

**О ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ПАРОФАЗНОЙ ПРИВИТОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА АЭРОСИЛЕ С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ  
ПОКРЫТИЕМ**

*Л. А. Негиевич, А. А. Качан*

Широкое применение аэросилов как наполнителей полимеров ставит задачи повышения их эффективности, одной из предпосылок которой является близость свойств поверхности кремнеземов и полимеров. Можно ожидать, что наибольшая степень совместимости двух фаз будет наблюдаться при модифицировании наполнителя полимерными материалами. В этой связи важное значение приобретают вопросы прививки макромолекул к поверхности твердого тела. Осуществление этих процессов на аэросилах с фосфорсодержащим покрытием может также придать наполненным системам повышенную прочность, термо- и светостойкость, характерные для полимеров на основе кремнийфосфорорганических соединений [1].

Как известно из литературных данных, на поверхности окислов радиационно-химически [2], термически [3] или фотохимически [4] можно продуцировать соответствующие радикалы, инициирующие привитую полимеризацию. Специфическое действие УФ-света часто исключает полимеризацию в паровой фазе и деструкцию привитого слоя, что является достоинством фотохимического метода.

Цель настоящей работы — осуществление фотохимической парофазной привитой полимеризации на аэросиле с фосфорсодержащим покрытием, а также исследование некоторых особенностей процесса.

Использовали аэросил марки А-175, прокаленный для удаления с его поверхности воды и других сорбированных соединений на воздухе при  $650^{\circ}$  и в вакууме  $10^{-3}$  тор при  $420^{\circ}$ . С целью получения фосфорсодержащего покрытия дегидратированный аэросил обрабатывали в течение 1 часа при  $300^{\circ}$  парами  $\text{PCl}_3$ . В качестве мономера выбрали акрилонитрил, обладающий достаточно высокой упругостью пара при комнатной температуре и неполимеризующийся в паровой фазе при УФ-облучении. Модифицирующие продукты предварительно очищали перегонкой (т. кип.  $\text{PCl}_3$   $75^{\circ}$ , т. кип.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$   $78^{\circ}$ ) и деаэрировали в вакууме. Привитую полимеризацию акрилонитрила на аэросиле осуществляли при действии нефильтрованного света ламп ПРК-2, помещенных на расстоянии 10 см от образцов. Их ИК-излучение поглощалось дистиллированной водой. Основными аналитическими методами явились ИК-спектроскопия и гравиметрия. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, гравиметрические измерения проводили в условиях терmostатирования на весах Мак-Бена, регистрируя изменение веса образцов катетометром КМ-6.

ИК-спектроскопическое исследование показало, что после прокаливания аэросила на воздухе и в вакууме в изученной нами области (рис. 1, спектр 1) остаются полосы  $1640$  и  $3750 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные соответственно скелетным поглощением адсорбента и валентными колебаниями свободных гидроксилов поверхности. Взаимодействие подготовленного таким образом кремнезема с парами  $\text{PCl}_3$  при  $300^{\circ}$  приводит к исчезновению поглощения при  $3750 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 2), которое не регенерируется при откачивании, что свидетельствует о химической реакции ОН-групп аэросила с  $\text{PCl}_3$ . Качественная реакция на фосфор [5] подтвердила его наличие в модифицированных образцах. Согласно литературным данным [6], степень гидратации кремнезема определяет количество гидроксильных групп, вступающих в реакцию с одной молекулой  $\text{PCl}_3$ . Прокаливание аэросила в режиме, принятом в настоящей работе, обуславливает наличие на его поверхности 2,2 свободных гидроксила на  $100 \text{ \AA}^2$  [7]. Учитывая стереохимию молекулы  $\text{PCl}_3$ , можно полагать, что в данном случае в основном происходит ее взаимодействие с одной ОН-группой адсорбента.

При контакте фосфорсодержащей поверхности кремнезема с парами акрилонитрила происходит их физическая сорбция, величина которой по гравиметрическим данным составляет  $\sim 3$  вес.%. Методом ИК-спектроскопии физически сорбированный акрилонитрил не обнаруживается. Это может быть связано с его десорбцией при нагревании образцов ИК-радиацией во время записи спектров. УФ-облучение аэросила с физически сорбированным акрилонитрилом в атмосфере его паров вызывает изменения, не исчезающие при вакуумировании. В ИК-спектре (рис. 1, спектр 3)

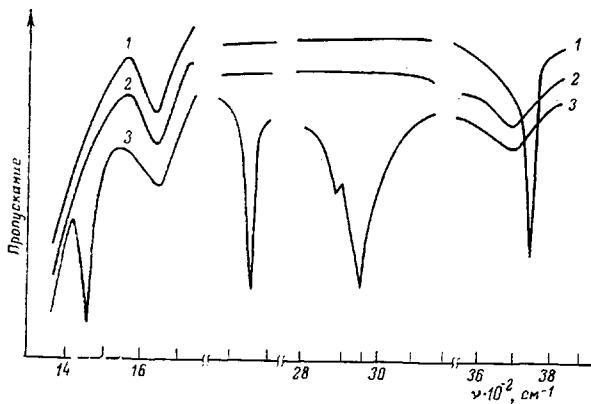


Рис. 1. ИК-спектры аэросила:

1 — после прокаливания на воздухе (650°) и в вакууме (420°); 2 — после сорбции  $\text{PCl}_3$  (1 час, 300°); 3 — после сорбции акрилонитрила и УФ-облучения в его парах (1 час, 25°)

появляются полоса  $2250 \text{ см}^{-1}$  (группа CN) и поглощение CH-групп при  $1450$  и  $2880, 2950 \text{ см}^{-1}$ , обусловленное их деформационными и валентными колебаниями соответственно. Полоса связей C=C акрилонитрила ( $1600 \text{ см}^{-1}$ ) отсутствует. Нет полос и в области поглощения CH-групп олефинов. С увеличением времени облучения наблюдается рост интенсивности CN- и CH-полос. Эти экспериментальные результаты свидетельствуют, что на модифицированном треххлористым фосфором аэросиле при его УФ-облучении происходит полимеризация акрилонитрила из паровой фазы. Рост полимерных цепей и обуславливает в ходе облучения возрастание интенсивности CN- и CH-поглощения.

Представляло интерес выяснить, является ли образующийся полимер привитым к аэросилу. Как известно, ПАН растворяется в ДМФ. Опыты показали, что после кипячения образцов в этом растворителе в течение 3 час. в ИК-спектре сохранилось поглощение CN-групп. Это свидетельствует в пользу фотохимической привитой полимеризации. Объяснение наличия неэкстрагирующегося ПАН за счет затруднений удаления полимера из спрессованной таблетки исключено следующими контрольными опытами. В вакууме производили сорбцию гомополимера из раствора в ДМФ на аэросил, модифицированный  $\text{PCl}_3$ . После 24 час. сорбции растворитель откачивали, из адсорбента спрессовывали таблетки и проводили экстракцию ДМФ. Оказалось, что введенный таким образом ПАН вымывается полностью.

Исследование некоторых закономерностей процесса показало, что кривые скорости фотохимической парофазной привитой полимеризации акрилонитрила на аэросиле с фосфорсодержащим покрытием имеют S-образную форму, что характерно для реакций, протекающих по радикальному механизму. Наличие периода индукции может быть связано с ингибирующими действием следов кислорода, имеющегося в системе. Действительно, кислород подавляет изученную реакцию, напуск его в систему останавливает процесс. Понижение скорости на более глубокой

стадии можно объяснить уменьшением концентрации радикалов, инициирующих процесс. Таковыми, очевидно, выступают радикалы поверхности, образующиеся при фотолизе связей Р—Cl аналогично [8].

Зависимость скорости полимеризации от температуры при постоянной интенсивности света и заданной концентрации мономера в паровой фазе свидетельствует, что скорость реакции с возрастанием температуры понижается (рис. 2, а). Это, по-видимому, обусловлено уменьшением концентрации мономера в сорбционном слое. Изучение влияния упругости пара

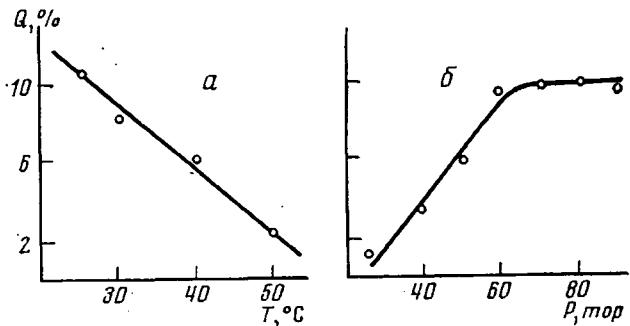


Рис. 2. Зависимость выхода  $Q$  привитого к аэросилу ПАН (облучение 30 мин.):

а — от температуры (упругость пара акрилонитрила Р 80 torr); б — от упругости пара акрилонитрила (25°)

акрилонитрила в системе показало, что при относительно небольших ее значениях ( $\sim 60$  torr) скорость привитой полимеризации достигает предельной величины (рис. 2, б). В этих же условиях максимально и количество адсорбированного мономера, как видно из хода изотерм адсорбции. Эти данные позволяют сделать вывод, что скорость фотохимической привитой полимеризации акрилонитрила на аэросиле с фосфорсодержащим покрытием определяется концентрацией мономера не в паровой фазе, а в сорбционном слое, т. е. процесс протекает по сорбционному механизму.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
6 VIII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Галашина, М. В. Соболевский, К. А. Андрианов, Т. П. Алексеева, Пласт. массы, 1962, № 4, 16.
2. Б. Л. Цеглин, А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цвякин, М. В. Шаблыгин, Радикационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 131.
3. В. В. Полетуха, Диссертация, 1971.
4. Л. А. Негиевич, Укр. химич. ж., 41, 101, 1975.
5. К. Баузэр, Анализ органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 12.
6. С. И. Кольцов, А. Н. Водкова, В. Б. Алексовский, Ж. физ. химии, 44, 2246, 1970.
7. А. В. Кисилев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, «Наука», 1972, стр. 99.
8. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968, стр. 423.