

УДК 541.64:549.8

## ХИМИЧЕСКАЯ ПРИВИВКА ВИНИЛОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ К ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

*Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Качурин Н. В.,  
Балашова О. Б.*

Методом химической прививки винилпиридинов и N-винилпирролидона на поверхность кремнеземов получены новые минерально-органические сорбенты. Исследована кинетика процесса прививочной copолимеризации винилпиридинов и винилсиликателя (силикагеля с нанесенными на его поверхность обработкой винилтрихлорсиланом винильными группами). Определены константы скорости реакции при 60, 70 и 80°: 0,034; 0,128 и 0,376  $\text{час}^{-1}$  ( $\text{моль}/\text{л}$ ) $^{-1/2}$  соответственно, а также энергия активации процесса — 25 900 кал/моль. Описаны некоторые физико-химические свойства полученных минерально-органических сорбентов.

В последние годы проводятся широкие исследования процессов полимеризации мономеров на твердых поверхностях с целью получения, с одной стороны, наполненных композиций, обладающих высокими прочностными показателями, с другой — модифицированных поверхностей минеральных подложек. Основной особенностью минерально-органических материалов является то, что в них сочетаются свойства исходного неорганического материала и органического полимера, привитого к поверхности подложки. Используя различные сочетания минеральной подложки и полимера, можно варьировать свойства данной системы в широких пределах в зависимости от их дальнейшего использования.

Наиболее перспективными областями применения минерально-органических материалов являются ионообменная технология, жидкостная и газовая хроматография, иммобилизация ферментов и др.

Для этих целей определенный интерес представляют минерально-органические материалы, модифицированные доступными виниловыми гетероциклическими мономерами такими, как винилпиридины, виниллактамы (например, N-винилпирролидон).

Винилпиридины, содержащие третичный атом азота, обеспечивают получение слабоосновных минерально-органических материалов. Путем прививки N-винилпирролидона удается увеличить гидрофильность поверхности кремнезема с признаком ей способности к комплексообразованию [1], такие сорбенты целесообразно использовать в качестве носителей для иммобилизации ферментов.

Среди нескольких способов создания полимерного слоя, связанного с поверхностью минеральной подложки, определенное значение имеет химическая прививка. Этот метод по сравнению с другими более прост в технологическом отношении и аппаратурном оформлении.

Поверхность силикатных материалов — силикагеля, аэросила, силохрома и др. покрыта поверхностными химически активными гидроксильными группами. Это обстоятельство и используется для осуществления химических превращений, приводящих к модификации поверхности.

Особый интерес представляет модификация поверхности кремнезема ненасыщенными кремнийорганическими соединениями. Модифици-

рованные таким образом кремнеземы в дальнейшем способны к сополимеризации с иенасыщенными мономерами, например метилметакрилатом [2, 3], акриловой и метакриловой кислотами, стиролом, Na-винил- и Na-аллилсульфонатами, 2- и 4-винилпиридинами, *n*-аминостиролом [4].

Именно этот путь был использован для прививки 2-метил-5-винилпиридина и N-винилпирролидона к поверхности кремнезема. В качестве модифицирующего кремнийорганического соединения использован винилтрихлорсилан.

Для синтеза был использован товарный 2-метил-5-винилпиридин (МВП), выпускаемый Омским заводом синтетического каучука, содержащий 87,5% основного мономера и 11,6% 2-метил-5-этилпиридина.

Исходный мономер очищали двукратной фракционной перегонкой в вакууме непосредственно перед опытом. Собирали фракцию с т. кип. 75° (15 тор).

N-Винилпирролидон дважды перегоняли под вакуумом; т. кип. составляет 61,5–62° (1 тор).

Винилтрихлорсилан очищали перегонкой при атмосферном давлении; т. кип. 92°. Инициатор – ДАК.

В качестве подложек-носителей использован крупнопористый силикагель марки КСК и силохром марки С-80. Силикагель имел удельную поверхность 226 м<sup>2</sup>/г, эффективный диаметр пор ~100 Å. Содержание влаги в воздушно-сухих образцах 5–10%. Удельная поверхность силохрома составляла 96 м<sup>2</sup>/г, диаметр пор – 350 Å. Перед модифицированием минеральные носители прогревали в вакуум-шкафу при 180–200° в течение 3 час. для удаления с поверхности физически сорбированной воды. При прокаливании носителей в этих условиях на их поверхности остается только вода, химически связанная в виде сианольных групп [5].

Модифицирование кремнеземов проводили в парах винилтрихлорсилана при 20° в течение 24 час. в экскаторе, на дне которого помещали открытый бюкс с винилтрихлорсиланом. Как показано в работе [6], эти условия являются достаточными для модифицирования поверхности кремнезема силианами.

Непрореагировавший винилтрихлорсилан, физически сорбированный на поверхности кремнезема, удаляли вакуумированием образцов при 180–200° до постоянной массы. Количество привитого к поверхности носителя винилтрихлорсилана составляло 0,2–1,0 ммол/г.

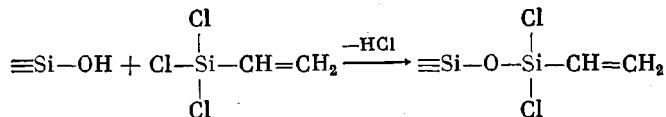
На модифицированный таким образом носитель проводили прививку 2-метил-5-винилпиридина и N-винилпирролидона.

Навеску модифицированного силикагеля помещали в ампулу, заливали раствором 2-метил-5-винилпиридина определенной концентрации в *n*-пропиловом спирте, содержащем инициатор. Содержимое ампулы продували азотом, ампулы запаивали и помещали в ультратермостат.

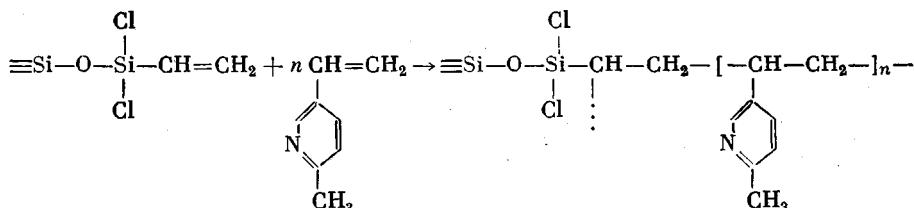
По окончании реакции ампулы вскрывали, содержимое переносили на фильтр. Синтез сорбента на основе N-винилпирролидона и винилсилохрома вели в атмосфере азота, используя водные растворы мономера.

Для удаления гомополимера и непрореагировавшего 2-метил-5-винилпиридинина образцы отмывали *n*-пропиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 50 час. Отмытку поливинилпирролидона, сорбированного силохромом, производили горячей водой в течение 12 час. Затем образцы высушивали в вакуум-шкафу при 80° до постоянной массы.

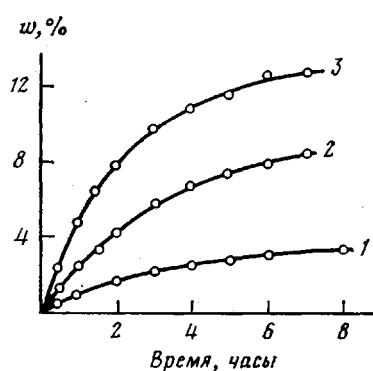
Модифицирование кремнеземов винилтрихлорсиланом происходило по схеме [6]



Процесс сополимеризации винилисиликагеля, например с МВП, можно представить следующим образом:



Основными факторами, оказывающими влияние на процесс сополимеризации винилсиликагеля с виниловыми мономерами, являются содержание винильных групп на поверхности силикагеля, концентрация мономера и инициатора, температура. При увеличении содержания винилтрихлорсилана от 3 до 15% количество привитого полимера изменяется всего от 7 до 9%. Авторы работы [4] отмечают также, что при проведении сополимеризации мономеров с высокозамещенными силикагелями они не получили значительного увеличения количества привитого полимера.



Влияние продолжительности реакции на количество  $w$  привитого поли-2-метил-5-винилпиримидина при температурах: 60 (1), 70 (2) и 80° (3)

Значительное влияние оказывает концентрация мономера и инициатора, а также температура. С увеличением концентрации мономера от 0,3 до 1,5 моль/л количество привитого полимера увеличивается, дальнейшее же увеличение концентрации мономера незначительно влияет на степень прививки, поскольку при высоких концентрациях мономера и в среде чистого мономера в основном протекает процесс гомополимеризации.

С увеличением концентрации инициатора от 0,015 до 0,045 моль/л, т. е. в пределах концентраций, обычно применяемых в практике проведения радикальной полимеризации виниловых мономеров, количество привитого полимера возрастает.

В исследованном интервале температур 60°–80° (рисунок) с повышением температуры в значительной степени увеличивается скорость процесса прививки и количество привитого полимера. Нижний температурный предел обусловлен температурой распада инициатора, верхний – температурой кипения растворителя.

В литературе нет сведений о кинетических закономерностях подобных процессов прививки мономеров к поверхности винилкремнеземов. В данной работе сделана попытка оценить константу скорости  $k_t$  и энергию активации процесса прививки МВП к поверхности винилсиликагеля.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные для расчета констант скорости и энергии активации процесса прививки МВП к поверхности винилсиликагеля при 60, 70 и 80° и исходных концентрациях мономера 0,67 моль/л и инициатора 0,0146 моль/л, содержание винилтрихлорсилана 0,55 ммоль/г.

Для обработки экспериментальных данных принята брутто-кинетическая модель радикальной полимеризации и предположения о выполнимости гипотезы квазистационарности процесса по концентрации радикалов и о квазигомогенности системы

$$\frac{d[M]}{d\tau} = k_t [M][I]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Переходя от концентраций к конверсиям, получим

$$\frac{dx}{d\tau} = k_t [I_0]^{\frac{1}{2}} (1-x)(1-x_i)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$\frac{dx_i}{d\tau} = k_{d(t)}(1-x_i),$$

где  $x_i = (I_0 - I)/I_0$  — доля израсходованного инициатора,  $x$  — доля мономера, израсходованного на прививку \*.

Для изотермического процесса система (2) может быть решена аналитически путем разделения переменных.

Таблица 1

Данные для расчета констант скорости и энергии активации реакции прививки МВП

Степень прививки $x$	Время, часы	Степень прививки $x$	Время, часы	Степень прививки $x$	Время, часы
Температура, °C					
60		70		80	
0,5	0,5	1,2	0,5	2,4	0,5
0,9	1,0	2,4	1,0	4,8	1,0
1,6	2,0	3,4	1,5	6,3	1,5
2,0	3,0	4,2	2,0	7,6	2,0
2,4	4,0	5,6	3,0	9,4	3,0
2,7	5,0	6,6	4,0	10,6	4,0
3,0	6,0	7,4	5,0	11,5	5,0
3,1	8,0	7,9	6,0	12,1	6,0
—	—	8,1	7,0	12,5	7,0

В результате соответствующих математических преобразований найдены следующие решения уравнений системы (2):

$$x=1-\exp\left[-\frac{2k_T[I_0]^{1/2}}{k_{d(T)}}(1-e^{-k_{d(T)}t/2})\right]$$

$$x_i=1-e^{-k_{d(T)}t/2}$$

С учетом приведенных решений система (2) запишется

$$x=1-\exp\left[-\frac{2k_T[I_0]^{1/2}}{k_{d(T)}}(1-e^{-k_{d(T)}t/2})\right]$$

$$x_i=1-e^{-k_{d(T)}t/2} \quad (3)$$

В первом уравнении системы (3) обозначим:

$$\frac{2k_T[I_0]^{1/2}}{k_{d(T)}}=\kappa,$$

откуда

$$k_T=\frac{\kappa k_{d(T)}}{2[I_0]^{1/2}}.$$

Зная величины  $\kappa$  и  $k_{d(T)}$  — константу скорости распада инициатора ДАК, можно вычислить  $k_T$ .

Согласно литературным данным [7], для ДАК имеем  $k_{d(60^\circ)}=4,32 \cdot 10^{-2} \text{ час}^{-1}$ ,  $E=30\ 800 \text{ кал/моль}$ .

Для любого другого значения температуры величину  $k_{d(T)}$  можно найти из уравнения

$$k_{d(T)}=k_{d(60^\circ)} \exp\left(\frac{E(T-T_i)}{RTT_i}\right)$$

$T_i=333^\circ \text{ К } (60^\circ)$ .

\* Количество мономера, израсходованного на гомополимеризацию в выбранных условиях синтеза, можно пренебречь, так как оно весьма незначительно.

Вычислено, что  $k_{d(70^\circ)} = 0,167 \text{ час}^{-1}$ ,  $k_{d(80^\circ)} = 0,6 \text{ час}^{-1}$ .

Величину  $\kappa$  можно определить по экспериментальным значениям величины  $x$  при наибольшем значении  $t$  из первого уравнения системы (3)

$$x = 1 - \exp [-\kappa (1 - e^{-k_d(T)t/2})]$$

$$1 - x = \exp [-\kappa (1 - e^{-k_d(T)t/2})]$$

$$\lg (1 - x) = \kappa (1 - e^{-k_d(T)t/2})] 0,434$$

$$\kappa = \frac{\lg (1 - x)}{0,434 (1 - e^{-k_d(T)t/2})}$$

Результаты определения величин  $\kappa$ ,  $k_{d(T)}$  и  $k_t$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения  $k_{d(T)}$ ,  $\kappa$  и  $k_t$

$T, ^\circ\text{C}$	$k_{d(T)}, \text{час}^{-1}$	$\kappa$	$k_t, \text{час}^{-1} (\text{моль}/\text{л})^{-1/2}$
60	0,0432	0,1895	$3,4 \cdot 10^{-2}$
70	0,167	0,1855	$1,28 \cdot 10^{-1}$
80	0,6	0,1515	$3,76 \cdot 10^{-1}$

По значениям константы  $k_t$  при двух значениях температур можно определить энергию активации рассматриваемого процесса по уравнению Аррениуса

$$\lg \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = 0,434 \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Расчет  $E$  дает величину 25 900 кал/моль. Величина энергии активации несколько выше, чем при процессах прививки мономеров на полимерную подложку, обычно она составляет 18 000–20 000 кал/моль. На наш взгляд, это может быть обусловлено, во-первых, иной природой подложки, во-вторых, тем, что в уравнениях для расчета  $k_t$  и  $E$  входит общая начальная концентрация инициатора, а не та его доля, которая расходуется только на инициирование процесса прививки. Для определения последней необходимы исследования отдельных элементарных стадий процесса.

По данным табл. 2 можно написать следующую зависимость (для температуры 70°):

$$k_t = k_{70^\circ} \exp \left[ \frac{25900(T-343)}{R \cdot 343 \cdot T} \right] \quad (4)$$

$$k_t = 0,128 \exp \left[ \frac{25900(T-343)}{R \cdot 343 \cdot T} \right],$$

где  $0,128 = A$ ;  $25900 = E$ .

Затем было проведено уточнение коэффициентов  $A$  и  $E$ , входящих в уравнение (4). Уточнение величин  $A$  и  $E$ , обеспечивающих минимум суммы квадратов отклонений расчетных и экспериментальных величин конверсий, проводили с использованием программ поиска методом конфигураций [8] на ЭВМ «Мир-2».

$$F = \sum_{i=1}^n (x_{p_i} - x_{s_i})^2,$$

где  $n$  — общее число экспериментальных точек;  $x_{p_i}$  и  $x_{e_i}$  — соответственно расчетные и экспериментальные значения конверсии.

В результате поиска получены значения:  $A=0,146$  час<sup>-1</sup> (моль/л)<sup>-1/2</sup>;  $E=24\ 312$  кал/моль, т. е.

$$k_t = 0,146 \exp \left[ \frac{24\ 312(T-343)}{R \cdot T \cdot 343} \right] \quad (\text{для } 70^\circ).$$

При этих значениях  $A$  и  $E$   $F=0,923 \cdot 10^{-3}$ , т. е. среднеквадратичная погрешность воспроизведения экспериментальных данных

$$\sigma = \sqrt{\frac{F}{n}} = \sqrt{\frac{0,923 \cdot 10^{-3}}{26}} = 5,95 \cdot 10^{-3}$$

Величины отклонений расчетных и экспериментальных значений конверсий  $\Delta=x_p-x_e$  позволили сделать вывод об удовлетворительном качестве описания кинетики процесса прививки МВП к винилсиликагелю с помощью выбранной модели (1).

Взаимодействие N-винилпирролидона с винилсиликагелем осуществляли в воде при температуре 85°, концентрации инициатора 0,0045 моль/л и изменении концентрации мономера от 0,1 до 1,0 моль/л. При этом содержание азота в образцах колебалось в пределах 0,705—2,98%, что соответствует количеству привитого полимера 5,6—23,6% (табл. 3).

Таблица 3  
Результаты взаимодействия винилпирролидона с винилсилохромом

Концентрация мономера в исходном растворе, моль/л	Содержание азота в образцах полученного сорбента, %	Количество привитого полимера, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Статическая обменная емкость по йоду, мг-экв/г
1	2,98	23,60	107,4	1,04
0,7	2,46	19,50	103,0	1,0
0,5	2,10	16,65	102,7	1,0
0,3	1,17	2,97	116,9	0,26
0,1	0,70	5,59	117,0	0,26

Увеличение количества привитого полимера в указанном интервале привело к незначительному снижению удельной поверхности образцов со 117 до 107,4 м<sup>2</sup>/г.

Минерально-органические продукты, полученные в результате взаимодействия N-винилпирролидона с винилсилохромом, обладали емкостью по I<sub>2</sub> (0,26—1,04 мг-экв/г) в зависимости от содержания полимера на поверхности (табл. 3).

В случае прививки 9% 2-метил-5-винилпиридина к винилсиликагелю статическая обменная емкость по I<sub>2</sub> составила 1,3 мг-экв/г.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 4 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1970, стр. 150.
- А. А. Чуйко, Г. Е. Павлик, В. А. Тертых, Укр. химич. ж., 32, 1966, 371.
- В. К. Саевьев, А. А. Чуйко, В. А. Тертых, Е. А. Чуйко, Г. Е. Павлик. Авт. свид. 299523, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 12, 94.
- F. Runge, H. Ehrhardt, C. Penndorf, Makromolek. Chem., 81, 68, 1965.
- P. K. Айлер, Коллоидная химия кремнезёма и силикатов, Госстройиздат, 1959, стр. 288.
- А. А. Чуйко, Кандидатская диссертация, Киев, Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского, 1963.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 41.
- В. А. Лавров, В. А. Хохлов, В кн. Машины для инженерных расчетов, «Наукова думка», 1972, вып. 5, стр. 8.

**CHEMICAL GRAFTING OF VINYL HETEROCYCLIC MONOMERS  
TO THE SURFACE OF MINERAL CARRIERS**

***Korshak V.V., Zubakova L.B., Kachurina N.V., Balashova O.B.***

**Summary**

New organomineral sorbents are obtained by the method of the chemical grafting of vinyl pyridines and N-vinyl pyrrolidone to the surface of silica. The kinetics of the process of the graft copolymerization of vinyl pyridines and vinyl silica gel (silica gel with vinyl groups drifted on its surface by the treatment with vinyltrichloro silane) is studied. The reaction rate constants are determined at 60, 70 and 80°: 0.034; 0.128 and 0.376 hour<sup>-1</sup>·(mole/l)<sup>-1</sup>, respectively, as well as the process activation energy – 25 900 cal/mole. Some physicochemical properties of the organomineral sorbents obtained are described.

---