

УДК 541.64:547.391.1:546.226-325

РОЛЬ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ГИДРОФОБНУЮ МАТРИЦУ

© 1994 г. А. М. Евтушенко, И. П. Чихачева, Г. В. Тимофеева, С. Д. Ставрова, В. П. Зубов

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 05.09.93 г.

Исследовано влияние серной кислоты на процесс привитой полимеризации акриловой кислоты на озонированные кремнийорганические матрицы и полиэтилен. Показано, что различное действие серной кислоты на скорость процесса и степень прививки определяется соотношением концентраций железа(II), используемого в качестве соинициатора реакции, и пероксидов, образованных при активации полимерных пленок. Серная кислота ускоряет реакцию привитой полимеризации, если это соотношение близко к единице, и замедляет ее при избытке железа. Меняя кислотность среды, можно регулировать распределение привитого полимера по объему матрицы.

Известно [1, 2], что добавление серной кислоты способствует увеличению скорости и степени привитой полимеризации акриловой кислоты (АК) на предварительно облученный ПЭ. Этот эффект авторы объясняют ростом скорости распада образовавшихся при активации ПЭ гидропероксидов и увеличением диффузии мономера в полимерную матрицу. Однако при исследовании нами привитой полимеризации АК на предварительно озонированный блок-сополимер диметилсилоксана с дифенилсилексвиоксаном (лестосилом) влияние серной кислоты не всегда однозначно и зависит от способа активации полимерной матрицы. В том случае, когда пленку лестосила озонировали с поверхности в токе озона-кислородной смеси, серная кислота увеличивала как скорость, так и степень привитой полимеризации, т.е. полученные результаты аналогичны данным для облученного ПЭ. А для пленок лестосила, приготовленных из озонированного раствора лестосила в CCl_4 , добавление кислоты приводило к снижению скорости и степени прививки.

В этой связи в настоящей работе предпринята попытка объяснить роль серной кислоты и на примере кремнийорганической матрицы и ПЭ найти общие закономерности привитой полимеризации в присутствии H_2SO_4 . Полимеризацию проводили в 20%-ном водном растворе АК, в качестве соинициатора применяли кристаллогидрат сульфата железа(II), концентрацию серной кислоты варьировали в пределах 0.1 - 5 моль/л. За кинетикой полимеризации следили методом ИК-спектроскопии, используя прибор ИКС-29. Распределение привитого ПАК в пленке ПЭ и лестосила исследовали по известной методике [3] на электронном микроскопе фирмы "Comibax".

Разница между озонированными пленками лестосила (образец I) и пленками, политыми из озонированного раствора в CCl_4 (образец II), состоит в следующем.

В образце I озонирование приводит к появлению определенного градиента активных центров по толщине матрицы [4], соотношение интенсивности полос поглощения карбоксильных соединений (1720 см^{-1}) спектров МНПВО и ИК находится в пределах 6 - 12 (в зависимости от времени озонирования и концентрации озона); в образце II матрица имеет равномерное распределение активных центров по объему.

В образце I общая концентрация гидропероксидов, образованных при озонировании пленки, составляет $\sim 10^{-5}$ моль/г, причем на поверхности этих центров практически на порядок больше, т.е. при используемой концентрации соинициатора – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, соотношение концентраций железа и пероксида близко к единице. А в образце II общая концентрация пероксидов не превышает $\sim 10^{-6}$ моль/г и попытка достичь концентрации того же порядка, что и в образце I, приводит к структурированию лестосила. Для случая II реализуется соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{ROOH} \sim 10$.

Следует отметить, что и в отсутствие серной кислоты реакция привитой полимеризации АК на образцы I и II протекает по-разному (рис. 1) [5, 6]. В случае I высокая концентрация активных центров на поверхности матрицы предопределяет создание плотного привитого слоя ПАК в приповерхностных слоях, который снижает диффузию мономера в объем матрицы, что в конечном счете является причиной затухания реакции привитой полимеризации. При прививке на пленки, политые из озонированного раствора лестосила, "запирающий" слой на поверхности не образуется,

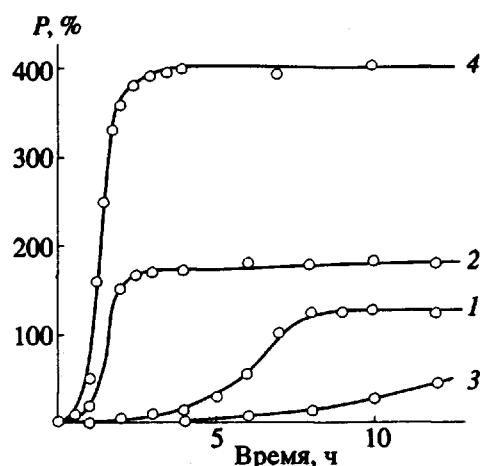


Рис. 1. Влияние серной кислоты на кинетику привитой полимеризации АК на пленки лестосила с равномерным распределением активных центров (1, 3) и на пленки, имеющие градиент активных центров по толщине (2, 4). 1, 3 – время озонирования 6 ч, концентрация озона 10^{-3} об. %. 2, 4 – время озонирования 1 ч, концентрация озона 1 об. %. $[H_2SO_4] = 0$ (1, 2) и 0.1 моль/л (3, 4). Температура полимеризации 40°C.

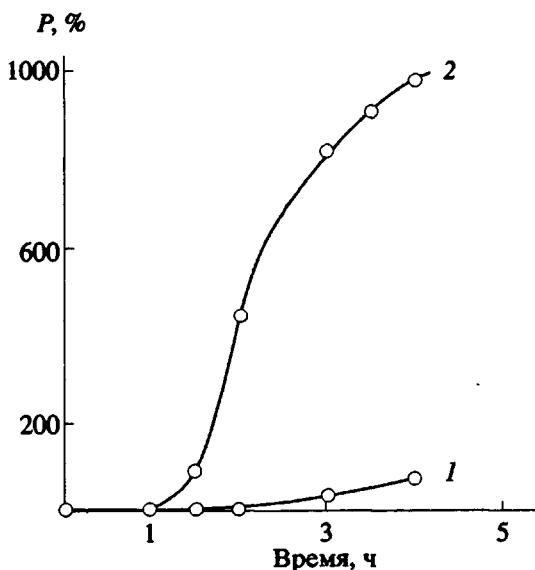
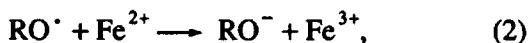


Рис. 2. Влияние серной кислоты на кинетику привитой полимеризации АК на пленки ПЭ (время озонирования 1 ч, концентрация озона 1 об. %). $[H_2SO_4] = 0$ (1) и 0.1 моль/л (2). Температура полимеризации 40°C.

привитой полимер проникает в глубь образца и происходит полная проработка матрицы. Добавление кислоты, как уже упоминалось выше, увеличивает скорость прививки на образце I и снижает скорость прививки на образце II.

Можно предположить, что причиной различного действия серной кислоты на процесс привитой полимеризации является характер распределения активных центров по объему матрицы. В этой связи при жестких условиях озонирования был приготовлен образец структурированного лестосила с равномерным распределением активных центров, концентрация которых в условиях полимеризации обеспечивала соотношение $Fe^{2+}/ROOH \sim 5$. Оказалось, что в этом случае H_2SO_4 не замедляет процесс привитой полимеризации, т.е. не градиент распределения активных центров ответствен за наблюдаемый эффект действия серной кислоты на привитую полимеризацию, а абсолютная концентрация этих центров, вернее их соотношение с концентрацией железа(II).

Известно [7], что реакция пероксидов с металлами переменной валентности в присутствии мономера осуществляется по следующей схеме:



При эквимолярном соотношении ионов железа и пероксида, которое реализуется для озонированной пленки лестосила (образец I), наблюдает-

ся максимальная скорость полимеризации и реакцией (2) можно пренебречь. При соотношении $Fe^{2+}/ROOH \sim 10$ (образец II – пленки лестосила политеты из озонированного раствора) вклад реакции (2) становится значительным и скорость полимеризации снижается.

Добавление серной кислоты [7, 8] увеличивает скорость взаимодействия железа как с пероксидом, так и с радикалом RO^{\cdot} за счет комплексо-

влияние серной кислоты на степень проработки поверхности пленки S привитым полимером (P – степень прививки)

$[H_2SO_4]$, моль/л	P , %	S , %
0	0	0
	2.0	2
	3.1	51
	10.3	96
	26.3	100
	60.0	100
	114.0	100
0.1	0	0
	1.5	0
	2.1	0.6
	5.6	1.3
	12.0	4.0
	26.3	19.0
	42.0	48.0

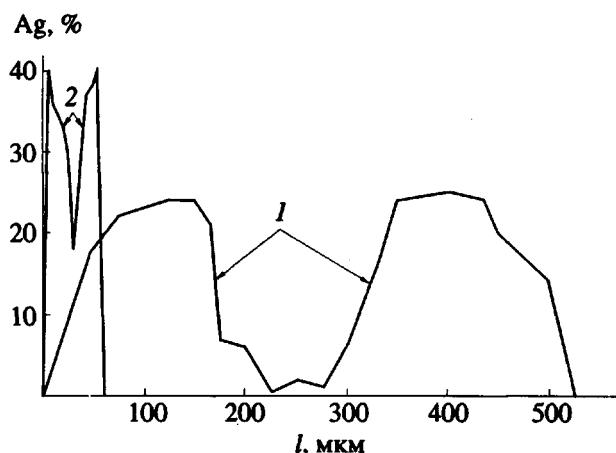


Рис. 3. Концентрационные профили распределения ионов Ag в модифицированных ПАК в пленках лестосила (1) и ПЭ (2) (время озонирования 1 ч, концентрация озона 1 об. %), степень прививки 120%.

образования. Поэтому влияние H_2SO_4 неоднозначно и будет определяться соотношением ионов железа и пероксида. Действительно, для $Fe^{2+}/ROOH \sim 1$ введение серной кислоты вызывает увеличение скорости полимеризации, а при большом избытке сульфата железа становится более существенной реакция (2) и скорость полимеризации снижается.

К сожалению, проверить эту версию для ПЭ не удалось, поскольку данный полимер не растворим в обычных условиях в органических растворителях, что делает невозможным озонирование раствора ПЭ и формирование из него пленки с равномерным распределением активных центров. Но в случае озонированных пленок ПЭ, имеющих приблизительно равную концентрацию пероксидов и Fe^{2+} , наблюдались те же закономерности по влиянию серной кислоты, что и для озонированных пленок лестосила (рис. 2).

Интересно отметить, что при $Fe^{2+}/ROOH \sim 10$ профиль распределения ПАК в лестосиле имеет вид трапеции (рис. 3), т.е. прививка начинается не на самой поверхности полимерной матрицы, а в ее приповерхностных слоях, где концентрация продиффундированного железа не будет намно-

го превышать количество пероксида. Можно предположить, что время, необходимое для диффузии исходных компонентов в объем матрицы, и является индукционным периодом, который наблюдалось некоторыми исследователями [8, 9]. Величина этого периода, как и глубина, на которой начинается прививка, должна определяться природой матрицы и соотношением $Fe^{2+}/ROOH$. Используя методику прокрашивания привитого ПАК метиленовым голубым [10], установлено, что при $Fe^{2+}/ROOH \sim 10$ серная кислота способствует более глубинной объемной прививке по сравнению с модификацией без H_2SO_4 (таблица).

Таким образом, при большом избытке ионов железа серная кислота способствует проявлению его ингибирующих свойств и протеканию реакции (1), а при эквимолярном их соотношении – реакции (2) и (3), т.е. в зависимости от кислотности среды можно менять и степень прививки и распределение привитой ПАК по объему образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garnett J.L., Jankiewicz S.V., Long M.A. // J. Polym. Sci. Polym. Lett. 1985. № 23. P. 563.
2. Gupta B.D., Chapiro A. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 11. P. 1137.
3. Сидорова Л.П., Алиев А.Д., Злобин В.Б., Чалых А.Е., Кабанов В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1425.
4. Евтушенко А.М., Тимофеева Г.В., Чихачева И.П., Ставрова С.Д., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 215.
5. Евтушенко А.М., Чихачева И.П., Тимофеева Г.В., Ставрова С.Д., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 312.
6. Евтушенко А.М., Чихачева И.П., Тимофеева Г.В., Ставрова С.Д., Зубов В.П. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 2. С. 17.
7. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977.
8. Gupta B.D., Chapiro A. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 11. P. 1145.
9. Замыслов Р.А., Китаева Н.К., Добров И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 6. С. 11.
10. Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Университетское, 1986.

Role of Sulfuric Acid in the Process of Graft Copolymerization of Acrylic Acid on a Hydrophobic Matrix

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

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

Abstract – The role of sulfuric acid in the graft copolymerization process was investigated on ozonized organosilicon matrices and polyethylene. It was shown, that the different behavior of sulfuric acid on the reaction rate and the degree of grafting is determined by the ratio of iron II, used as a coinitiator of the reaction, and peroxides which are formed by the activation of the polymeric films. Sulfuric acid increases the graft copolymerization reaction rate if this ratio is close to one and decreases it if there is a surplus of iron. The distribution of the grafted copolymer throughout the matrix volume can be regulated by varying the acidity of the medium.