

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Holysz, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 4432, 1953.
2. W. J. Bengough, H. M. Sharpe, Makromolek. Chem., **39**, 21, 1960.
3. H. Luthegau, Compt. rend., **C262**, 400, 1966.
4. C. Sadron, J. Parrot, J. P. Roth, Compt. rend., **250**, 2206, 1960.
5. J. P. Roth, P. Rempp, J. Parrot, Compt. rend., **255**, 2970, 1962.
6. Ивами Иоко, Искава Хисаси, Миноура Юдзи, J. Chem. Soc. Japan, **72**, 2467, 1969.
7. Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер, В. Д. Фихман, Высокомолек. соед., **A14**, 90, 1972.
8. A. Parker, Quart. Rev., **16**, 163, 1962.
9. В. Д. Фихман, Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшвер, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., **A14**, 2376, 1972.

УДК 541.64 : 542.952

## О ХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА МИНЕРАЛЬНЫХ СУБСТРАТАХ

*В. Н. Петрик, Л. Л. Кузнецова, Р. М. Лившиц*

Модификация минеральных соединений полимерами приобретает все большее значение в химии и технологии полимеров. Модифицированные минеральные соединения могут быть широко использованы для повышения прочности наполненных полимерных материалов, повышения устойчивости лакокрасочных систем к седиментации, а также в некоторых других областях. Для этой цели используют радиационный и механохимический методы инициирования полимеризации на поверхности минеральных соединений [1–3]. В литературе имеются указания на возможность применения также вещественных инициаторов для модификации  $TiO_2$  и кремнезема, каолина и бентонита [4, 5].

Цель настоящей работы — выяснение возможности модификации самых различных минеральных соединений путем инициированной вещественными инициаторами полимеризации предварительно сорбированных на них мономеров различной природы.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных были взяты следующие соединения:  $Al_2O_3$ , второй степени для хроматографии;  $Al_2O_3$ ,  $\gamma$ -форма;  $TiO_2$ , немодифицированный, марки Р-1;  $ZnO$ , немодифицированный;  $CaCO_3$ , марки ч.д.а.;  $Al$ , марки х.ч. В качестве мономеров использовали свежеочищенные по стандартным методикам акрилонитрил (АН), т. кип.  $78,5^\circ$ , акриловую кислоту (АК),  $n_D^{25} 1,4224$ ; метилметакрилат (ММА), т. кип.  $101^\circ$ ; метакриловую кислоту (МАК),  $n_D^{25} 1,4314$ ; винилацетат (ВА), т. кип.  $73^\circ$ . Инициаторами служили персульфат аммония (ПС), марки х.ч. и перекись бензоила (ПБ), марки ч.д.а.

Полимеризацию проводили следующим образом: минеральный субстрат, обработанный раствором инициатора и высушенный растворителем в вакууме до постоянного веса, помещали в стеклянные колонки длиной 150 и диаметром 10 мм, пропускали через них мономер и продували инертным газом. В контрольных опытах показано, что взаимодействие мономеров с минеральными соединениями не имеет места. (Вес минерального субстрата, не содержащего инициатор, после обработки АК и МАК и последующей пятикратной отмычки водой и сушкой не изменился.) Затем реакционную систему нагревали при необходимой температуре; образовавшийся продукт отмывали от мономера и экстрагировали гомополимер соответствующими растворителями: ПАН — ДМФА, МАК и ПАК — водой, ПММА и ПВА — ацетоном. Экстракцию проводили до отсутствия изменения веса образца. Содержание ПАН определяли по количеству азота, который в свою очередь определяли методом Кельдаля, содержание ПМАК и ПАК — титрованием 0,1 н. раствором щелочи (расход щелочи на взаимодействие с минеральными соединениями не имел места), а ПММА и ПВА — весовым методом.

## Результаты и их обсуждение

При проведении химически инициированной полимеризации мономеров на поверхности минеральных соединений может происходить либо образование полимера, более или менее равномерно «отложенного» на поверхности субстрата, или химически связанных с субстратом высокомолекулярного соединения. В последнем случае, очевидно, инициатор целесообразно выбирать таким образом, чтобы он и радикалы, образующиеся при его разложении, не растворялись в реакционной среде. При этом вероятность взаимодействия радикалов, образовавшихся при термическом разложении инициатора, с субстратом резко возрастает, что должно привести к увеличению количества химически связанных с субстратом полимера.

**Влияние природы мономера, минерального соединения и инициатора на выход привитого полимера**

Опыт, №	Минеральные соединения	Удельная поверхность минерально-го соединения	Инициатор	Полимер	Количество образовавшегося полимера		Эффективность прививки, %
					% от веса субстрата	Количество полимера после экстракции	
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,8	ПСА	ПАН	20,0	13,0	69,0
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,8	ПБ	»	0	0	0
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,8	ПСА	ПАК	55,4	53,6	97,0
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,8	ПБ	»	10,72	8,0	73,0
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,8	ПСА	ПМАК	29,95	26,4	87,6
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119	»	ПАН	26,3	17,9	72,2
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	145	»	»	43,4	38,4	88,5
8	CACO <sub>3</sub>	0,12	»	ПМАК	15,6	15,1	97,0
9	CACO <sub>3</sub>	0,12	»	ПАК	33,6	33,5	99,0
10	TiO <sub>2</sub>	3,5	»	ПАН	22,8	3,5	15,4
11	TiO <sub>2</sub>	3,5	»	ПММА	12,4	0,95	8,8
12	ZnO	2,4	»	»	9,6	0,8	8,1
13	Al	0,12	»	ПАК	8,3	3,7	44,2
14	Al	0,12	ПБ	ПММА	27,0	2,71	10,0
15	Al	0,12	»	ПВА	12,8	2,88	22,3

В таблице приведены данные, характеризующие влияние природы мономера, инициатора и минерального соединения на эффективность прививки. Как видно из приведенных данных, во всех случаях образуется большее или меньшее количество химически связанных с субстратом полимера. Эффективность прививки в значительной степени зависит от природы субстрата, его удельной поверхности, природы полимера — модификатора и инициатора полимеризации. При применении инициатора, растворимого в мономерах (ПБ), как и следовало ожидать, эффективность прививки ниже во всех опытах (ср. опыты 1 и 2, 3 и 4, 14 и 15). При прочих равных условиях эффективность прививки выше для полимеров, не растворимых в собственных мономерах (ср. опыты 1, 3, 5, 10, 11, 12). Это, вероятно, связано с тем, что при применении MMA (опыты 11, 12, 14), растворяющего собственный полимер, возможность передачи цепи через мономер выше. Из результатов опытов 1, 6, 7 видно, что эффективность прививки сильно зависит не только от природы субстрата, но и от его удельной поверхности. Это, по-видимому, связано с тем, что с увеличением поверхности минерального соединения увеличивается количество адсорбирующегося мономера.

Образование химической связи полимера с субстратом подтверждается данными ИК-спектроскопии образцов, подвергнутых экстракции от гомополимера. В ИК-спектрах этих продуктов наряду с полосами поглощения,

характерными для минеральных соединений, присутствуют и полосы поглощения полимеров — модификаторов.

В принятых условиях полимеризации удается получать продукты с различным, в ряде случаев довольно высоким, содержанием привитого к минеральному соединению полимера (рис. 1), причем выход полимера в значительной степени зависит от природы мономера и минерального соединения.

Как видно из рис. 2, при определенных концентрациях инициатора наблюдается нестандартная зависимость конверсии от содержания ПСА. Для некоторых систем конверсия не зависит от количества инициатора, для других наблюдается

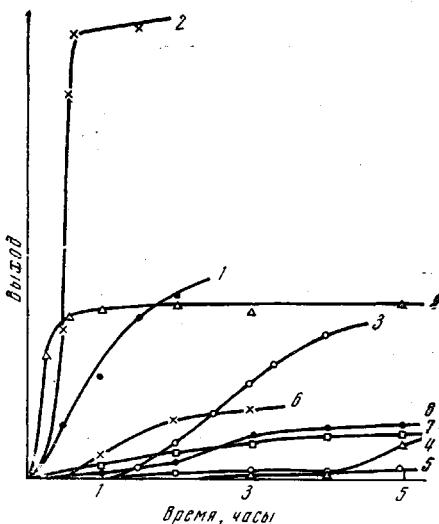


Рис. 1

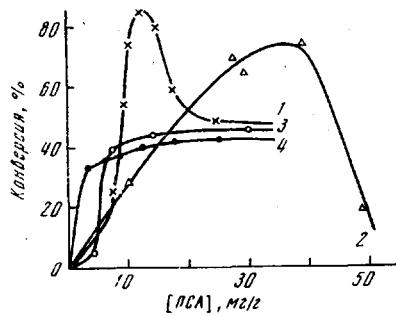


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода привитого полимера от продолжительности реакции для систем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ПМАК (1);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ПАК (2);  $\text{CaCO}_3$  — ПМАК (3);  $\text{ZnO}$  — ПММА (4);  $\text{TiO}_2$  — ПММА (5);  $\text{Al}$  — ПАК (6);  $\text{Al}$  — ПВА (7);  $\text{Al}$  — ПММА (8);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ПАН (9) при  $60^\circ$  (для системы  $\text{Al}$  — ПАК —  $70^\circ$ )  
[ПСА] = 28 (1), 6 (2), 47 (3), 25 (4), 18 (5), 14,2 (6) и 8,72 мг/г (9); [ПВ] = 2% от веса мономера (7, 8)

Рис. 2. Зависимость конверсии мономера от концентрации инициатора для систем  $\text{TiO}_2$  — ПАН (1);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ПМАК (2);  $\text{CaCO}_3$  — ПМАК (3),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — ПАН (4) при  $60^\circ$  (1, 2, 4) и  $70^\circ$  (3) и продолжительности реакции 2,5 (1), 4 (2) и 5 час. (3, 4)

экстремальная зависимость. Подобная зависимость встречалась и ранее при привитой полимеризации в гетерогенной среде [6] и объясняется тем, что инициатор участвует не только в стадии инициирования, но и в обрыве цепи. Причем обрыв протекает не только на растущих макрорадикалах, но и на первичных.

Привитая полимеризация мономеров на минеральных подложках, вероятно, протекает по механизму переноса цепи от радикалов инициатора, подробно рассмотренному в [6].

Институт химии нефти  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
24 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

- Б. Л. Щетлин, С. Ф. Рафиков, Л. И. Плотникова, П. Я. Глазунов, Тр. II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 497.
- Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.
- R. K. Illeg, Pat. США 2876133, 1967.
- H. Dekking, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1641, 1965.
- В. А. Карагин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
- Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969.