

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1981

УДК 541.64:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПРИВИТЫМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ НАПОЛНИТЕЛЯ — АЭРОСИЛА ПЕРЕКИСНЫМИ ИНИЦИАТОРАМИ

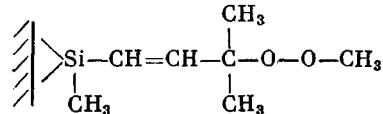
*Иванчев С. С., Ениколопян Н. С., Полозов Б. В.,
Дмитренко А. В., Демидова В. А., Крупник А. М.,
Литковец А. К.*

Исследованы особенности полимеризации стирола на наполнителе — аэросиле с привитыми к его поверхности диалкильными перекисными группами. Обнаружен завышенный порядок реакции по мономеру, а также по инициатору. Значение последнего зависит от плотности заполнения перекисными группами поверхности аэросила. Установлено, что количество привитого к поверхности наполнителя полимера зависит от условий полимеризации и возрастает с увеличением температуры реакции, ее продолжительности, концентрации мономера и концентрации перекисных групп на поверхности аэросила. Отношение количества привитого полимера к гомополимеру возрастает с увеличением поверхностной концентрации перекисных групп и глубины превращения. Показано, что $k_{расп}$ и E_a расп перекиси, привитой к аэросилу, не зависит от ее поверхностной концентрации. При температурах ниже 393 К обнаружено ингибирующее действие аэросила, не содержащего на поверхности перекисных групп.

Наполненные полимерные композиции в последние годы находят все более широкое применение в различных отраслях техники [1], что определяется не только улучшением свойств полимерной матрицы за счет наполнителя, но также удешевлением материала за счет использования дешевых и доступных неорганических наполнителей. Максимальная реализация свойств полимерной матрицы и используемого наполнителя в композитах возможна только при решении проблемы совместимости матрицы и наполнителя. Чаще всего эту проблему решают путем использования различных аппретов, расположение которых между полимерной матрицей и наполнителем обеспечивает необходимую адгезию [1]. Естественно, что этот подход используется при смешении готового полимера с аппретированным наполнителем перед стадией переработки композиции в изделие.

В последнее время возник вариант получения полимерной композиции с наполнителем непосредственно на стадии полимеризации [2—4], не требующий аппретирования наполнителя, с применением наполнителей с нанесенными на поверхность каталитическими системами. Весьма интересно рассмотреть в этом плане возможность осуществления радикальной полимеризации, инициированной фиксированными или привитыми на поверхности наполнителя перекисными инициаторами. В настоящей работе нами предпринята попытка изучить особенности полимеризации виниловых мономеров (стирола) на наполнителе — аэросиле с привитыми диалкильными перекисными группами.

В качестве объекта исследования нами использован аэросил А-175 с привитыми через кремний перекисными группами общего строения



с разной плотностью заполнения ими поверхности аэросила. Концентрация активного кислорода и площадь, приходящаяся на одну перекисную группу (указана в скобках), составляли: 0,75 вес.% ($62 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$); 0,62 вес.% ($75 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$); 0,35 вес.% ($132 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$).

Нам представлялось, что в изучаемых системах кинетика полимеризации будет иметь ряд особенностей, обусловленных локализацией инициатора на поверхности раздела фаз и соответственно топохимическими особенностями протекания реакции инициирования и частично реакции отрыва, а также возрастанием роли адсорбционных эффектов и, возможно, диффузионных ограничений.

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации стирола и выхода полимера от условий реакции, инициируемой диалкильной перекисью, привитой на поверхность аэросила (Хлорбензол, $[M] = 2,02 \cdot 10^{-3}$ моль/м³)

Содержание активного кислорода в аэросиле с привитыми перекисными группами, вес. %	<i>t</i> , К	$[\Pi] \cdot 10^6$, моль/м ³	$v \cdot 10^6$, моль/м ³ .с	Выход привитого полимера, кг/кг аэросила	$\frac{[\Pi]^*}{[\Gamma]}$
0,35	393	11,4	8,65	0,28	0,20
		7,4	7,07	0,63	0,20
		4,9	5,96	0,51	0,20
		2,4	5,58	—	—
0,62	373	17,5	2,24	0,20	0,24
		13,1	1,75	0,20	0,26
		8,8	1,32	0,23	0,18
0,62	383	17,5	4,95	0,25	0,20
		13,1	3,98	0,45	0,29
		10,1	3,34	0,40	0,23
0,62	393	17,5	17,23	0,42	0,25
		13,1	12,40	0,55	0,30
		8,8	9,17	0,56	0,25
		4,4	7,07	0,54	0,12
		0,9	3,78	—	—
0,75	120	21,2	12,17	0,80	0,49
		15,9	10,66	0,95	0,34
		10,6	9,90	0,78	0,26
		5,3	8,74	—	—
		10,6 **	9,60 **	—	—

* Здесь в табл. 2 [Г] — содержание гомополимера, $[\Pi]$ — привитого полимера в процентах.

** Растворитель этилбензол.

В табл. 1 приведены экспериментальные результаты изучения полимеризации стирола под влиянием инициатора, привитого на поверхность аэросила, в хлорбензоле в интервале температур 373—393 К. При сопоставлении результатов полимеризации в хлорбензоле и этилбензоле было показано, что полярность растворителя не оказывает влияния на кинетику полимеризации. При проведении же реакции в массе (чистый стирол) затруднено снятие кинетических данных из-за высоких скоростей процесса. Образующийся в результате ПС представляет собой как привитой к поверхности аэросила полимер, так и непривитой, экстрагируемый горячим бензолом продукт. Количество привитого полимера зависит от условий полимеризации и возрастает с увеличением температуры реакции (табл. 1) и продолжительности ее (рис. 1), концентрации мономера (табл. 2) и концентрации перекисных групп на поверхности аэросила. При этом следует

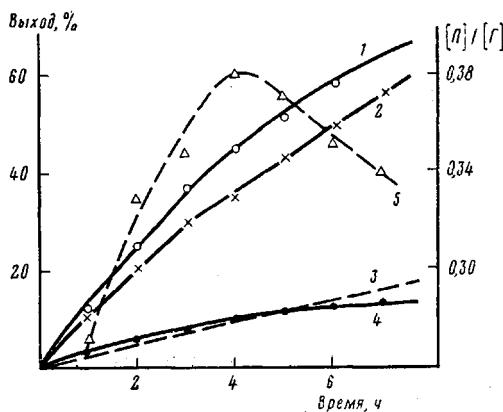


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени полимеризации (1–4) и отношения привитого полимера к гомополимеру (без термополимера) (5): 1 — суммарный продукт, 2 — гомополимер с учетом термополимера, 3 — термополимер, 4 — привитой полимер. $[M]=2,02 \cdot 10^{-3}$ моль/м³, $[I]=8,8 \cdot 10^{-6}$ моль/м³, концентрация активного кислорода в наполнителе 0,62%; 393К

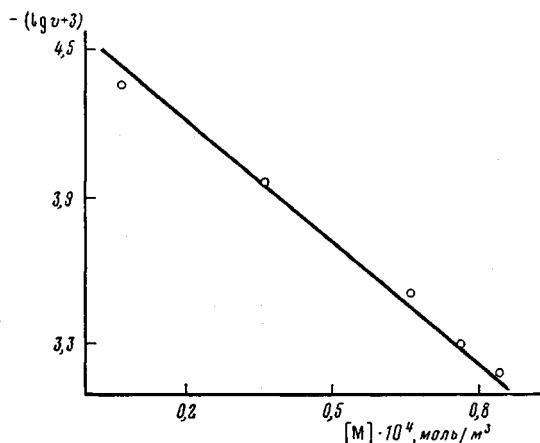


Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации, инициируемой привитой к наполнителю перекисью, от концентрации мономера. $[I]=10,61 \cdot 10^{-6}$ моль/м³, концентрация активного кислорода в наполнителе 0,75%; 393К

отметить, что доля привитого полимера существенным образом зависит от плотности заполнения поверхности аэросила перекисными группами (табл. 1).

Следует отметить, что скорость образования гомополимера выше, чем привитого полимера во всех опытах. Отношение количества образующегося привитого полимера к гомополимеру изменяется с глубиной превращения: увеличивается на начальных стадиях превращения, далее имеет тенденцию к уменьшению (рис. 1).

Как показано на рис. 2, скорость полимеризации нелинейно возрастает с увеличением концентрации стирола. Порядок реакции по мономеру равен 1,68. Порядок реакции по инициатору зависит от поверхностной концентрации инициатора и изменяется от 0,48 до 0,65 при увеличении плотности перекисных групп на поверхности аэросила (табл. 3).

Указанные выше отклонения кинетических закономерностей от идеальной картины радикальной полимеризации следует связывать с локализацией инициатора на поверхности твердой фазы, что приводит к необходимости учитывать расход мономера в зоне поверхности в реакции инициирования. Этим обусловлено увеличение порядка реакции по мономеру.

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации и выхода полимера от концентрации мономера
 (Инициатор — привитая к поверхности аэросила диалкильная перекись;
 $[I]=10,61 \cdot 10^{-6}$ моль/м³; содержание активного кислорода в наполнителе
 0,75%; 393К)

Концентрация мономера моль $\frac{10^3}{\text{м}^3}$	%	$v \cdot 10^3$, моль/м ³ .с	Выход полимера за 4 ч			
			суммарный полимер, %	[П] кг/кг аэросила	[Г]	[П] [Г]
1,14	12,6	4,37	49,2	0,38	2,06	0,18
2,30	25,4	10,86	50,0	1,31	3,56	0,37
4,56	56,5	31,05	66,0	—	—	—
5,75	67,9	50,07	75,0	2,20	7,67	0,30
6,90	85,2	64,93	— *	2,75	10,64	0,26

* 44,6% за 2 ч.

Таблица 3

Зависимость кинетических параметров полимеризации стирола от плотности расположения перекисных групп на поверхности аэросила
 $([M]=2,02 \cdot 10^{-3}$ моль/м³, 393К)

Параметр	T, K	Значение параметра при концентрации активного кислорода, вес. %		
		0,35	0,62	0,75
Порядок реакции по инициатору	393 383 373	0,48 — —	0,65 0,67 0,67	0,58 — —
$k_{\text{расп}} \cdot 10^5$, с ⁻¹	393 403 413	2,04 — —	— — —	1,80 8,05 25,00
$E_{\text{расп}}$, кДж/моль	393–413	167,70	—	166,30

Специфика изучаемой инициирующей системы позволяет также экранировать часть перекисных групп или радикалов в зоне поверхности аэросила образующимися макромолекулами. Доступ молекул мономера к реакционному центру, «замурованному» на поверхности аэросила, может быть затруднен. Это приводит к контролю реакции диффузионными факторами. В то же время выход более реакционноспособных и подвижных метоксильных радикалов будет менее ограничен. По-видимому, указанными особенностями следует объяснять более высокую долю образующегося при полимеризации гомополимера по сравнению с привитым полимером и ход криевой изменения соотношения привитого и гомополимера. В этом же плане становится понятным изменение количества привитого полимера с изменением поверхностной концентрации привитых перекисных групп. Чем больше центров роста цепи на поверхности аэросила до их экранизации, тем больший полимерный слой образуется на наполнителе при полимеризации.

Учитывая, что обнаруженные кинетические особенности связаны с локальной концентрацией инициатора на поверхности аэросила, нельзя не учитывать при этом скорость генерирования радикалов из перекисных групп инициатора при термическом гомолизе. Изучение скорости разложения перекиси, привитой на аэросиле, показало, что $K_{\text{расп}}$ и $E_{\text{расп}}$ практически не зависят от поверхностной концентрации для изучаемых образцов (табл. 3).

В ряде работ последних лет отмечается неиндифферентность аэросила к радикальной полимеризации [5, 6]. С целью выяснения и учета влия-

ния собственно поверхности аэросила на скорость полимеризации нами была изучена в тех же условиях кинетика полимеризации стирола, инициированной введенной в стирол модельной перекисью $\text{CH} = \text{C} - \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOCH}_3$, по химическому строению близкой к перекиси, привитой на поверхность аэросила.

Реакцию проводили в присутствии и в отсутствие немодифицированного аэросила А-175. По данным табл. 4, при 383К введение аэросила снижает скорость полимеризации. При 393К эффект ингибирования не наблюдается. Отметим, что в случае полимеризации метилметакрилата в присутствии аэросила (немодифицированного) наблюдается увеличение

Таблица 4

Скорость полимеризации стирола, инициируемой модельной перекисью (I) и привитой на поверхность аэросила перекисью (II)
 $([I] = 17,5 \cdot 10^{-6}$ моль/м³, $[M] = 2,02 \cdot 10^{-3}$ моль/м³)

Инициатор	T, K	$v \cdot 10^3$ моль/м ³ .с	Инициатор	T, K	$v \cdot 10^3$ моль/м ³ .с
I	383	5,00	I *	393	8,30
I *	383	2,85	I *	393	8,98
II	383	4,95	II	393	17,23

* В присутствии аэросила А-175 при весовом соотношении стирола к аэросилу 10 : 1.

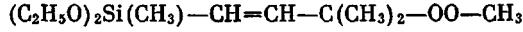
скорости полимеризации, что согласуется с данными, полученными в работе Елисеевой с сотр. [7] на примере полимеризации бутилакрилата. Можно допустить, что при более низких температурах часть инициатора за счет адсорбции на поверхности аэросила выводится из зоны реакции, так как адсорбция идет с участием и соответственно с экранированием полярных перекисных групп. Закрепление перекисного инициатора на поверхности аэросила через атом кремния исключает (или по крайней мере затрудняет) взаимодействие перекисной группы с поверхностью наполнителя, что обеспечивает более высокие скорости инициирования полимеризации.

Следует подчеркнуть, что даже при сравнительно небольшом полимерном слое на поверхности частиц аэросила распределение частиц наполнителя в композиции по сравнению с композицией, полученной смешением раствора ПС с аэросилом и с последующим осаждением композиции, значительно различается. Как видно из рис. 3, в первом случае мы имеем равномерное распределение частиц в полимерной матрице. Последний факт представляется важным в прогнозировании свойств композитов, полученных полимеризацией в присутствии наполнителей с привитыми на их поверхности инициирующими группами.

Полимеризацию стирола осуществляли в растворе хлорбензола при концентрации мономера от $1,14 \cdot 10^{-3}$ до $6,90 \cdot 10^{-3}$ моль/м³ при температуре 373–393К в течение 4 ч. с использованием в качестве инициатора аэросила А-175 (с привитыми перекисными группами) при концентрации его в пересчете на раствор от $2,48 \cdot 10^{-6}$ до $21,22 \cdot 10^{-6}$ моль/м³, а также модельной перекиси метил-(3-метил-бут-1-ин)-3-пероксид (n_D^{20} 1,4055) без аэросила и в присутствии аэросила, не содержащего перекисных групп.

Измерение кинетических параметров полимеризации осуществляли в среде аргона дилатометрически при перемешивании смеси магнитной мешалкой. Предварительно вакуумировали аэросил в течение 3–5 ч.

Наполнитель с привитыми перекисными группами получали, обрабатывая аэросил диалкильной перекисью строения



(т. кип. 319К, n_D^{20} 1,4295, $[\text{O}] = 7,1\%$) по способу [8].

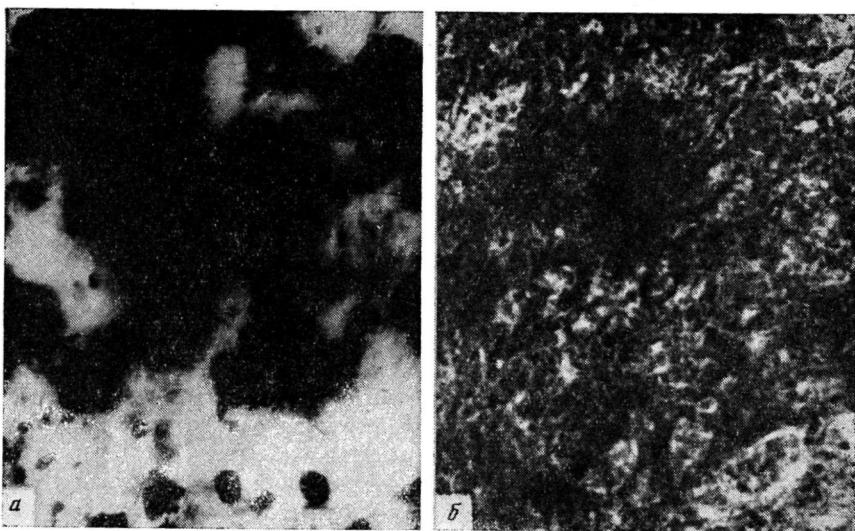


Рис. 3. Оптические микрографии поверхности пленки на основе ПС, наполненного аэросилом (12,6 вес. %): *a* — образец получен механическим смешением компонентов, *b* — в результате полимеризационного наполнения ($\times 270$)

Полимер выделяли высаживанием в этанол. Гомополимер отделяли экстракцией кипящим бензолом в аппарате Сокслета в течение 30 ч с последующим высаживанием полимера в этанол.

Константу термического распада привитой на поверхности аэросила диалкильной перекиси определяли в среде хлорбензола в интервале температур 393–413К. Содержание активного кислорода определяли иодометрически [9].

ЛИТЕРАТУРА

- Поверхности раздела в полимерных композитах / Под ред. Плюдеман Э. М.: Мир, 1978, с. 181.
- Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Получение и свойства наполненных термопластов.— Пласт. массы, 1978, № 1, с. 39.
- Ениколопян Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокишнова Л. А. Полимеризационный метод получения композиционных материалов.— В кн.: I Всесоюзная конференция по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. Ташкент: Ташкентский политехнический институт им. Абу Райхана Беруни, 1980, т. 1, с. 22.
- Dekking H. G. Propagation of Vinyl Polymers on Clay Surfaces. Polymerisation of Monomers Initiated by Free Radicals Attached to Clay.— J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, N 1, p. 23.
- Kusama I., Udagawa A., Takehisa M. Effect of Dose Rate on Radiation-induced Polymerisation of Styren Adsorbed on Silica gel.— J. Polymer Sci.; Polymer. Chem. Ed., 1979, v. 17, N 2, p. 393.
- Seymour R., Stahl G., Wood H. New Block Copolymers from Styren Macroradicals. Applied Polymer Symposia. Polymerisation and Polycondensation Processes, 1975, v. 26, p. 249.
- Морозова Е. М., Асламова Т. Р., Елисеева В. И. О влиянии наполнителя на стадию инициирования радикальной полимеризации.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 859.
- А. с. 532601 (СССР). Способ получения пероксидатного аэросила «перокси-2» / / Литковец А. К., Гринблат М. П., Вагаманюк В. И., Цюпко Ф. И., Хома М. И., Тимофеевич Н. Т., Еремина Л. К., Галькив Р. Н., Котович Т. И.— Опубл. в Б. И., 1976, № 39, с. 60.
- Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978, с. 45.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
15.VII.1980

FEATURES OF THE STYRENE POLYMERIZATION INITIATED
BY PEROXIDE INITIATORS GRAFTED ON THE SURFACE
OF AEROSIL FILLER

*Ivantchev S. S., Yenikolopyan N. S., Polozov B. V.,
Dmitrenko A. V., Demidova V. A., Krupnik A. M.,
Litkovets A. K.*

S u m m a r y

The features of the polymerization of styrene on the aerosil filler with dialkyl peroxide fragments grafted to its surface have been studied. The enhanced order of the reaction toward the monomer and initiator was found. The value of the order toward the initiator depends on the density of filling of aerosil surface by peroxide groups. It is shown that the amount of polymer grafted to the filler surface depends on the polymerization conditions being increased with increasing of the temperature, reaction time, monomer concentration and concentration of peroxide groups on the aerosil surface. The ratio of the amount of grafted polymer to the amount of homopolymer is increased with increasing of the surface concentration of peroxide groups and degree of conversion. The independence of K and E_{act} of decay of peroxide grafted to aerosil on its surface concentration is shown. Below 120° the inhibition action of aerosil containing none peroxide groups on the surface was found.
