

УДК 541.64 : 547.391

© 1990 г. А. В. Дмитренко, А. М. Меш, А. П. Агапитов

**ОСОБЕННОСТИ ПРИВИТОЙ СО- И ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ, ИНИЦИИРОВАННОЙ  
ИЗ ОБЪЕМА ТВЕРДОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ**

Исследована со- и гомополимеризация акриловой и метакриловой кислот, инициированная окислительно-восстановительным разложением гидропероксида, химически фиксированного в объеме твердой полиэтиленовой и фторопластовой матрицы. Оценена эффективная реакционная способность сомономеров в гомогенных и гетерогенных условиях. На основании результатов изучения закономерностей совместной привитой полимеризации акриловых кислот на различных пленочных материалах выявлены неаддитивность сорбционно-диффузионного поведения сомономеров и его зависимость от морфологии и химической природы полимерной матрицы.

Кислоты акрилового ряда — широко применяемые мономеры в процессах полимеризационной модификации полимерных материалов — пленочных, мелкодисперсных, а также волокон [1]. Один из перспективных подходов к осуществлению привитой полимеризации основан на инициировании реакции химически фиксированными в полимерной матрице гидропероксидными группами в процессе их окислительно-восстановительного разложения солями металлов переменной валентности [2, 3]. Процесс привитой радикальной полимеризации акриловой кислоты (АК), инициированный из объема твердой полимерной матрицы, в достаточной мере изучен. Интерес к привитой полимеризации метакриловой кислоты (МАК) проявляется в меньшей мере. Сведения относительно совместной привитой полимеризации АК и МАК рассматриваемым способом в литературе отсутствуют. Между тем использование МАК в процессах полимеризационной модификации полимерных материалов может, на наш взгляд, представлять определенный интерес с учетом доступности этого мономера.

Цель работы — изучение особенностей привитой со- и гомополимеризации АК и МАК, инициированной из объема пленочных полимерных матриц, отличающихся химической природой и структурой, а также в сравнительной оценке реакционной способности этих мономеров в гомогенных (без полимерной матрицы) и гетерогенных условиях.

Пероксидирование пленочных полимерных материалов осуществляли радиационным окислением в среде воздуха при комнатной температуре на установке «Рх- $\gamma$ -30»  $\gamma$ -лучами изотопа  $^{60}\text{Co}$ . Поглощенная доза 0,05—0,15 МГр. В качестве полимерных матриц применяли пленки без стабилизаторов толщиной  $25\pm 5$  мкм из ПЭНП, ПЭВП-1, ПЭВП-2 (содержит 2,2 мол.%  $\alpha$ -бутилена) и сополимера тетрафторэтилена с гексафтормарполиленом (Ф-4МБ). Степень кристалличности полимеров по данным рентгеноструктурного анализа равна соответственно 37, 65, 40 и 50%. Концентрацию привитых гидропероксидных групп (ПГП) в объеме полимерной матрицы определяли методом ИК-спектроскопии на спектрометре «Векман» по методике [4]. Привитую со- и гомополимеризацию АК и МАК на пленки проводили в атмосфере аргона в цилиндрическом реакторе. Использовали водные растворы АК с концентрацией 7,1—13,1 моль/л и МАК с концентрацией 1,0—10,9 моль/л. Суммарная концентрация мономеров при сополимеризации составляла 3,6 моль/л.

В качестве восстановителя гидропероксидов применяли  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Концентрация  $\text{Fe}^{2+}$ , которую определяли фотокалориметрическим методом по сульфосалициловому комплексу [5], равна  $5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л. Скорость полимеризации оценивали по степени прививки пленки ( $\Delta P$ , вес.%), которую определяли гравиметрически. Синтез сополимеров АК и МАК в гомогенных условиях проводили из водных растворов по методике [6]. Состав привитых сополимеров определяли методом радиоактивного

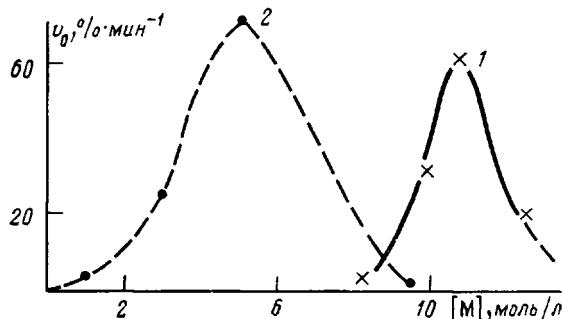


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость начальной скорости привитой полимеризации АК (1) и МАК (2) на ПЭНП от концентрации мономера  $[M]$ .  $[\text{ПГП}] = 0,023$  моль/кг пленки;  $65^\circ$

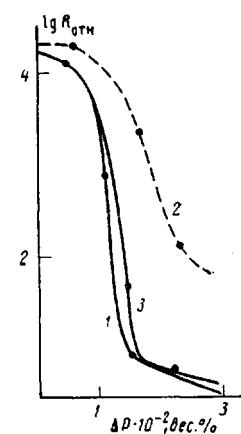


Рис. 2

Рис. 2. Логарифмическая зависимость относительного электросопротивления полимеризационно модифицированного ПЭНП от степени прививки АК (1), МАК (2), АК + МАК (3).  $[M] = 10,9$  (1),  $3,5$  (2) и  $3,6$  моль/л (3)

индикатора (РАИ) с применением МАК, содержащей изотоп  $^{14}\text{C}$ . Радиоактивность образца измеряли на радиометре РЖС-2М с применением спиритуэльционной жидкости ЖС-8. Содержание звеньев МАК в сополимере определяли с помощью градиурочного графика. Расчет констант сополимеризации проводили методами Келена – Тюдоша и Файнемана – Росса на ЭВМ. Измерение относительного электросопротивления привитых пленок  $R_{\text{отн}}$  проводили по методике [7]. Физико-механические характеристики пленок определяли на разрывной машине «Zwick» по ГОСТ 14236-81.

Сравнительное изучение привитой полимеризации индивидуальных АК и МАК показывает, что, несмотря на близкую химическую природу мономеров, проявляется ярко выраженная специфика их поведения. Прививка МАК происходит со значительной скоростью из растворов с низкой концентрацией мономера ( $1$ – $3$  моль/л), тогда как заметная прививка АК начинается только из растворов с концентрацией более  $10$  моль/л (рис. 1). Концентрационная зависимость начальной скорости полимеризации АК и МАК имеет экстремальный характер, но максимум для МАК сдвинут в область более разбавленных растворов.

Учитывая гетерогенный характер процесса, логично рассматривать отмеченные различия в поведении индивидуальных мономеров как следствие совокупности диффузионных и кинетических факторов, обусловленных различным электронным и пространственным строением кислот. В связи с этим важно учесть, что коэффициент диффузии МАК в ПЭ при комнатной температуре в  $\sim 3$  раза меньше, чем для АК, а равновесная сорбция несколько выше [8]. Действительно, полученные нами результаты показывают, что, хотя брутто-скорость реакции больше для системы с МАК, процесс прививки в данном случае протекает преимущественно в приповерхностных областях полимерной матрицы, продвижение фронта прививки вглубь затруднено по сравнению с АК. Косвенной характеристикой «проработки» полимерной матрицы по объему может служить величина  $R_{\text{отн}}$ , которая скачкообразно уменьшается в момент достижения прививки по всей толщине пленки. Так, из рис. 2 видно, что резкое падение значения  $R_{\text{отн}}$  для АК происходит при  $\Delta P \approx 150\%$ . При таком же значении  $\Delta P$   $R_{\text{отн}}$  для МАК очень велико. При дальнейшем увеличении  $\Delta P$  образцы с МАК становятся очень хрупкими (рис. 3).

Весомую роль диффузионного фактора в процессе привитой гетерогенной полимеризации акриловых кислот подтверждают также результаты исследования температурной зависимости начальной скорости полимеризации (рис. 4). Рассчитанные значения эффективной энергии активации процессов  $E_{\text{аф}}$  составили  $148$  кДж/моль для  $[\text{АК}] = 10,9$  моль/л,  $57,4$  и

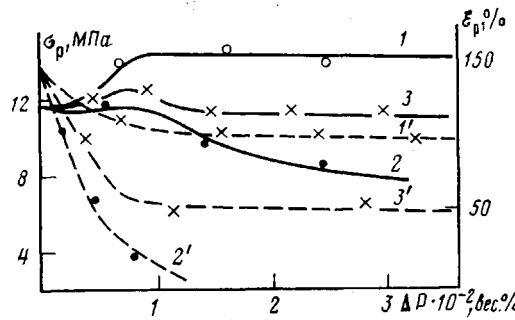


Рис. 3

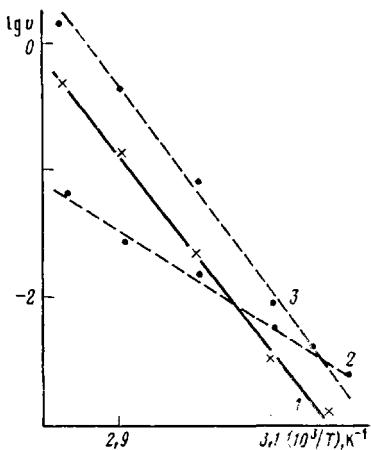


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (1–3) и относительного удлинения (1'–3') от степени прививки для ПЭВП-2, модифицированного привитой полимеризацией АК (1), МАК (2) и АК:МАК=1:0,8 (моля) (3)

Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости привитой полимеризации АК (1) и МАК (2, 3) на ПЭНП от температуры.  $[M]=10,9$  (1); 8,9 (2) и 3,5 моль/л (3);  $[ПГП]=0,023$  моль/кг пленки

142,6 кДж/моль для  $[МАК]=8,9$  и 3,6 моль/л соответственно. Эти величины превышают значения  $E_{\phi}$ , характерные для традиционных процессов полимеризации с окислительно-восстановительным распадом инициаторов, равные обычно 40 кДж/моль [9].

Указанный факт, а также зависимость  $E_{\phi}$  от концентрации мономера мы связываем со значительным вкладом в кинетику процесса диффузионного фактора. Однако роль этого фактора различна для АК и МАК. Более низкие значения  $E_{\phi}$  МАК по сравнению с АК представляются логичными с учетом того, что реакции с этими мономерами протекают в разных областях гетерогенной системы: по всему блоку полимерной матрицы для АК и в приповерхностной ее области для МАК. В случае МАК вклад диффузионного фактора, связанного с транспортом молекул мономера в объем полимерной матрицы, по-видимому, не столь велик, как в случае АК.

Такая реакция близка по характеру к привитой полимеризации, инициированной с твердой неорганической поверхностью фиксированными гидропероксидами [10]. Низкие значения  $E_{\phi}$  такого процесса обусловлены диффузионными затруднениями, которые испытывают поверхностно-фиксированные макрорадикалы на стадии обрыва. Повышенные значения  $\Delta P$  в случае МАК обусловлены, по-видимому, высокой ММ привитых цепей. В случае АК, судя по характеру зависимости  $R_{отк}$  от  $\Delta P$ , распределение привитых цепей происходит равномерно по всему объему ПЭ-матрицы с образованием более коротких и частых цепей.

Подтверждением сказанному выше являются результаты изучения влияния структуры и химической природы полимерной матрицы на скорость привитой полимеризации рассматриваемых мономеров. Как видно из рис. 5, с увеличением степени кристалличности полимера (ПЭНП, ПЭВП-1) или его разветвленности (ПЭНП, ПЭВП-2) возрастает различие в значениях скорости полимеризации для АК и МАК, причем увеличение этого различия происходит в основном за счет снижения скорости полимеризации АК; т. е. изменение морфологии полимерной матрицы в большей степени влияет на процесс полимеризации АК, протекающий в отличие от МАК в объеме полимера. Однако изменение химической природы полимерной матрицы, а именно переход от ПЭ к фторопластам (рис. 5), приводит к изменению характера поведения мономеров: скорость привитой полимеризации МАК падает по сравнению с АК, появляется индукционный период. К этому явлению мы вернемся ниже.

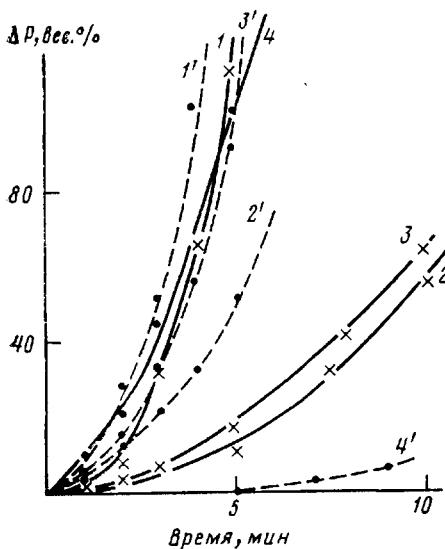


Рис. 5

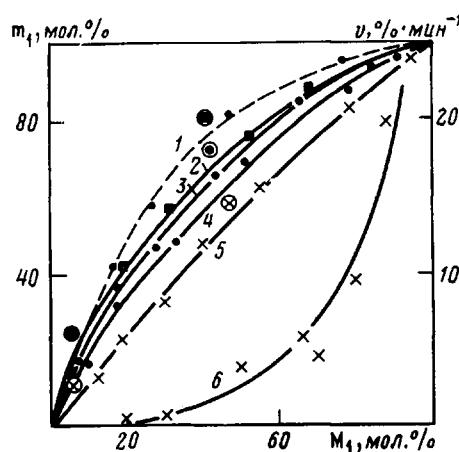


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость степени прививки АК (1-4) и МАК (1'-4') от продолжительности процесса на пленки ПЭНП (1, 1'), ПЭВП-1 (2, 2'), ПЭВП-2 (3, 3'), Ф-4МБ (4, 4'); [АК]=11,6 (1-3) и 4,2 моль/л (4); [МАК]=3,6 моль/л (1'-4'); [ПГП]=0,03 моль/кг пленки (1-3, 1'-3'); 65°

Рис. 6. Зависимость состава привитого сополимера (1-5) и скорости привитой сополимеризации (6) от состава мономерной смеси: 1 – в гомогенных условиях, 2 – ПЭВП-2, 3 – ПЭНП, 4 – ПЭВП-2, 5 – Ф-4МБ;  $[M_1 + M_2] = 3,6$  моль/л; 65°; обведенные точки соответствуют процессу при 85°

Переходя к рассмотрению особенностей совместной привитой полимеризации АК и МАК, необходимо отметить, что в этом процессе реализуются преимущества полимеризации каждого из мономеров, отмеченные выше: реакция идет при использовании низкоконцентрированных растворов с высокой скоростью продвижения фронта прививки по всему объему полимерной матрицы. Равномерность распределения привитого сополимера по объему матрицы подтверждается высокими прочностными характеристиками материала (рис. 3). Полученные при изучении сополимеризации данные свидетельствуют об изменении диффузионных параметров гетерогенного процесса при использовании смеси мономеров по сравнению с индивидуальными мономерами. Сложное взаимное влияние органических диффундаторов друг на друга отмечалось ранее в работе [11], где рассмотрен механизм проникновения смеси различных веществ через полимерные мембрани.

Один из важных вопросов для понимания особенностей исследуемого гетерогенного процесса – относительные активности АК и МАК в процессе совместной полимеризации и влияние на них природы полимерной матрицы и условий полимеризации. Определение состава привитых сополимеров в случае, когда их невозможно отделить от полимерной матрицы, является весьма сложной задачей. Количественное определение состава привитых сополимеров проведено по разработанной нами методике с помощью радиоактивного индикатора  $^{14}\text{C}$ , введенного в МАК.

Представленные на рис. 6 данные свидетельствуют о том, что сополимеры АК и МАК, полученные как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях, обогащены звеньями МАК. Значения эффективных констант сополимеризации (таблица) также подтверждают большую активность МАК по сравнению с АК. Однако обращает на себя внимание факт меньшего обогащения привитых сополимеров звеньями МАК по сравнению с сополимерами, полученными в гомогенных условиях, причем наблюдается зависимость этого эффекта от природы твердой полимерной матрицы. Прежде всего замечено уменьшение содержания звеньев МАК в ряду

**Значения эффективных констант сополимеризации МАК  $r_1$  и АК  $r_2$   
в гомогенном и гетерогенном процессах**

Полимерная матрица	Метод Файнемана — Росса		Метод Келена — Тюдоша	
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
—	5,93±2,88	0,31±0,10	5,76±2,87	0,31±0,26
ПЭНП	2,05±1,00	0,26±0,12	1,84±0,98	0,25±0,12
ПЭВП-2	1,16±0,70	0,28±0,03	1,55±0,63	0,33±0,07
Ф-4МБ	0,63±0,25	0,48±0,00	0,95±0,39	0,59±0,09

ПЭВП-1 — ПЭНП — ПЭВП-2. Имея в виду идентичную химическую природу данных полимеров, это явление можно связать прежде всего с их морфологическими особенностями, отражающимися на диффузионных параметрах процесса, в первую очередь на снижении локальной концентрации МАК в общем диффундирующем через полимерную матрицу потоке мономеров.

Интересно, что химическая природа полимерной матрицы оказывает более значительное влияние на ход процесса совместной привитой полимеризации, чем структура полимера. Так, значения  $r_1$  и  $r_2$  в присутствии Ф-4МБ существенно отличаются от этих величин в случаях прививки на полиэтилены. Сополимер, привитый к Ф-4МБ, в наименьшей степени обогащен звеньями МАК. Состав сополимера Ф-4МБ — АК — МАК стремится к азеотропному, а эффективные константы сополимеризации — к выравниванию (рис. 6, таблица). Учитывая основное отличие фторопластов — сильное акцепторное действие относительно полярных мономеров, обеднение привитого сополимера звеньями МАК, а также отмеченное выше падение скорости гомополимеризации МАК в присутствии Ф-4МБ следует связывать с усилением сорбционных эффектов, падением реакционной способности и усугублением диффузионных затруднений, в первую очередь для этого мономера.

Необходимо отметить, что с повышением температуры реакции на 20°, т. е. с ослаблением сорбционных эффектов и повышением коэффициента диффузии, наблюдается увеличение содержания звеньев МАК в привитых сополимерах, приближение их по составу к сополимерам, полученным в гомогенных условиях (рис. 6).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о различии в поведении АК и МАК в условиях гетерогенного процесса привитой полимеризации, которое еще более подчеркивается при сополимеризации и изменении природы и морфологии полимерной матрицы. В процессе привитой сополимеризации проявляются особенности сорбционно-диффузационного поведения смесей мономеров, сказывается их взаимное влияние друг на друга при диффузии в матрицу единным потоком, в частности влияние хорошо проникающего вещества (АК) на менее проникающее (МАК), что в конечном счете приводит к реализации кинетических преимуществ процесса сополимеризации. Однако несмотря на такое взаимное влияние сомономеров и неаддитивность сорбционно-диффузационных характеристик смесей, проявляется некоторая избирательность полимерной среды (полимерной матрицы) во влиянии на отдельные мономеры. Это влияние обуславливается как структурными характеристиками, так и химической природой матрицы, приводящими к перераспределению локальной концентрации мономеров и изменению их эффективной реакционной способности.

Авторы благодарят Е. В. Другову, М. Д. Пукшанского, Ю. С. Полякова и Э. Г. Зотикова за участие в работе.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- Цетлин Б. Л., Бабкин И. Ю., Кабанов В. Я., Пономарев А. Н. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 4. С. 303.
- El-Azmirly M. A., Zanran A. N., Barakat M. F. // Europ. Polymer J. 1975. V. 14. № 1. P. 19.

3. Ивага Х., Сузуки М., Икада И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 313.
4. Агницева Т. Г., Хайкин С. Я., Пушкинский М. Д., Меш А. М. Анализ полимерных материалов, сырья и сточных вод в производстве полимеризационных пластмасс. Л., 1986. 169 с.
5. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. 447 с.
6. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М., 1976. 256 с.
7. Животинский П. Б. Пористые перегородки и мембранны в электротехнической аппаратуре. Л., 1978. 142 с.
8. Гордеев Ю. М., Зайцев В. Н., Китаев К. Н. // Завод. лаб. 1978. Т. 44. № 7. С. 834.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. 614 с.
10. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Крупник А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1951.
11. Эльберт А. А. // Успехи химии. 1973. Т. 27. № 12. С. 2130.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
25.10.88

**A. V. Dmitrenko, A. M. Mesh, A. P. Agapitov**

**FEATURES OF GRAFT CO- AND HOMOPOLYMERIZATION  
OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS INITIATED  
FROM THE VOLUME OF SOLID POLYMER MATRIX**

**S u m m a r y**

Co- and homopolymerization of acrylic and methacrylic acids initiated with redox-decomposition of hydroperoxide chemically fixed in the volume of solid PE and fluoroplast matrices has been studied. The effective reactivity of comonomers in homogeneous and heterogeneous conditions was evaluated. On the basis of results of the study of regularities of graft copolymerization of acrylic acids on various film materials non-additivity of the sorption-diffusional behaviour of comonomers and its dependence from morphology and chemical nature of the polymer matrix were shown.