

ОЛЕФИНОЗАМЕЩЕННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ КАК АКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ

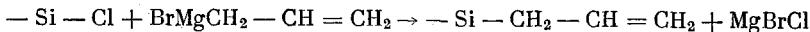
И. Е. Неймарк, А. А. Чуйко, И. Б. Слинякова

В предыдущих сообщениях [1—3] и ряде других работ [4—9, 13] было показано, что изменение химической природы поверхности силика-гелей и других кремнеземов путем замены поверхностных гидроксильных групп на атомы фтора или органические радикалы приводит к резкому изменению их адсорбционных, гидрофильных и других свойств. Замена гидроксильных групп кремнезема другими радикалами приводит к гидрофобизации поверхности, к снижению его адсорбционной способности не только к веществам, адсорбция которых связана донорно-акцепторному взаимодействию, но и к веществам, адсорбирующимся в результате проявления аддитивных дисперсионных сил. Известно, что природа поверхности наполнителя значительно влияет также на усиливающее действие полимеров [10—12]. Вероятно, оптимальное усиление будет наблюдаться при наличии на поверхности наполнителя радикалов с ненасыщенными связями. Представляло поэтому интерес изучить свойства кремнеземов, гидроксильные группы которых замещены на органические радикалы с двойными связями. Можно было рассчитывать, что такие олефинозамещенные кремнеземы будут активными наполнителями полимеров. При введении такого наполнителя в среду мономера при его полимеризации, кремнезем может оказаться химически связанным с молекулами полимера, в результате чего произойдет изменение его механических свойств.

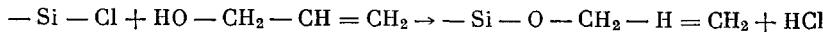
В настоящей работе представлены результаты синтеза модифицированных кремнеземов с ненасыщенными связями в органическом радикале, результаты изучения их адсорбционных свойств и данные об изменении термомеханических свойств полиметилметакрилата при введении олефинозамещенного кремнезема в метилметакрилат при его полимеризации.

Для исследования мы использовали крупнопористый силикагель, силипур (мелкодисперсный кремнезем) и белую сажу. Модификаирование их поверхности проводили несколькими способами:

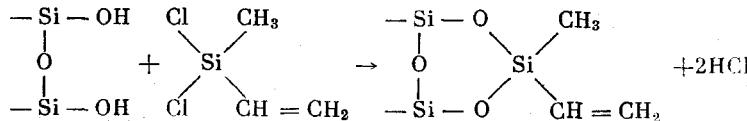
1. Аллильный радикал вводили путем магнийорганического синтеза на предварительно хлорированную поверхность кремнезема по схеме:



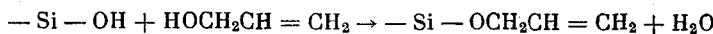
2. Хлорированный силикагель обрабатывали аллиловым спиртом в автоклаве при 200° в течение двух часов:



3. Кремнезем выдерживали в парах метилвинилдихлорсилана и затем нагревали образец при 200° в вакууме для удаления непрореагировавшего хлорсилана:



4. Кремнезем этерифицировали спиртом в металлическом автоклаве при 200° в течение двух часов; непрореагировавший спирт удаляли в вакууме при 200°:



Варьируя условия обработки, в разные образцы было введено различное количество радикалов на 1 г кремнезема. В таблице даны условия модификации и результаты анализа олефинозамещенных кремнеземов. Количество органического вещества, находящегося на поверхности модифицированного кремнезема на образцах 1—7, определяли бромированием двойных связей органического радикала и выражали «йодным числом».

Содержание радикалов в модифицированных силикагелях

Образец, №	Природа органического радикала	Метод модификации	Количество радикалов, ммол/г силикагеля	Йодное число
1	Аллильный	Магнийорганический синтез	0,25	3,18
2	То же	То же	0,65	8,80
3	» »	» »	0,75	9,53
4	» »	Обработка спиртом хлорированного силикагеля	1,03	13,25
5	» »	То же	135	14,0
6	» »	» »	1,57	19,6
7	» »	Этерификация	1,71	21,8
8	Метилвинильный	Обработка кремнийорганическими соединениями	0,78	—
9	То же	То же	1,23	—
10	» »	» »	2,23	—

В образцах 8—10 количество хемосорбированного метилвинилдихлорисиана определяли по привесу модифицированных образцов после прогрева и вакуумирования.

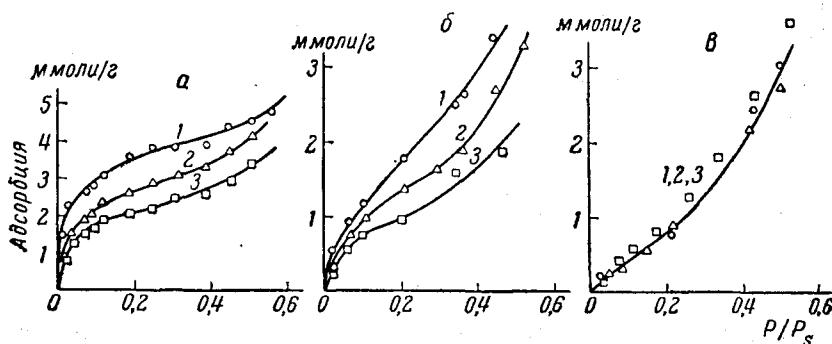


Рис. 1. Изотермы сорбции паров метанола (а), бензола (б) и гептана (в).

1 — на исходном образце; 2 — на образце 4, содержащем 1,03 ммол/г аллильного радикала; 3 — на образце 7, содержащем 1,71 ммол/г аллильного радикала

Как видно из таблицы, нами были синтезированы силикагели с содержанием органических радикалов от 0,25 до 2,23 ммол/г. На некоторых из полученных образцов были сняты изотермы сорбции по парам метанола, бензола и гептана в вакуумной установке с пружинными вакуум-

ными весами. На рис. 1 представлены начальные участки изотерм сорбции паров метанола (*a*), бензола (*б*) и гептана (*в*) на исходном силикагеле (1), образцах 4 и 7, модифицированных аллильным радикалом в количестве 1,03 ммолия/г (2) и в количестве 1,71 ммолия/г (3), а на рис. 2 — изотермы сорбции тех же веществ на исходном силикагеле (1) и силикагелях 8 и 10, модифицированных метилвинилсилильными радикалами в количестве 0,78 ммолия/г (2) и 2,23 ммолия/г (3).

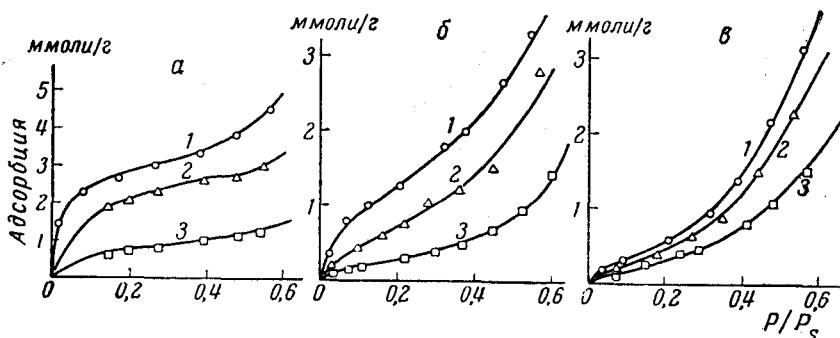


Рис. 2. Изотермы сорбции паров метанола (*a*), бензола (*б*) и гептана (*в*)
1 — на исходном образце; 2 — на образце, содержащем 0,78 ммолия/г метильного
радикала; 3 — на образце 10, содержащем 2,23 ммолия/г метилвинильного радикала

Как видно из рисунков, увеличение степени замещения OH-групп силикагелей органическими радикалами с ненасыщенными связями приводит к уменьшению адсорбционной способности модифицированных силикагелей по всем изученным парообразным веществам. Падение адсорбции наблюдается большее по отношению к веществам, адсорбирующимся по акцепторно-донорному механизму, и значительно меньшее — для неполярных веществ, для которых характерно только дисперсионное взаимодействие. При малых степенях замещений OH-групп аллильными радикалами изотермы адсорбции по гептану на исходных и модифицированных силикагелях близки друг к другу. Изложенные результаты находятся в соответствии с данными, полученными ранее [1—3, 13]. Падение адсорбции полярных веществ на модифицированных силикагелях является результатом уменьшения числа OH-групп на поверхности силикагеля, являющихся активными адсорбционными центрами для этих веществ. Понижение же величины адсорбции неполярных веществ связано с изменением констант дисперсионного взаимодействия и ван-дер-ваальсовых радиусов поверхностных групп [4].

Органозамещенные кремнеземы были нами применены в качестве наполнителей полиметилметакрилата. В заранее перегнанный метилметакрилат добавляли 0,1 вес.% перекиси бензоила и заданное количество кремнезема. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах при 60° в течение 20 час. при тщательном перемешивании. Были получены образцы полиметилметакрилата без наполнителя (образец 1) и полиметилметакрилата с наполнителями: 2,5% исходного немодифицированного кремнезема (образец 2); 2,5% кремнезема, модифицированного пропиоловым спиртом (образец 3); 2,5, 5,0 и 7,5% кремнезема, модифицированного аллиловым спиртом (образцы 4, 5 и 6, соответственно). При растворении полученных полимеров в кипящем дихлорэтане образцы 1, 2 и 3 растворялись за 7 час., в то время как образцы 4, 5 и 6 не растворялись за 50 час. кипячения, а только набухали. По всей вероятности, при добавлении к метилметакрилату кремнеземов, модифицированных органическими радикалами с двойными связями, получается спицкий полиметилметакрилат за счет раскрытия двойных связей аллильного кремнезема в процессе полимеризации [14].

Синтезированные образцы наполненных полимеров были подвергнуты термомеханическим испытаниям на динамометрических весах Каргина с периодически действующей нагрузкой [15].

На рис. 3 представлены термомеханические кривые для шести полученных образцов полимера. Из рисунка видно, что температура стеклования полиметилметакрилата без наполнителя, полиметилметакрилата

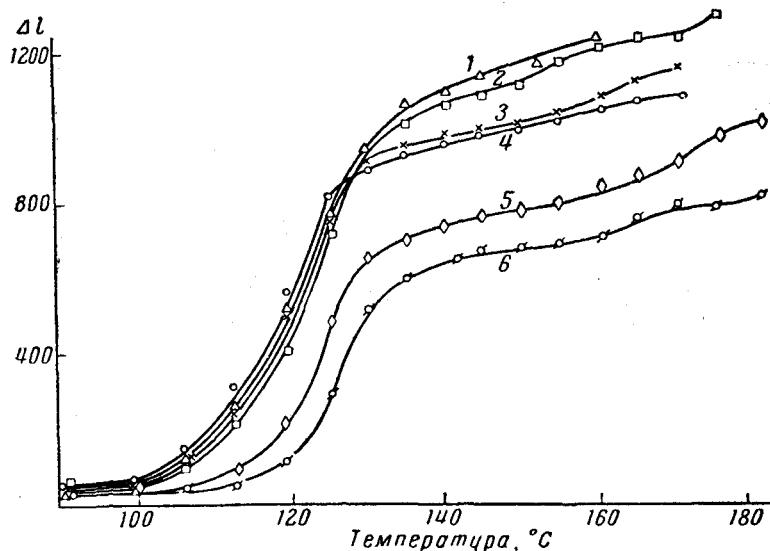


Рис. 3. Термомеханические свойства полимеров

1 — полиметилметакрилат (ПММК) без наполнителя; 2 — ПММК + 2,5% исходного кремнезема; 3 — ПММК + 2,5% пропильного кремнезема; 4 — ПММК + 2,5% аллильного кремнезема; 5 — ПММК + 5% аллильного кремнезема; 6 — ПММК + 7,5% аллильного кремнезема

с исходным немодифицированным кремнеземом и кремнеземом, модифицированным пропиловым спиртом, одинакова. Температура стеклования наполненных полимеров с аллильным кремнеземом (образцы 5 и 6) повысилась на 12 и 19° соответственно. Кроме того, изменилась величина модуля упругости для этих образцов в области высокоэластической деформации, о чем можно судить по снижению горизонтального участка термомеханической кривой. Вероятно, в результате спшивания макромолекул полиметилметакрилата олефинозамещенным кремнеземом полимер становится более жестким.

Таким образом, применение олефинозамещенных кремнеземов в качестве активных наполнителей приводит к получению полимеров с измененными термомеханическими свойствами. По-видимому, изменения природу олефина, которым модифицируется кремнезем, содержание олефина на поверхности, методы полимеризации полимеров с олефинокремнеземами, количества олефинозамещенного кремнезема в полимере, можно будет улучшить физико-химические свойства полимеров и уменьшить их стоимость.

Выводы

1. Синтезированы кремнеземы, гидроксильные группы которых замещены органическими радикалами с ненасыщенными связями.
2. Изучены адсорбционные свойства олефинозамещенных кремнеземов по парам метилового спирта, бензола и гептана. Установлено, что по мере увеличения степени замещения гидроксильных групп кремнезема органическими радикалами величины адсорбции изученных паров уменьшаются.

3. Введение высокодисперсного олефинозамещенного кремнезема в метилметакрилат при его полимеризации приводит к получению полимера с видоизмененными термомеханическими свойствами.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
20 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Л. Г. Свинцова, Докл. АН СССР, 108, 871, 1956.
2. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Л. Г. Свинцова, Сб. 2. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1958, стр. 128.
3. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, А. И. Казанцева, Сб. Природные минеральные сорбенты, Изд. АН УССР, 1960, стр. 52.
4. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Е. Д. Заверина, И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 588.
5. А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 106, 1046, 1956.
6. С. П. Жданов, Докл. АН СССР, 68, 99, 1949.
7. К. Д. Щербакова, К. И. Словецкая, Докл. АН СССР, 111, 885, 1956.
8. А. П. Баллод, А. В. Топчиев, Сб. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, изд. МГУ, 1957, стр. 146.
9. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, Е. А. Сысоев, Докл. АН СССР, 108, 103, 1956.
10. F. Endter, H. Westeining, Angew. Chem., 69, 219, 1957.
11. M. C. Brooks, F. W. Boggs, R. H. Evart, Indian Rubber Bull., 1958, N 118, 15.
12. И. А. Усков, Высокомолек. соед., 2, 200, 1960.
13. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 124, 617, 1959.
14. А. Д. Яковлев, Диссертация, Ленинградский технологический ин-т им. Ленсовета, 1953 г.
15. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

OLEFIN — SUBSTITUTED SILICAS AS ACTIVE FILLERS OF POLYMERS

I. E. Neimark, A. A. Chuiko, I. B. Slinyakova

Summary

Silicas have been synthesized of which the OH groups have been substituted for organic radicals with double bonds. The methanol, benzene and heptane sorption isotherms of the olefin-substituted silica specimens have been determined. It has been shown that the sorption of the vapors decreases with increasing substitution of the OH group by the organic radicals. The organosubstituted silicas were used as fillers of polymethylmethacrylate. It has been found that incorporation of highly disperse olefin-substituted silica in methylmethacrylate during polymerization yields polymers with modified thermomechanical properties.