

УДК 541.64 : 542.952

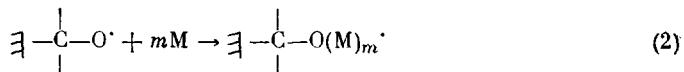
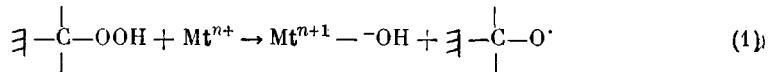
© 1990 г. А. В. Дмитренко, А. М. Меш, Р. А. Замыслов

**СОЛИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ
В ПРОЦЕССАХ ИНИЦИРОВАНИЯ ПРИВИТОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ТВЕРДОЙ
ПЕРОКСИДИРОВАННОЙ МАТРИЦЫ**

Рассмотрено влияние восстановителей – солей металлов переменной валентности – на особенности процесса привитой полимеризации акриловой кислоты на твердой полимерной матрице, содержащей химически фиксированные гидропероксидные группы. Проведен сравнительный анализ кинетических закономерностей привитой полимеризации при использовании неорганических и органических восстановителей, отличающихся как природой кислотного остатка, так и типом катиона. Отмечены преимущества органических солей. Показано, что особенности реакции инициирования привитой полимеризации при локализации активных центров реакции в объеме твердой полимерной матрицы определяются диффузионно-сорбционными характеристиками восстановителя и возможностями его взаимодействия с компонентами полимеризационной системы. Соответствующим выбором восстановителя можно регулировать конечное состояние полимер-полимерной гетерогенной системы.

Химическое совмещение термодинамически несовместимых полимерных фаз путем привитой радикальной полимеризации является одним из перспективных способов создания материалов с ценным комплексом свойств [1]. Примером служит модификация полиолефиновых пленочных материалов прививкой полиакриловой кислоты (ПАК) [2, 3]. Такие материалы используют в качестве мембран, носителей биологических препаратов и т. д.

Среди способов осуществления привитой радикальной полимеризации заслуживает внимания метод, основанный на использовании пероксидированной твердой полимерной фазы в сочетании с восстановительным компонентом [4, 5]. Такая окислительно-восстановительная система обеспечивает генерирование радикалов, полностью фиксированных в объеме твердого полимера и инициирующих привитую полимеризацию [5].



Локализация активных центров в объеме полимерной матрицы определяет диффузионно-контролируемый характер стадии инициирования привитой полимеризации. Скорость генерирования свободных радикалов в процессе окислительно-восстановительного разложения привитых гидропероксидных групп, на наш взгляд, прежде всего определяется природой восстановителя. При этом важны не только активность соли металла переменной валентности в окислительно-восстановительных реакциях, но и способность восстановителя диффундировать в полимерный объем.

При известных успехах в изучении такого типа гетерогенной полимеризации вопрос, связанный с влиянием на особенности процесса типа восстановителя, остается малоизученным.

Цель настоящей работы – рассмотреть особенности привитой полиме-

ризации акриловой кислоты (АК) на пероксидированные полиолефино- вые пленочные материалы в присутствии восстановителей – различных органических и неорганических солей металлов переменной валентности, отличающихся как природой кислотного остатка, так и типом катиона.

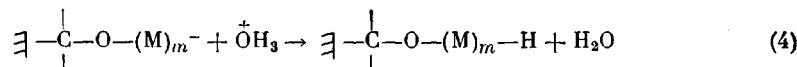
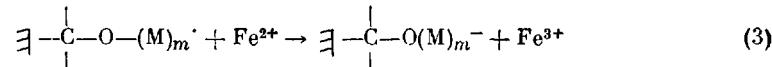
Гидропероксидирование пленочных материалов из ПЭНП и ПЭВП осуществляли радиационно-химическим путем на воздухе на установке РХ-γ-30, ^{60}Co до поглощенной дозы 0,15 МГр. Содержание привитых гидропероксидных групп (ПГП) в пленках, определенное методом ИК-спектроскопии [6], составляло 0,03 моль/кг пленки.

Привитую полимеризацию проводили в стеклянном реакторе в среде инертного газа из водных растворов мономера (11,3 моль/л) при 65°. Акрилаты металлов ($\text{AK}_n\text{M}t$) получали растворением основных карбонатов соответствующих металлов в АК. Сернокислое железо $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ацетилацетонат железа (AcAc_3Fe) и стеарат железа (CT_3Fe) использовали в виде готовых реактивов. Концентрацию иона железа в растворе определяли на фотокалориметре по сульфосалициловому комплексу [7]. Совосстановителем служила аскорбиновая кислота (тройная обратимая система [8]), которую брали в избытке по отношению к иону железа. Непривитой полимер (гомополимер) удаляли экстракцией водой. Степень прививки (ΔP , вес.%) определяли гравиметрически. Относительное электросопротивление $R_{\text{отн}}$ сополимеров измеряли по методике [9].

Для выяснения поставленных вопросов изучены прежде всего особенности привитой полимеризации АК, инициированной при участии ряда органических солей железа – акрилата $(\text{CH}_2\text{CHCOO})_2\text{Fe}$, стеарата $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{Fe}$ и ацетилацетоната $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3\text{Fe}$. Для сравнения рассмотрено поведение системы с неорганическим восстановителем – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Это соединение наряду с солью Мора, судя по публикациям, является практически единственным, которое используют в настоящее время в подобных процессах; сведения о применении органических восстановителей в литературе крайне скучны.

Параметрами, характеризующими процесс привитой полимеризации, являются ΔP , отражающая скорость реакции, предельная степень прививки $\Delta P_{\text{пред}}$, а также величина индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$. Распределение привитой ПАК в объеме полимерной матрицы косвенно характеризуется величиной $R_{\text{отн}}$. При прививке ПАК по всей толщине пленки (при полной «проработке») происходит резкое падение значения $R_{\text{отн}}$. Из данных рис. 1 и 2 видно, что в случае органических восстановителей реакция полимеризации при прочих равных условиях протекает быстрее, чем для системы с FeSO_4 . Кроме того, из сопоставления результатов по накоплению привитого полимера во времени и изменению при этом электросопротивления образца (рис. 2 и 3) следует, что продвижение фронта прививки при применении органических солей происходит со скоростью, большей, чем для неорганических восстановителей: «проработка» объема полимерной матрицы наступает при $\Delta P=40–70\%$ и продолжительности реакции 5–8 мин, в то время как для системы с неорганической солью эти значения равны соответственно 90–100% и 13–18 мин. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в случае восстановителей органической природы достигается более высокая скорость инициирования процесса гидропероксидными группами, локализованными в объеме полимерной матрицы по сравнению с FeSO_4 . Это связано, видимо, с лучшей диффузией органических восстановителей в объем полимера.

Нельзя не отметить, что зависимость скорости привитой полимеризации АК от концентрации Fe^{2+} (рис. 1) в случае FeSO_4 носит экстремальный характер; при увеличении концентрации Fe^{2+} выше 0,3 г/л наблюдается понижение скорости прививки, а при концентрации Fe^{2+} 0,5 г/л и выше реакция практически не идет. Подобное явление объяснено [5] участием Fe^{2+} наряду с реакцией окислительно-восстановительного разложения ПГП в реакции обрыва растущих макрорадикалов



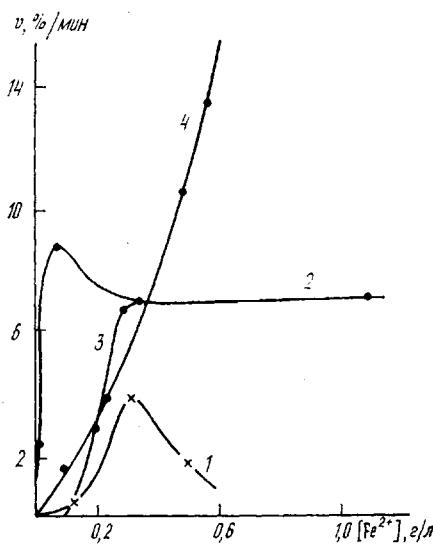


Рис. 1

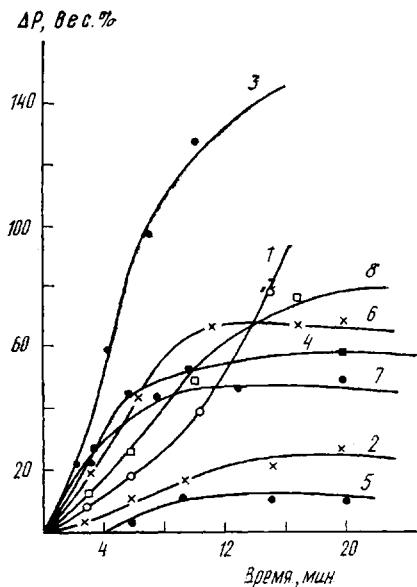


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной скорости привитой полимеризации АК на ПЭНП от концентрации Fe^{2+} . Здесь и на рис. 3 и 4: 1 – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2 – $(\text{AcAc})_3\text{Fe}$; 3 – $(\text{AK})_2\text{Fe}$; 4 – $(\text{Ct})_3\text{Fe}$

Рис. 2. Зависимость степени прививки АК на ПЭНП от продолжительности процесса: 1 – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 2–4 – $(\text{AcAc})_3\text{Fe}$; 5–7 – $(\text{AK})_2\text{Fe}$; 8 – $(\text{Ct})_3\text{Fe}$. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,29$ (1); 0,008 (2); 0,03 (3); 0,26 (4); 0,09 (5); 0,26 (6); 1,8 (7) и 0,24 г/л (8)

Естественно полагать, что усиление роли реакции обрыва при увеличении концентрации восстановителя характерно и для систем с органическими солями железа. Однако в данном случае, судя по рис. 1, не наблюдается столь значительного уменьшения скорости процесса; в области повышенных концентраций Fe^{2+} (более 0,3 г/л) начальная скорость процесса практически не изменяется. Усиление роли реакции обрыва в случае FeSO_4 , в отличие от органических восстановителей можно объяснить, исходя из более замедленного продвижения фронта прививки, быстрого исчерпания пероксидных групп в зоне данного фронта и расходования избытка Fe^{2+} на реакцию обрыва. В связи с этим можно полагать, что при использовании FeSO_4 образуются привитые цепи, более частые и короткие, чем в случае органических восстановителей. Как подтверждение сказанному можно рассматривать факт больших значений ΔP для FeSO_4 , по достижении которых наблюдается полная проработка полимерной матрицы.

Интересно рассмотреть сравнительное поведение исследуемых органических восстановителей. Существенные отличия при их использовании наблюдаются, несмотря на установленную УФ-спектроскопией частичную реакцию обмена кислотных остатков восстановителей на акрилат-ион. В отличие от FeSO_4 диапазон используемых концентраций здесь более широк из-за лучшей растворимости солей в реакционной системе.

Из рис. 1 и 2 видно, что в области малых концентраций Fe^{2+} (до 0,3 г/л) наибольшей скоростью характеризуется привитая полимеризация, инициируемая с участием $(\text{AcAc})_3\text{Fe}$. Важно отметить, что в этом случае прививка ПАК по всему объему полимерной матрицы происходит за более короткое время и при меньшем значении ΔP , чем для систем с $(\text{Ct})_3\text{Fe}$ и $(\text{AK})_2\text{Fe}$ (рис. 3). Можно полагать, что особое поведение $(\text{AcAc})_3\text{Fe}$ связано прежде всего с лучшими (среди рассматриваемых солей) сорбционно-диффузионными характеристиками, вследствие чего фронт прививки достаточно быстро продвигается на всю глубину матрицы. Следует учесть, что ацетилацетонаты переходных металлов [8] под-

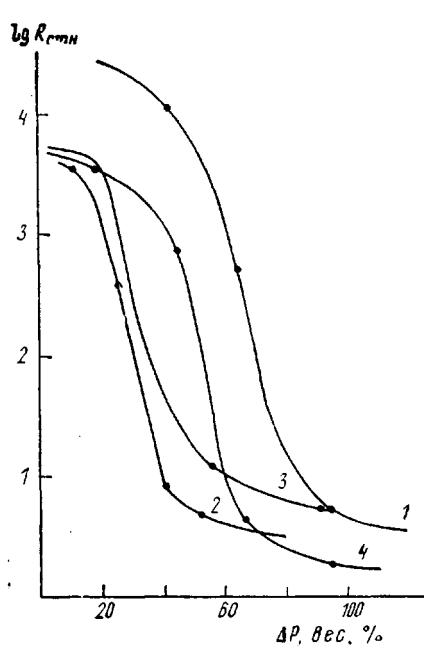


Рис. 3

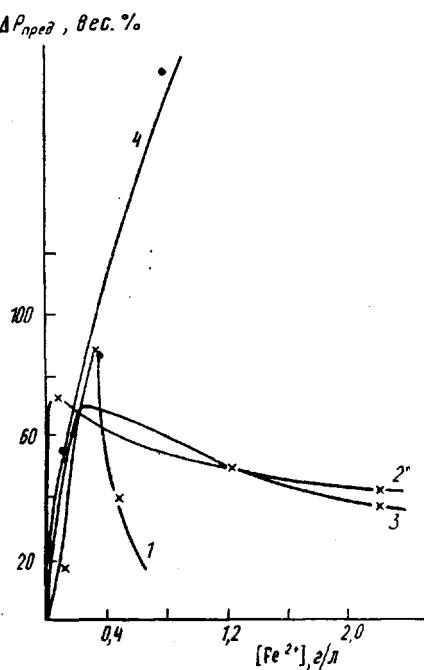
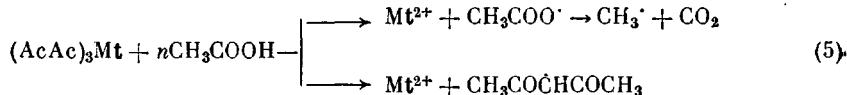


Рис. 4

Рис. 3. Логарифмическая зависимость относительного электросопротивления полимеризационно модифицированного ПЭНП от степени прививки АК

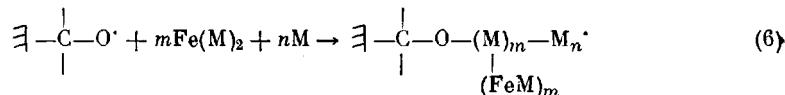
Рис. 4. Зависимость $\Delta P_{\text{пред}}$ привитой полимеризации АК на ПЭНП от концентрации Fe^{2+} . Для $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Сt})_3\text{Fe}$ взята ΔP за 15 мин

действием кислот распадаются по реакции



В таком случае в присутствии карбоксилсодержащих полимеров и мономеров, полимеризующихся по радикальному механизму, возможно образование дополнительных центров, инициирующих полимеризацию, в том числе привитую. Реализация подобных процессов в исследуемой нами системе, возможно, и обуславливает увеличение брутто-скорости полимеризации.

Рассматривая систему с $(\text{AK})_2\text{Fe}$, можно предположить, что для такого восстановителя имеются достаточно благоприятные условия диффузии в полимерную матрицу вместе с мономером-анионом. Но легко заметить, что для полимеризации с участием $(\text{AK})_2\text{Fe}$ (рис. 2) в отличие от других исследуемых систем характерно наличие $\tau_{\text{инд}}$, величина которого уменьшается при увеличении концентрации Fe^{2+} . Кроме того, начальная скорость полимеризации в области низких концентраций Fe^{2+} в случае $(\text{AK})_2\text{Fe}$ меньше, чем при использовании $(\text{AcAc})_3\text{Fe}$ и $(\text{Сt})_3\text{Fe}$ (рис. 1). Эти факты свидетельствуют о возможном расходовании $(\text{AK})_2\text{Fe}$ в побочных процессах, наиболее вероятным из которых является реакция сополимеризации с АК [10]



В данном случае ион железа, находясь в составе полимерной цепи, вероятно, окклюдируется полимерной матрицей и не участвует в процессах инициирования.

При выявлении особенностей процесса, инициируемого с помощью

$(\text{Сt})_3\text{Fe}$, обращает на себя внимание факт монотонного увеличения значений ΔP , соответствующих высоким степеням превращений, с повышением концентрации восстановителя в отличие от других рассмотренных систем, где эта зависимость имеет экстремальный характер (рис. 4). Как отмечено выше, причиной понижения ΔP может явиться реакция обрыва растущих макрорадикалов на избытке восстановителя. Видимо, при использовании $(\text{Сt})_3\text{Fe}$ подобные процессы относительно затруднены. Следует заметить, что это может привести к образованию сополимера с более длинными и редко фиксированными цепями ПАК; тогда, как показывает наш опыт, ухудшается однородность свойств полимера, понижается его механическая прочность.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что особенности реакции инициирования привитой полимеризации в присутствии твердой полимерной матрицы связаны не только с диффузионно-сорбционными характеристиками восстановителя, но и с возможностями его взаимодействия с компонентами реакционной системы, что может сопровождаться как генерированием дополнительных центров прививки, так и выводом восстановителя из зоны инициирования.

С целью выяснения роли катиона в составе восстановителя при прививочной полимеризации АК были использованы акрилаты различных металлов.

Известно, что скорость окислительно-восстановительной реакции гидропероксида с ионом металла определяется величиной редокс-потенциала φ соответствующего электронного перехода [4]. Поэтому естественно было ожидать различную активность катионов металлов в реакции в процессе прививки, которую оценивали по $\Delta P_{\text{пред}}$ (за 30 мин реакции). В соответствии со значениями φ можно предположить, что наибольшую активность в полимеризации проявят Cr^{2+} . В таблице приведены результаты прививки АК на пленки ПЭНП и ПЭВП.

Из полученных результатов видно, что предсказать активность металла в подобных системах только по значению φ невозможно. Необходимо, по-видимому, принимать во внимание процессы комплексообразования, кислотность среды и ряд других факторов. Кроме того, важно учитывать влияние морфологии полимерной матрицы. Так, для ПЭВП единственно работоспособной системой оказался $(\text{АК})_2\text{Fe}$, а для ПЭНП более активны соли Mn^{2+} , Cr^{2+} , Ce^{3+} .

Таким образом, особенности изучаемой реакции привитой полимеризации проявляются прежде всего в диффузионно-контролируемом характере стадии инициирования, обусловленном фиксацией активных центров в объеме твердой полимерной матрицы. В связи с этим значительную роль играет химическая природа восстановителя. Микрооднородность зоны реакции полимеризации, т. е. объема твердой полимерной матрицы, определяется в первую очередь распределением (локальной концентрацией) восстановителя. Факторами, определяющими доступ восстановителя к активным центрам, являются диффузия его в составе раствора мономера и наличие или отсутствие химического и физического «возмущения» со стороны полимерных цепей матрицы — как исходных, так и растущих привитых.

Значение редокс-потенциалов и степени прививки АК на полиолефиновые пленки для различных катионов металлов

Катион восстановителя	φ [11]	$\Delta P_{\text{пред}}^*$ (вес. %) для		Катион восстановителя	φ [11]	$\Delta P_{\text{пред}}^*$ (вес. %) для	
		ПЭНП	ПЭВП			ПЭНП	ПЭВП
Mn^{2+}	1,509	600	6,7	Zn^{2+}	—	84	1,5
Cr^{2+}	-0,407	330	13,5	Sn^{2+}	0,151	55	5,8
Ce^{3+}	—	240	6,3	Co^{2+}	1,803	—	—
Fe^{2+}	0,771	220	57,0				

* Поглощенная доза при облучении 0,20 МГр.

Соответствующим выбором восстановителя при прочих заданных условиях можно регулировать конечное состояние полимер-полимерной микрогетерогенной системы: степень прививки, плотность фиксации привитых цепей, равномерность распределения их по объему полимера, а в конечном счете — свойства материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баттерд Г., Трэгер Д. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1970. 215 с.
2. Ishigaki J., Sugo T., Takayama T. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. № 2. P. 1043.
3. Поликарпов А. П., Осиненко И. Ф., Круль Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1013.
4. E-Azmirry M. A., Zanran H. A., Barakata M. F. // Europ. Polymer J. 1975. V. 14. P. 19.
5. Ивата Х., Сузуки М., Икада И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 313.
6. 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. С. 33.
7. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984. 447 с.
8. Долгопольск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. 253 с.
9. Животинский П. Б. Пористые перегородки и мембранны в электротехнической аппаратуре. Л., 1978. 142 с.
10. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 10. С. 1638.
11. Справочник химика. Т. 3. М.; Л., 1965. С. 740.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
01.11.88

Обнинский филиал Научно-исследовательского
физико-химического института им. Л. Я. Карпова

A. V. Dmitrenk \ddot{o} , A. M. Mesh, R. A. Zamyslov

ALTERNATING VALENCE METALS SALTS IN PROCESSES OF INITIATION OF GRAFT POLYMERIZATION FROM SOLID PEROXIDIZED MATRIX

S u m m a r y

Influence of reductants, salts of metals of alternating valence, on features of graft polymerization of acrylic acid on the solid polymer matrix containing chemically fixed hydroxide and peroxide groups has been studied. Kinetic regularities of graft polymerization with inorganic and organic reductants differing both by the nature of the acid residue and the type of a cation are comparatively analysed. The advantages of the organic salts are mentioned. Features of initiation of graft polymerization for active centres of the reaction localized in the volume of the solid polymer matrix are shown to depend on diffusion-sorptional characteristics of a reductant and on possibilities of its interaction with components of the polymerizational system. The choice of a reductant permits to regulate the final state of the polymer-polymer microheterogeneous system.