

УДК 541.64:542.952

## ОСОБЕННОСТИ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ К ПОЛИПРОПИЛЕНУ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

© 2001 г. А. М. Меш\*, С. С. Иванчев\*, М. Ratzsch\*\*, С. Я. Хайкин\*,  
N. Reichelt\*\*, Н. К. Федорова\*

\*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

\*\*Borealis AG, St-Peter-Straße, 25, A-4012, Linz, Austria

Поступила в редакцию 17.01.2001 г.  
Принята в печать 12.04.2001 г.

Показано, что ацетилацетонаты металлов переменной валентности, сорбированные вместе с виниловыми мономерами в ПП-матрице, являются активными инициаторами полимеризации последних. Процесс протекает с высокой скоростью даже при комнатной температуре в том случае, когда ПП-матрица характеризуется даже незначительной степенью старения. Полимеризация стирола в матрице приводит к образованию до ~50% привитых макромолекул. Предполагается, что частично окисленная ПП-матрица оказывает промотирующее влияние на процесс инициирования полимеризации благодаря появлению в ее составе кислородсодержащих функциональных групп.

Прививочная полимеризация – удобный метод модификации структуры и свойств полимеров [1], и повышение эффективности этого процесса является актуальной задачей. Описано несколько вариантов реализации инициирования прививочной полимеризации – инициирование пероксидами, сорбированными в полимерной матрице вместе с прививаемым мономером [1–4], инициирование УФ- или радиационным облучением [1, 2, 5, 6], инициирование окислительно-восстановительными системами [1, 2, 7–9]. Перечисленные способы сопряжены либо с необходимостью ведения процесса при повышенных температурах, либо с использованием энергетического воздействия, что в ряде случаев, например для ПП, приводит к нежелательным деструктивным реакциям в полимере. В связи с этим остается актуальной проблема оптимизации инициирующих систем для прививочной полимеризации, в частности, к ПП.

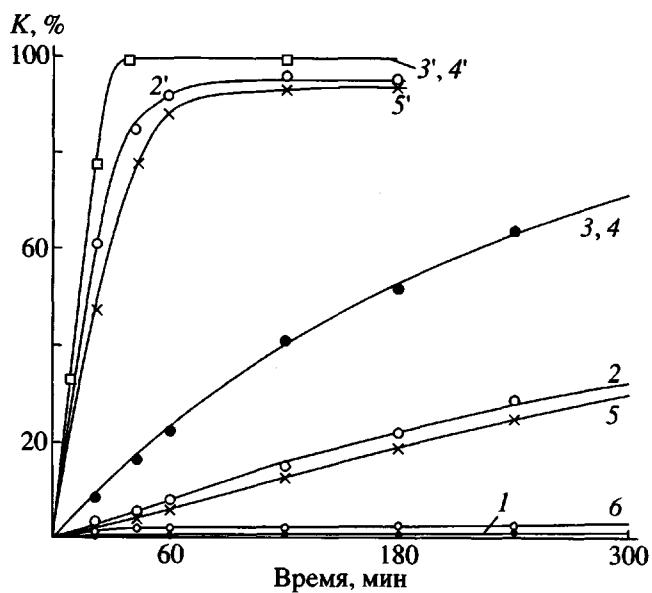
В настоящей работе нами анализируется возможность использования ацетилацетонатов металлов переменной валентности в процессе при-

вивочной полимеризации на ПП виниловых мономеров (стирол, ММА).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нестабилизированный порошок ПП марки "Daplen" после дезактивации катализатора полимеризации пропилена (перед грануляцией). Размер частиц порошка 50–200 мкм, удельная поверхность менее  $10^{-2}$  м<sup>2</sup>/г. Стирол и ММА очищали от ингибиторов вакуумной перегонкой. Применили ацетилацетонаты (AcAc)<sub>x</sub> металлов переменной валентности – Mn (III), Co (III), Co (II), Ce (IV) фирмы "Aldrich Chemical Co". Прививочную полимеризацию проводили следующим образом: из ампулы с ПП откачивали воздух, затем вводили мономеры, в которых предварительно растворяли ацетилацетонаты ( $1 \times 10^{-6}$  моль/г ПП), после чего ампулу запаивали и выдерживали в термостате при заданной температуре. При проведении полимеризации при 60°C мономер с растворенным ацетилацетонатом предварительно сорбировали в ПП (в ампулах) при комнатной температуре в течение нескольких часов. Во всех экспериментах

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu (Иванчев Сергей Степанович).



**Рис. 1.** Зависимость конверсии К стирола от времени при полимеризации в ПП-матрице для образцов 1 (1), 2 (2'), 3 (3, 3', 5, 5', 6; 5,5' – после обработки K I) и 4 (4, 4'). 1–5, 2'–5' – система с  $Mn(AcAc)_3$ ,  $1 \times 10^{-6}$  моль/г ПП; 6 – система с  $Mn(\text{стеарат})_2$ ,  $1 \times 10^{-6}$  моль/г ПП;  $T = 20$  (1–6) и  $60^\circ\text{C}$  (2'–5').

количество мономера составляло 20 мас.% в ПП, что близко к величине предельной сорбции стирола и MMA в ПП [3]. Степень конверсии мономеров определяли по содержанию остаточных мономеров, которые отмывали гексаном (стирол) или четыреххлористым углеродом (MMA). Концентрацию остаточных мономеров определяли методом УФ-спектроскопии (стирол) на УФ-спектрометре фирмы "Perkin-Elmer" (Лямбда-5) или ИК-спектроскопически (MMA) на фурье-спектрометре фирмы "Perkin-Elmer" (модель 1750).

Анализ состава сополимера проводили в два этапа. На первом этапе экстрагировали непривитой полимер (гомополимер) стирола метилэтилкетоном или хлороформом (для гомополимера MMA) в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Учитывая, что после такой экстракции не всегда удается выделить весь непривитой полимер, сополимер после экстракции растворяли в кипящем оксилоле в токе инертного газа. Затем раствор выливали в метилэтилкетон (стирол) или в хлороформ (MMA), в которых растворялись неэкстрагированные непривитые полимеры, а привитые сополимеры выпадали в осадок. Выделенные таким образом сополимеры промывали ацетоном и сушили в вакууме. Содержание привитых полимеров определяли на прессованных пленках методом ИК-спектроскопии. С помощью этого же

метода оценивали концентрацию гидропероксидных групп. В сравнительных экспериментах для инициирования прививки также использовали стеарат  $Mn(\text{II})$ ,  $1 \times 10^{-6}$  моль/г ПП, и пероксид бензоила, 0,5 мас.% от мономера. Методические сравнительные эксперименты и обработку сополимеров осуществляли аналогично экспериментам с ацетилацетонатами. Показатели текучести расплавов (ПТР) полимеров измеряли на пластометре ИРТ при  $230^\circ\text{C}$  и нагрузке 2,16 кг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации стирола в ПП-матрице в присутствии  $Mn(AcAc)_3$ . Видно, что полимеризация стирола протекает со значительной скоростью даже при  $20^\circ\text{C}$ .

Известно, что ацетилацетонаты металлов переменной валентности способны инициировать полимеризацию стирола, MMA, винилацетата и других мономеров при  $80$ – $120^\circ\text{C}$  [10, 11]. В этом температурном режиме происходит расщепление ацетилацетонатного лиганда с образованием свободных радикалов. Также известно, что ацетилацетонаты переходных металлов в сочетании с гидропероксидами могут образовывать окислительно-восстановительные системы, инициирующие полимеризацию при более низких температурах.

Последнее обстоятельство заставило нас внимательно изучить образцы ПП, используемые в экспериментах, с точки зрения наличия в них гидропероксидных групп. Эти образцы хранили на воздухе при комнатной температуре. Хранение в таких условиях нестабилизированного ПП может сопровождаться его старением, что подтверждается увеличением ПТР полимера по мере увеличения продолжительности хранения. Для исследования мы выбрали четыре образца ПП с различными значениями ПТР ( $\text{г}/10 \text{ мин}$ ): 0,45, сразу после синтеза ПП, т.е. исключая хранение образца на воздухе (образец 1), 0,52 (образец 2), 13,0 (образец 3) и 20,6 (образец 4).

Результаты определения содержания гидропероксидных групп в образцах ПП методом ИК-спектроскопии показали, что в образце с ПТР 0,52  $\text{г}/10 \text{ мин}$  концентрация гидропероксидных групп находится на уровне чувствительности метода и не превышает 0,5 гидропероксидных групп на макромолекулу ПП. С увеличением продолжительности хранения ПП (от 1 до 16 месяцев) и соответствующем увеличении ПТР образцов концентрация гидропероксидов становится более заметной и для образца с ПТР 20,6  $\text{г}/10 \text{ мин}$  составляет одну-две гидропероксидные группы на макромолекулу.

Состав сополимеров ПП-ПС, полученных при прививочной полимеризации стирола к ПП при различных способах инициирования (ПП с ПТР 0.52 г/10 мин, [стирол] – 20 мас. % от ПП)

Способ инициирования и условия полимеризации	Состав сополимера (мас. %) по результатам экстракции МЭК		Состав сополимеров, мас. % по результатам растворения и переосаждения		Соотношение гомополимер ПС : привитый ПС
	содержание привитого ПС	содержание гомополимера ПС	содержание привитого ПС	содержание гомополимера ПС	
Mn(AcAc) <sub>3</sub> , 5 × 10 <sup>-6</sup> моль/г ПП					
20°C, 48 ч	13.0	0.2	5.9	7.1	1.2 : 1
60°C, 1 ч	15.3	0.5	7.3	8.0	1.1 : 1
Пероксид бензоила 0.5% от массы стирола 100°C, 3 ч	8.0	5.1	2.8	5.2	1.9 : 1

Анализ кинетических закономерностей полимеризации стирола в ПП в присутствии Mn(AcAc)<sub>3</sub> (рис. 1) показывает, что в ПП, взятом непосредственно из реактора (образец 1) полимеризации стирола при 20°C не наблюдается; в ПП с незначительной степенью старения (образец 2) полимеризация протекает уже с заметной скоростью при 20°C. С увеличением срока хранения ПП скорость полимеризации повышается и перестает меняться, начиная с ПТР 13 г/10 мин (образцы 3 и 4).

Приведенные выше данные позволяют предположить, что возможность протекания полимеризации при низких температурах могла бы быть связана с возникновением окислительно-восстановительной системы гидропероксид-соединение металла переменной валентности. Для проверки этого предположения образец 3 с целью разложения гидропероксидов и удаления их из системы обработали спиртовым раствором KI в *o*-ксилоле при 50°C с добавлением уксусной кислоты. Скорость полимеризации стирола в этом образце несколько снизилась по сравнению с образцом до обработки KI, но тем не менее осталась высокой (рис. 1, кривые 5, 5').

С другой стороны, если возможность полимеризации связана только с наличием в полимере гидропероксидных групп, то ее можно было бы ожидать и в системе со стеаратом Mn (II) как компонентом окислительно-восстановительной системы. Наши экспериментальные результаты показали, что полимеризация в такой системе практически не наблюдается (рис. 1, кривая 6).

Перечисленные экспериментальные данные указывают на то, что полимеризация стирола, инициируемая Mn(AcAc)<sub>3</sub>, легко протекает в ПП,

выдержанном некоторое время на воздухе, содержащем определенную и довольно низкую концентрацию функциональных групп, образующихся при старении. Такая ПП-матрица оказывает существенное промотирующее влияние на процесс инициирования полимеризации в присутствии Mn(AcAc)<sub>3</sub>.

Изучение состава сополимеров, полученных при полимеризации сорбированного в ПП-матрице стирола в присутствии Mn(AcAc)<sub>3</sub> показало, что в сополимере содержится практически поровну как непривитого (гомополимера), так и привитого к ПП полистирола. В таблице представлены сравнительные данные по составу продуктов прививочной полимеризации стирола к ПП при инициировании Mn(AcAc)<sub>3</sub> и пероксидом бензоила. Видно, что количество гомополимера, легко выделяемого экстракцией, в случае пероксида бензоила значительно больше, а соотношение привитого ПС к непривитому (гомополимеру ПС) – намного меньше, чем в случае инициирования процесса Mn(AcAc)<sub>3</sub>.

Если в случае использования пероксида бензоила экстракция (отделение) гомополимера идет легко, то в случае Mn(AcAc)<sub>3</sub> гомополимер оченьочно "захвачен" полимерной матрицей и отделяется только при кипячении в *o*-ксилоле. К тому же, как видно из таблицы, в случае инициирования процесса Mn(AcAc)<sub>3</sub> эффективность прививочной полимеризации выше, чем в случае инициирования пероксидом бензоила, несмотря на то, что полимеризация идет при более низких температурах. Это еще раз указывает на то, что ПП-матрица при использовании в качестве инициатора Mn(AcAc)<sub>3</sub> не является инертной.

Следует подчеркнуть, что аналогично  $Mn(AcAc)_3$  ведут себя  $Co(AcAc)_3$ ,  $Co(AcAc)_2$ ,  $Ce(AcAc)_4$ .

Наряду с полимеризацией стирола в ПП-матрице была исследована полимеризация MMA в тех же условиях. Этот мономер также полимеризуется в ПП в присутствии ацетилацетонатов даже при комнатной температуре. Отметим, что скорость его полимеризации при 20°C несколько ниже скорости полимеризации стирола при этой же температуре. Данный факт мы связываем с меньшей скоростью диффузии MMA в ПП по сравнению со стиролом (скорости диффузии мономеров были оценены экспериментально). С ростом температуры скорость полимеризации MMA становится выше, чем скорость полимеризации стирола.

Таким образом, ацетилацетонаты металлов переменной валентности, сорбированные вместе с мономером в ПП-матрице, являются эффективными инициаторами полимеризации ряда виниловых мономеров, протекающей со значительной скоростью даже при комнатной температуре с образованием значительной доли (~50%) привитого полимера. Необходимым условием такой полимеризации является незначительная степень старе-

ния ПП, сопровождающаяся образованием в нем следовых количеств функциональных групп.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баттерд Г., Трегер Д.У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л.: Химия, 1970.
2. Mukherjee A.K., Gupta B.D. // J. Macromol. Sci., Chem. 1983. V. 19. № 7. P. 1089.
3. Ratsch M., Bucka H., Hesse A., Reihelt N., Borsig E. // Macromol. Symp. 1998. V. 129. P. 53.
4. Ratsch M., Bucka H., Hesse A., Arnold M. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1996. V. 36. № 7. P. 913.
5. Ratsch M., Bucka H., Ivanchev S. S., Mesh A.M., Khaikin S. Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. P. 717.
6. Пикаев А.К. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 6. С. 609.
7. Minnema L., Hasenberg J. F. A. // J. Appl. Polym. Sci. 1960. V. 4. № 11. P. 246.
8. Jabloner H., Mumma H. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 3. P. 763.
9. Дмитренко А. В., Меш А.М., Замыслов Р.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 525.
10. Реакционная способность, механизм реакций и структура в химии полимеров / Под ред. Джэнкинса А., Ледвиса А. М.: Мир, 1977.
11. Bamford C. H., Lind D. J. // Prog. Roy. Soc. A. 1968. V. 302. P. 145.

## Grafting Polymerization of Vinyl Monomers onto Polypropylene in the Presence of Acetylacetones of Varying Valence Metals

A. M. Mesh\*, S. S. Ivanchev\*, M. Ratzsch\*\*, S. Ya. Khaikin\*,  
N. Reihelt\*\*, and N. K. Fedorova\*

\*Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia

\*\*Borealis AG, St-Peter-Straße 25, A-4012, Linz, Austria

**Abstract**—It was shown that acetylacetones of variable valence metals absorbed together with vinyl monomers in a PP matrix efficiently initiate the polymerization of these monomers. The process proceeds at a high rate even at room temperature if the aging degree of the PP matrix is insignificant. The polymerization of styrene in the matrix yields up to ~50% graft macromolecules. It is suggested that a partially oxidized PP matrix exerts a promoting effect on the process of polymerization initiation due to the incorporation of oxygen-containing functional groups into the matrix.