

УДК 66.095.26+678.744+678.746

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

*И. А. Усков, Л. И. Тертых, В. П. Соломко,
Ю. Н. Полищук*

Усиление полимеров активными наполнителями происходит при достаточно сильном взаимодействии между твердой поверхностью и полимером — связующим [1—3]. В этом отношении представляет интерес осуществление химической прививки полимера к твердым окислам из паров мономера при действии ионизирующего излучения [4]. Более перспективна реализация такой прививки при радиационной полимеризации жидкого мономера в присутствии наполнителя.

В настоящей работе исследован процесс полимеризации стирола и метилметакрилата под влиянием γ -излучения, находящихся в контакте с наполнителями, не инициирующими полимеризацию в обычных условиях.

Растертый крупнопористый силикагель марки ЙСК рассеивали и отбирали фракцию 70—120 μ ; глуховецкий каолин отмучивали, и использовали фракцию 5—7 μ ; хризотиловый асбест Бажановского месторождения резали на пластинки толщиной 3 мм перпендикулярно расположению волокон и расpusчивали вручную; безщелочной стекловолокно диаметром 10 μ нарезали длиной 3 мм и удаляли замасливатель. Удельную поверхность наполнителей определяли хроматографически [5], она составляла соответственно 140, 8, 12 и 0,1 m^2/g .

Высушенные при 150° наполнители заливали стиролом или метилметакрилатом, очищенными от следов кислорода и влаги, в таком количестве, чтобы жидкость полностью покрывала твердую фазу. Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах, в которых смесь подвергали многократным циклам замораживания — оттаивание в вакууме; после заполнения чистым азотом ампулы отпаивали от гребенки.

Ампулы с испытуемыми системами подвергали действию γ -излучения от источника Co^{60} активностью 1600 э-зкв Ra при мощности облучения 100 (пояс I) или 50 рад/сек (пояс II): стирольные композиции в течение 24, метилметакрилатные — 2 час. при комнатной температуре (кроме особо оговоренных случаев).

Количество образующегося гомополимера определяли по показателю преломления, количество привитого полимера — по потерям при прокаливании сухих остатков из систем, подвергнутых 100-часовой экстракции в аппарате Сокслета. Молекулярный вес гомополимеров определяли вискозиметрически.

Присутствие наполнителей повышает скорость радиационной полимеризации обоих мономеров, причем молекулярный вес образующегося гомополимера также возрастает (табл. 1).

Увеличение скорости радиационной полимеризации в присутствии твердых добавок наблюдали и ранее [6—8], а в [9] даже указывается, что в отсутствие твердой поверхности такая полимеризация вообще не может иметь места. Однако, за исключением [10], роль твердой поверхности в подобных процессах исследовалась при низких температурах, когда полимеризация протекает по ионному механизму. Приведенные данные показывают, что твердые добавки являются активными также в условиях радикальной радиационной полимеризации.

Наиболее активен силикагель, особенно по отношению к стиролу: выход полистирола в обоих поясах повышается в 2,5 раза, каолин повышает его всего в 1,5 раза, а добавки асбеста и стекловолокна практически не оказывают влияния. В меньшей степени наполнитель влияет на скорость полимеризации метилметакрилата: силикагель повышает ее всего на 10—15 %, другие наполнители не изменяют выхода полимера.

Таблица 1

Влияние наполнителей на выход гомополимера и его молекулярный вес

Наполнитель	Пояс	Полистирол		Полиметилметакрилат, выход, %
		выход, %	мол. вес, тысячи	
Силикагель	I	29	25	24
	II	17	26	19
Каолин	II	10	42	15
Асбест	I	10	22	—
	II	6,5	26	14
Стекловолокно	II	7	41	12
Без наполнителя	I	12	13	21
	II	7	15	14

Увеличение скорости радиационной полимеризации при введении наполнителей, очевидно, является следствием того, что радиолиз молекул мономера в адсорбированном состоянии энергетически более выгоден, чем в объеме [11—13]. Повышенная активность силикагеля обусловлена чрезвычайной развитостью его поверхности. В то же время величина удельной поверхности не является единственным фактором, влияющим на ход процесса: каолин, несмотря на меньшую удельную поверхность по сравнению с асбестом, оказывает большее влияние на полимеризацию. Это может быть связано с относительно менее прочной и совершенной кристаллической структурой каолинита и большей уязвимостью поверхностного слоя его частиц.

Активные радикалы, возникающие при радиолизе, более стабильны вблизи твердой поверхности [14], что также способствует увеличению выхода полимера в присутствии минеральных добавок. Стабильность адсорбированных радикалов, по-видимому, заметнее повышается в случае наполнителей с малоразвитой поверхностью, что объясняет увеличение молекулярного веса, которое особенно значительно в присутствии стекловолокна и каолина.

Для радикальной полимеризации, в отличие от ионной, характерно увеличение скорости при повышении температуры. С целью подтверждения радикального механизма полимеризации часть опытов была проведена при более высокой температуре (табл. 2).

Повышение температуры влечет за собой не только общее увеличение выхода полимера, но и повышение относительной активности наполнителя. Если силикагель при комнатной температуре повышает выход на 35 %, то при 70° — на 55; еще заметнее на выходе отражаются добавки асбеста: при

Таблица 2
Влияние температуры на выход полиметилметакрилата при радиационной полимеризации метилметакрилата в присутствии наполнителей (II пояс)

Наполнитель	Выход гомополимера, %	
	20°	70°
Силикагель	19	64
Асбест	14	54
Без наполнителя	14	41

комнатной температуре его влияние вообще не сказывается, а при более высокой он повышает выход на 30 %. Эти результаты согласуются с предположением о радикальном механизме радиационной полимеризации при нормальных условиях, без глубокого охлаждения.

Образующийся при облучении полимер не полностью экстрагируется растворителями, что указывает на прочное связывание его поверхностью наполнителей (табл. 3).

Таблица 3

Радиационная прививка полимеров к поверхности наполнителей,
мг/г*

Наполнитель	Пояс облучения	Полистирол		Полиметилметакрилат	
		бензоль	ацетон	диметилформамид	
Силикагель	I	13 (0,9)	140	—	—
То же	II	3 (0,2)	260	50 (3,0)	—
Каолин	II	11 (12,5)	10	—	—
Асбест	II	4 (3,0)	12	9 (6,2)	—
Стекловолокно	II	4 (360)	6	4 (330)	—

* В скобках — средняя толщина слоя привитого полимера, Å.

Полистирол прививается к поверхности наполнителей силами химической связи, так как гомополимер полностью экстрагируется бензолом [15]. Полиметилметакрилат в значительных количествах адсорбируется с образованием водородных связей, которые весьма прочны и не разрушаются даже ацетоном, а также образует химически привитый полимер, не экстрагируемый диметилформамидом, который растворяет весь гомополимер [16]. Прививка полиметилметакрилата в десятки раз превышает прививку полистирола к силикагелю и в два раза — к асбесту и происходит в равных количествах на стекловолокне. Более сильное связывание полиметилметакрилатных цепей по сравнению с полистирольными вызвано, по-видимому, тем, что ароматические кольца последнего, обладающие особо стабильной структурой, могут быстро рассеивать энергию без ее длительной локализации на отдельных связях [17].

Полученные результаты дают представление об относительной активности твердых поверхностей в процессе образования привитого полимера. В табл. 3 приведена средняя толщина слоя привитого полимера, которая для силикагеля составляет ангстремы, а для стекловолокна — несколько сот ангстрем. Химическая прививка, по-видимому, связана с возникновением на твердой поверхности короткоживущих дефектов, сопровождающихся радикализацией этой поверхности [18]. Поверхностные радикалы инициируют полимеризацию, причем в том случае, когда возникающая с атомом углерода связь достаточно прочна, образуется привитый полимер, когда она слаба — макрорадикал или макромолекула отрывается от поверхности и образуется гомополимер. Если полимер способен связываться твердой поверхностью силами водородной связи, то его повышенная концентрация вблизи поверхности способствует прочной адсорбции, поэтому при отмытке полиметилметакрилата ацетоном получаются завышенные, по сравнению с ранее найденными, величины [16].

Радикалы твердой поверхности одновременно являются и центрами отрыва цепей, поэтому в случае их большой концентрации молекулярный вес (см. табл. 4) и количества образующегося привитого полимера, относенные к единице поверхности (табл. 3), меньше в случае пористых наполнителей с большой удельной поверхностью (силикагель) и больше с наполнителями, имеющими малоразвитую и гладкую поверхность (стекловолокно).

Изменение мощности облучения по-разному влияет на прививаемость полистирола и полиметилметакрилата: при переходе от I к II поясу прививка полистирола снизилась в 4 раза, а прививка полиметилметакрилата в 2 раза увеличилась. Это объясняется различным отношением полимеров к облучению: полиметилметакрилат деструктируется, а полистирол при таких дозах ионизирующего излучения спшивается, но не подвергается заметной деструкции [12].

Таблица 4

Прививка полистирола на силикагель, модифицированный полиметилметакрилатом

Количество полиметилметакрилата, мг/г	Прививка полистирола, мг/г
140 (I пояс, ацетон)	18 (II пояс, бензол)
260 (II пояс, ацетон)	12 » »
370 (II пояс, 70°, ацетон)	3 » »
50 (II пояс, диметилформамид)	48 » »

Повышение температуры приводит к увеличению количества привитого (по ацетону) полиметилметакрилата: при 70° во II пояссе образуется 370 мг/г такого полимера. Это еще раз подтверждает радикальный характер радиационной полимеризации.

Поскольку полистирол прививается к твердой поверхности в меньших количествах, чем полиметилметакрилат, представляет интерес попытка привить полистирол к поверхности, предварительно модифицированной полиметилметакрилатом (табл. 4).

Полистирол прививается больше всего на силикагеле, содержащем только химически привитый полиметилметакрилат. По мере увеличения содержания адсорбированного полиметилметакрилата (привитого по ацетону) прививка полистирола уменьшается и на образце, модифицированном очень большим количеством полиметилметакрилата, не превышает значений, найденных для исходного наполнителя. Это можно объяснить деструкцией полиметилметакрилата, в результате которой становится возможным экстрагирование образовавшегося сополимера полистирола и полиметилметакрилата.

Выводы

1. Исследовано влияние минеральных наполнителей на процесс радиационной полимеризации винильных мономеров из жидкой фазы. Минеральные наполнители, не являющиеся в обычных условиях инициаторами полимеризации, повышают скорость процесса при действии ионизирующего излучения и молекулярный вес гомополимера.

2. При облучении мономеров в присутствии минеральных наполнителей на поверхности последних образуется привитый полимер, прочно удерживаемый силами химической связи.

3. Осуществлена двухслойная прививка полистирола к поверхности минерального наполнителя, к которой предварительно привит полиметилметакрилат. Количество привитого полистирола повышается в тем большей степени, чем меньше привито полиметилметакрилата, что объяснено происходящей при повторном облучении деструкцией полимера-матрицы.

4. При повышении температуры выход гомополимера и прививка полимера увеличиваются, что указывает на радикальный характер процесса.

ЛИТЕРАТУРА

4. И. А. Усков, Высокомолек. соед., 2, 200, 1960.
2. И. Е. Неймарк, А. А. Чуйко, И. Б. Слинякова, Высокомолек. соед., 3, 711, 1964.
3. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, В. И. Суровцев, В. П. Соломко, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 31.
4. Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафиков, Л. И. Плотников, П. Я. Глазунов, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1962, стр. 497.
5. М. Я. Рубаник, Я. Б. Гороховатский, Неполное катализитическое окисление олефинов, Изд. Техника, Киев, 1964.
6. A. Worrall, S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 34, 229, 1959.
7. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 153, 1378, 1963.
8. A. Charlesby, S. H. Pinner, R. Worrall, Proc. Roy. Soc., A259, 386, 1960.
9. E. Collinson, F. S. Dainton, M. A. Gillis, J. Phys. Chem., 63, 909, 1959.
10. Ю. Н. Полящук, Т. П. Корниенко, М. В. Поляков, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд. Наука, 1964, стр. 156.
11. M. Magat, Makromolek. Chem., 2, 459, 1959.
12. А. Чарлсби, Ядерные излучения и полимеры, Изд. иностр. лит., 1962.
13. Радиолиз углеводородов (Ред. А. В. Топчиев, Л. С. Полак), Изд. АН СССР, М., 1962.
14. В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, В. В. Воеводский, Тр. II Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 656.
15. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, В. П. Соломко, В. И. Суровцев, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 94.
16. Ю. Г. Тарасенко, И. А. Усков, В. П. Соломко, Укр. химич. ж., 30, 86, 1964.
17. А. Свolloу, Радиационная химия органических соединений, Изд. иностр. лит., 1963.
18. В. Б. Казанский, В. Б. Парийский, Кинетика и катализ, 1, 539, 1960.

RADIATION INDUCED METHYLMETHACRYLATE AND STURENENE POLYMERIZATION IN PRESENCE OF MINERAL FILLERS

I. A. Uskov, L. I. Tertykh, V. P. Solomko, Yu. N. Polyshchuk

Summary

The effect of mineral fillers in liquid phase polymerization of vinyl monomers and radiation induced grafting of the polymers to solid surface were studied at 20 and 70°C. In presence of fillers the homopolymers yield and molecular weight increase. At irradiation it occurs grafting of polymers to the solid surface and the more active there are found to be the less porous fillers and with low specific surface. The increase of the temperature is accompanied with higher polymer yield and its better grafting, which points out to the radical mechanism of the process. Additional irradiation of the fillers with grafted polymethylmethacrylate in styrene medium results in twolayer grafting which can proceed to the higher extent than the monolayer one. The less amount of grafted polymethyl methacrylate is on the filler the higher yield of grafted polystyrene is achieved. That is explained with polymethylmethacrylate instability at γ -irradiation.