127.
11. Arkhipovich G. N., Dubrovskii S. A., Kazanskii K. S., Ptitsina N. V., Shupik A. N. // Europ. Polymer J. 1982. V. 18. P. 569.
12. Пенчек Ст., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1347.

Институт химической
физики АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.V.1988