

УДК 541.64:542(952+943.5)

## ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОЗОНИРОВАННЫЕ СИЛОКСАНОВЫЕ МАТРИЦЫ

© 1993 г. А. М. Евтушенко, И. П. Чихачева, Г. В. Тимофеева, С. Д. Ставрова, В. П. Зубов

Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 26.08.92 г.

При исследовании привитой полимеризации акриловой кислоты на предварительно озонированные кремнийсодержащие пленки (блок-сополимер диметилсиликсана с фенилсилесквиоксаном) найдено, что выбранный метод активации позволяет варьировать распределение привитого полимера от концентрирования его в приповерхностных слоях матрицы до получения взаимопроникающих сеток. Характер распределения полиакриловой кислоты предопределяет гидрофильно-гидрофобный баланс системы, ее диффузионные и прочностные свойства.

При модификации полимеров путем прививочной полимеризации свойства полученных материалов и изделий определяются не только химической природой компонентов, но и морфологией привитого слоя. В литературе [1 - 7], посвященной этой проблеме, авторы в основном исследуют распределение привитого полимера в зависимости от диффузионных свойств матрицы и мономеров. Применяемый в этих работах в качестве активации метод радиационного облучения не позволяет варьировать распределение привитого полимера за счет изменения градиента активных центров. В этой связи предложенный в настоящей работе метод активации (озонирование) дает возможность создать определенный градиент активных центров по объему пленки и тем самым использовать дополнительный фактор, позволяющий целенаправленно менять распределение привитого полимера.

В работе исследована привитая полимеризация акриловой кислоты (АК) на гидрофобную матрицу – блок-сополимера диметилсиликсана с дифенилсилесквиоксаном (лестосила). Соотношение жестких (фенилсилесквиоксановых) и гибких (диметилсиликсановых) звеньев составляет 1 : 60,  $M_n = 4 \times 10^4$ ;  $T_c = -120^\circ\text{C}$ .

Ранее было показано [8], что при озонировании лестосила среди продуктов окисления образуются перекисные (гидроперекисные) группы, которые являются активными центрами последующей привитой полимеризации.

При озонировании пленок градиент активных центров можно менять путем изменения концентрации озона, времени озонирования, толщины пленки [8]. Для получения матричных полимеров с равномерным распределением продуктов озонирования предварительно озонировали раствор полимера в  $\text{CCl}_4$  и из этого раствора поливали пленки. Учитывая высокую реакционную спо-

собность озона с непредельными соединениями, введение в молекулу лестосила виниловых заместителей (до 2 мол. %) позволяет увеличить концентрацию активных центров более, чем на порядок.

Прививочную полимеризацию осуществляли в 20%-ном водном растворе акриловой кислоты, в токе аргона, в присутствии  $\text{FeSO}_4$  (0.2 мас. %). Спектры ИК и МНПВО регистрировали на приборе ИКС-29 с использованием кристалла KRS-5. Распределение полиакриловой кислоты исследовали на электронном микроскопе "Comibax" при контрастировании пленок водным раствором  $\text{AgNO}_3$  или на оптическом микроскопе путем окрашивания модифицированных пленок метиленовым голубым [1]. Очистку растворителя ( $\text{CCl}_4$ ) и мономера осуществляли по стандартным методикам.

Как видно из рис. 1, кинетика прививочной полимеризации АК определяется характером распределения активных центров и их абсолютной концентрацией в лестосиле. Если для озонированных пленок лестосила с двойными связями скорость реакции со временем понижается и стремится к нулю, то для пленки с равномерным распределением активных центров процесс идет с самоускорением, причем величина максимальной конверсии в этом случае даже выше, чем для озонированных пленок, хотя абсолютная концентрация активных центров меньше на порядок.

Запределивание прививочной полимеризации может быть вызвано несколькими причинами. Например, проработкой всей матрицы привитым полимером по толщине. Однако анализ распределения привитой ПАК методами оптической и электронной микроскопии свидетельствует о том, что при достижении предельного значения прививки полной проработки матрицы не происходит (рис. 2).

Прекращение полимеризации может быть вызвано также отсутствием активных центров в объеме матрицы. Но на основании найденного коэффициента диффузии озона в полимер ( $D = 1.5 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) при выбранном режиме озонирования ( $[O_3] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ об. \%}$ , время 2 ч) время проскока газа через пленку лестосила толщиной ~500 мкм составляет несколько секунд. Естественно, в этом случае пленка будет содержать активные центры как на поверхности, так и в объеме, и прекращение процесса прививочной полимеризации нельзя объяснить отсутствием инициатора в объеме матрицы. Для большей убедительности в работе были поставлены контрольные опыты, в которых прививочную полимеризацию проводили на пленках, подготовленных из озонированного раствора лестосила в  $CCl_4$  ( $[O_3] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ об. \%}$ , время 2 ч) с последующим озонированием готовых пленок. Полученные таким образом пленки содержали определенную концентрацию активных центров по всему объему и повышенную – в приповерхностных слоях. Но и в данном случае кинетика прививочной полимеризации имеет предельный характер, а анализ модифицированной пленки с помощью электронной микроскопии показал, что проработки полимерной матрицы привитым полимером не происходит.

Понижение скорости прививочной полимеризации возможно и при увеличении скорости обрыва, которое, согласно литературным данным [2, 3], наблюдается по ходу привитой полимеризации полярных мономеров за счет повышения мобильности растущих макрорадикалов при набухании привитого полимера в реакционной среде (воде). Однако такое предположение не может объяснить полного прекращения реакции.

По-видимому, в случае использования озонированных пленок концентрирование привитого полимера в приповерхностных слоях создает специфические условия, влияющие на диффузию мономера. Действительно, коэффициент диффузии АК по мере увеличения содержания ПАК уменьшается.

Степень прививки, %	0	17	30	55	70
Коэффициент диффузии АК,	7.0	2.5	1.5	1.3	0.8
$D \times 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$					

Иными словами, диффузия АК преимущественно идет по фазе лестосила, а образующаяся по ходу прививки поликислота, несовместимая с собственным мономером, препятствует доступу АК к реакционной зоне. Об этом свидетельствуют и контрольные опыты по набуханию гомополимера ПАК. Сшитый гомополимер ПАК был получен полимеризацией АК в присутствии 5% тетраэтиленгликольдиметакрилата. При набухании указанного полимера в 20%-ном водном растворе акриловой кислоты доля мономера в общем ко-

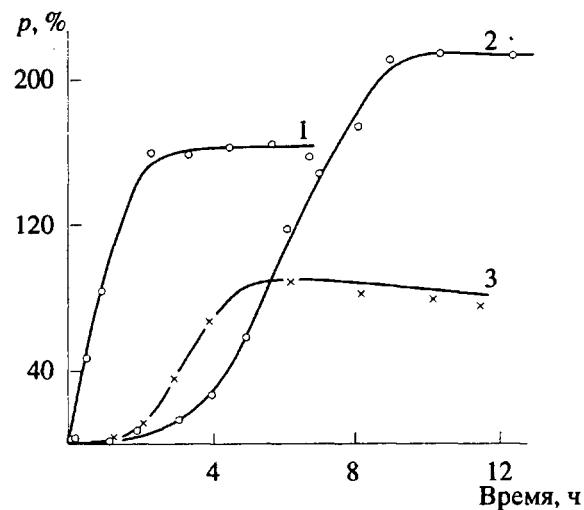


Рис. 1. Кинетика привитой полимеризации АК на озонированные пленки лестосила с двойными связями (1) и без них (2, 3).  $[O_3] = 1.0 \times 10^{-3}$  (1) и  $7.8 \times 10^{-3}$  об. % (2, 3). Время озонирования 1 (1) и 5 ч (2, 3).

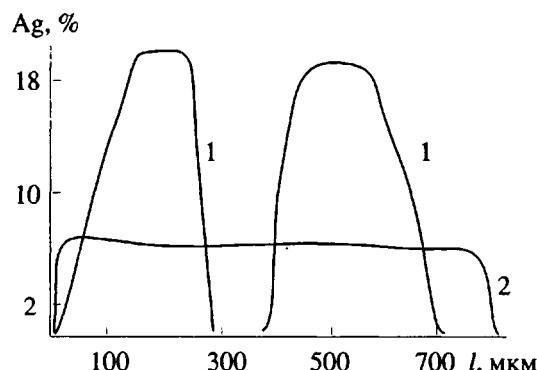
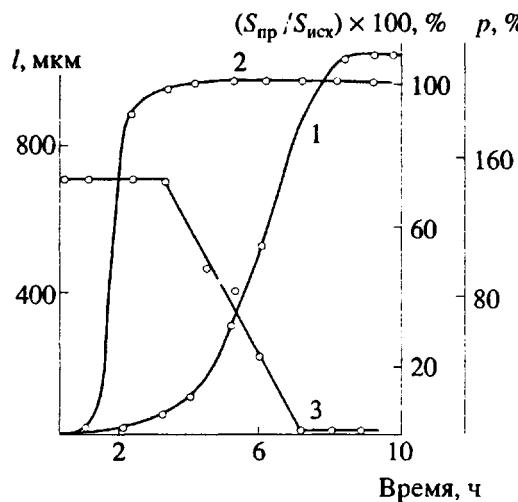


Рис. 2. Концентрационные профили распределения ПАК по толщине пленки лестосила с двойными связями: 1 – пленки с градиентом активных центров, 2 – с равномерным их распределением. Время прививки 6 (1) и 8 ч (2).

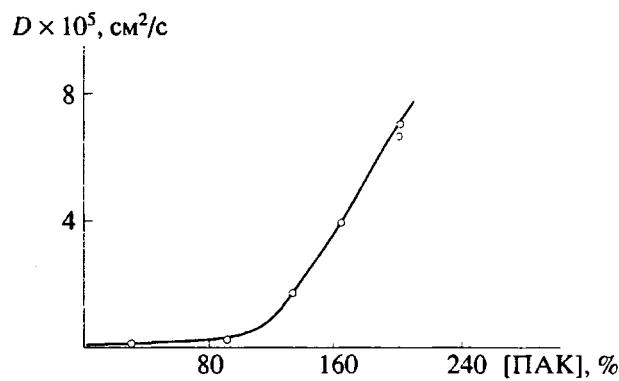
личестве поглощенного растворителя не превышает 1%.

Таким образом, при озонировании пленок лестосила, содержащего двойные связи, создается повышенное количество активных центров в приповерхностных слоях, что и обуславливает концентрирование привитого полимера и образование “запирающего” слоя ПАК. Уменьшение диффузии АК к зоне реакции и приводит к затуханию процесса.

Совершенно иные результаты (рис. 1) получены при прививочной полимеризации АК на озонированные пленки лестосила без двойных связей. При озонировании таких пленок абсолютное количество образующихся пероксидов на поряд-



**Рис. 3. Кинетика привитой полимеризации АК на озонированные пленки с равномерным распределением активных центров (1), накопление привитой ПАК на поверхности образца (2) и изменение толщины непроработанного слоя полимерной матрицы (3).  $S_{\text{иск}}$  и  $S_{\text{пр}}$  – площадь поверхности исходной пленки и привитой ПАК соответственно.**



**Рис. 4. Изменение коэффициента диффузии воды в модифицированные ПАК пленки лестосила в зависимости от количества привитого полимера. Температура 25°C.**

док меньше (~10<sup>-6</sup> моль/г), чем у озонированных пленок лестосила с двойными связями. Кроме того, распределены они более равномерно по толщине матрицы, поскольку протяженность кинетической области для лестосила без двойных связей в 5 раз больше [8]. В этом случае условия образования диффузионного барьера из привитого полимера не реализуются, и привитая полимеризация не только не запределяется, а наоборот, идет с самоускорением.

Убедительным доказательством того, что рассмотренные особенности привитой полимеризации на пленки лестосила, содержащие и не содержащие двойные связи, связаны с характером

распределения и абсолютной концентрацией активных центров, служат закономерности, полученные при полимеризации АК на пленки лестосила, содержащие двойные связи, но имеющие равномерное распределение активных центров по объему матрицы. Равномерность распределения реакционноспособных групп достигается условиями приготовления образцов. Она была подтверждена сравнением спектров ИК и МНПВО. Для таких пленок кинетика прививочной полимеризации АК описывается S-образной кривой. Рассмотрим распределение привитого полимера на каждой стадии реакции. В начальный момент полимер концентрируется в основном на поверхности образца, о чем свидетельствуют данные оптической и электронной микроскопии (рис. 3). Предварительными опытами установлена прямая зависимость между количеством ПАК, измеренным весовым методом, и площадью концентрационного профиля, т.е. привитая ПАК сосредоточена в пределах зарегистрированного профиля [7]. Показано, что до ~20%-ной конверсии площадь концентрационного профиля ПАК увеличивается за счет повышения концентрации полимера (концентрации серебра) в приповерхностных слоях пленки. При этом толщина непроработанного слоя матрицы практически не меняется.

На втором этапе реакция сопровождается ускорением, привитой полимер проникает в объем: увеличивается ширина проработанного слоя и одновременно растет количество ПАК в уже модифицированном слое. В конце процесса фронты модифицированных слоев смыкаются и прививка завершается.

В литературе [2, 3] ускорение привитой полимеризации АК объясняют увеличением протяженности реакционной зоны, т.е. по мере продвижения фронта привитого полимера “растет” концентрация инициирующих радикалов. Эти представления можно принять и для случая привитой полимеризации АК на пленки лестосила. Действительно, по ходу прививки увеличивается не только глубина проработки пленки, но и высота профиля, что свидетельствует о продолжающемся накоплении ПАК в уже проработанных областях.

По нашему мнению, другой причиной автускорения прививочной полимеризации может быть изменение диффузионных характеристик компонентов реакционной системы по ходу прививки, поскольку повышение гидрофильности матрицы приводит к новому соотношению состава диффундирующих компонентов (мономер–вода) внутри пленки за счет роста диффузии воды. А увеличение объема системы за счет набухания облегчает процесс диффузии всех компонентов, в том числе и мономера.

Смыкание фронтов происходит, когда степень прививки превышает ~100%. При этом пленка,

полностью проработанная привитым полимером, представляет собой взаимопроникающую сетку, что подтверждается резким увеличением коэффициента диффузии воды (рис. 4). После смыкания фронтов прививочная полимеризация замедляется, либо прекращается вовсе.

Известно [4, 6], что характер распределения привитого слоя определяют два фактора: скорость полимеризации  $w_1$  и скорость диффузии мономера  $w_2$ . При  $w_1 < w_2$  привитой полимер распределяется равномерно по толщине образца, а при  $w_1 > w_2$  привитой слой продвигается фронтом. В нашем случае, как видно из рис. 2, до 100 - 120%-ной конверсии имеет место обрывной характер распределения привитого полимера, т.е. процесс должен лимитироваться диффузией мономера. Однако в данном случае тривиальная трактовка не может объяснить всех наблюдаемых явлений. Вычисленный коэффициент диффузии АК через лестосил,  $D_{\text{АК}}$ , составил величину  $7.0 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , т.е. мономер достаточно быстро, за время, неизмеримо малое по сравнению со временем полимеризации, проходит через всю толщину образца.

В этой связи следует особое внимание обратить на действие железа, используемого в качестве синициатора в окислительно-восстановительной системе и, следовательно, существенным образом определяющего и скорость прививки и характер распределения привитого слоя. Сульфат железа не растворяется в мономере и поэтому не диффундирует с ним в матрицу. И только вода, сольватирующая привитую ПАК, растворяет  $\text{FeSO}_4$  и открывает доступ ему в объем образца. При смыкании фронтов диффузия железа возрастает до концентрации, достаточной для подавления привитой полимеризации. Окончание процесса происходит, таким образом, не только за счет исчерпания активных центров, но и за счет ингибирующего действия железа, а ступенчатый характер распределения ПАК определяется диффузией не мономера, а именно железа.

Таким образом, рассредоточение активных центров по объему пленки, приготовленной из предварительно озонированного раствора лестосила, и относительно малая концентрация их на поверхности предопределяет равномерное распределение привитого слоя. Отсутствие в приповерхностных слоях сплошного плотного слоя ПАК дает возможность мономеру беспрепятственно диффундировать в объем матрицы, что и отличает данную систему от поведения озонированных пленок лестосила. Имея одну и ту же систему мономер-матрица, но различное распределение активных центров и их абсолютную концентрацию в пленке, можно получать модифицированные полимеры с различным характером концентрирования привитого полимера, определяющим гидрофильно-гидрофобный баланс системы, ее диффузионные и прочностные свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Изд-во Минского гос. ун-та, 1986.
2. Gupta B.D., Chapiro A. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. N. 11. P. 1137.
3. Gupta B.D., Chapiro A. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. N. 11. P. 1145.
4. Китаева Н.К., Замыслов Р.А., Дьякова М.Г., Шевлякова Н.В., Тверской В.А., Дронов И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 746.
5. Миронов Н.А., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2540.
6. Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1365.
7. Сидорова Л.П., Алиев А.Д., Злобин В.Б., Чалых А.Е., Кабанов В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1425.
8. Евтушенко А.М., Тимофеева Г.В., Чихачева И.П., Ставрова С.Д., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 215.

## Graft Polymerization of Acrylic Acid into Ozonated Siloxane Matrixes

A. M. Evtushenko, I. P. Chikhacheva, G. V. Timofeeva,  
S. D. Stavrova, and V. P. Zubov

Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Pr. Vernadskogo 86, Moscow, Russia

**Abstract** – In a study of graft polymerization of acrylic acid on preozonated siloxane films (dimethylsiloxane-phenylsilsesquioxane block copolymer), it was established that the activation procedure used made it possible to vary the distribution of the grafted polymer in the sample between the two extreme cases: predominantly surface grafting and the preparation of an interpenetrating polymer network. The distribution pattern of the grafted poly(acrylic acid) controls its hydrophilic-hydrophobic balance and its diffusion and strength properties.