

УДК 541.64:546.41

**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАРБОНАТА
КАЛЬЦИЯ 4-азо-бис-4-цианпентановой кислотой
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РЕАКЦИИ ИНИЦИРОВАНИЯ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**Попов В. А., Зверева Ю. А., Климов Е. С.,
Палаева Т. В., Гришин А. Н.**

Изучены взаимодействие инициатора 4-азо-бис-4-цианпентановой кислоты с поверхностью мела и особенности полимеризации в присутствии наполнителя-носителя активных инициирующих центров. Показано, что при адсорбции инициатора на поверхность твердой фазы могут существенно изменяться кинетические параметры реакций его термического распада, инициирования и полимеризации различных мономеров.

В последние годы внимание исследователей привлекают вопросы химической модификации наполнителей полимерами с целью повышения ряда свойств композиционных материалов [1–4]. Одним из методов такой модификации является активация поверхности наполнителя инициирующими системами путем их адсорбции с последующей полимеризацией [5–10]. Ранее [11] было показано, что химическая прививка инициаторов на поверхность твердой фазы оказывает существенное влияние на их термораспад. В настоящей работе подробно изучены адсорбция 4-азо-бис-4-цианпентановой кислоты (АЦК) на поверхность карбоната кальция (мела) и кинетические особенности реакций инициирования и полимеризации различных мономеров на поверхности наполнителя-носителя активных инициирующих центров.

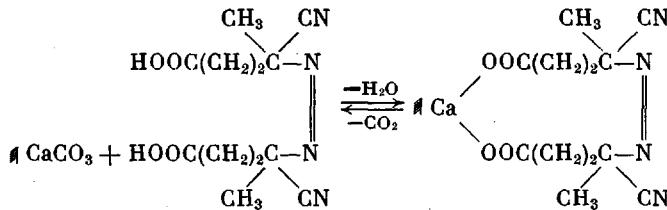
АЦК использовали с содержанием основного вещества 99,3% и температурой плавления 110°, мел – в виде тонкодисперсного химически осажденного порошка с содержанием CaCO_3 99,2% и удельной поверхностью $\sim 3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Реакцию АЦК с CaCO_3 проводили в среде метанола в присутствии небольших количеств воды при перемешивании 20%-ной суспензии мела в токе азота. О протекании реакции судили по снижению концентрации АЦК в растворе, по количеству выделившегося CO_2 , а также по количеству образовавшейся на меле Са-соли АЦК. При этом концентрацию АЦК в метаноле определяли объемным титрованием 0,1 н. спиртовым раствором КОН. Са-соли экстрагировали с поверхности частиц мела водой и определяли концентрацию ее в экстракте комплексонометрическим титрованием¹.

Кинетику термического распада АЦК и ее Са-соли изучали в ДМФ по скорости выделения азота. Эффективность инициирования оценивали ингибиторным методом по убыли 2,2,6,6-тетраметилпиридон-1-оксила, спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301.

Кинетику полимеризации метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила (АН) изучали дилатометрическим методом с использованием дилатометра с магнитной мешалкой, винилхлорида (ВХ) – ампульным методом при постоянном встряхивании ампул в термостате. Мономеры очищали от примесей по общепринятым методикам.

Прививка АЦК к мелу. Реакция АЦК с CaCO_3 в среде метанола в присутствии небольших количеств воды протекает с образованием привитой на поверхности частиц мела АЦК в виде ее Са-соли.



¹ Определение проводила Э. В. Луничева.

В реакции участвуют обе карбоксильные группы, что доказывается количествами непрореагировавшей кислоты, выделившегося CO_2 и методом ИК-спектроскопии. Молекула АЦК может присоединяться, по-видимому, как к одной, так и к разным молекулам CaCO_3 , находящимся на поверхности частиц мела.

Количество привитой кислоты вначале увеличивается со временем (рис. 1), а затем остается постоянным и равным 0,45–0,55% от массы мела, что соответствует поверхностной концентрации $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ моль/м². При удельной поверхности мела $\sim 3 \text{ м}^2/\text{г}$ и площади, занимаемой одной молекулой АЦК, равной $\sim 1 \text{ нм}^2$, получим примерно мономолекулярный слой инициатора на поверхности мела и в среднем 10^7 молекул АЦК на каждую частицу мела. Количество привитого инициатора практически не изме-

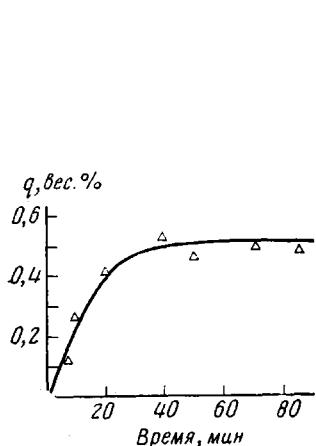


Рис. 1

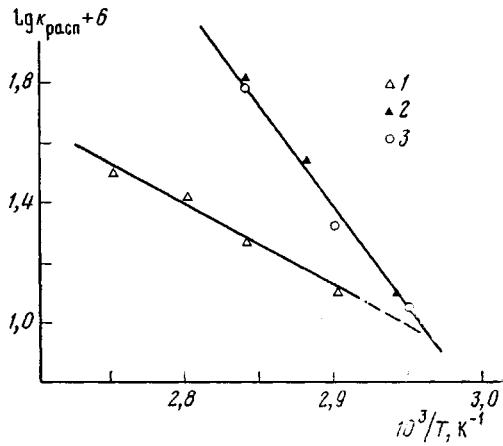


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества привитой к мелу АЦК q от времени реакции в среде метанола при 25° в присутствии 1% воды. Концентрация мела в суспензии 20%, концентрация АЦК в метаноле 10%

Рис. 2. Зависимость $k_{\text{расп}}$ привитой (1) и свободной АЦК (2), а также Са-соли АЦК (3) от температуры в ДМФ

няется при увеличении исходной концентрации АЦК в метаноле от $0,85 \cdot 10^{-2}$ до $0,33$ моль/л.

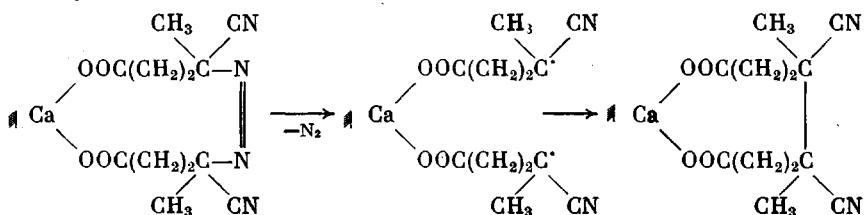
Однако в присутствии значительных количеств воды в метаноле (более 45%) Са-соль АЦК растворима в этой среде и по мере образования переходит с поверхности частиц мела в раствор, а реакция протекает количественно до полного израсходования АЦК в растворе. При последующей кристаллизации из водно-метанольной смеси и промывке метанолом от следов АЦК получается чистая Са-соль, что подтверждается комплексонометрическим титрованием и отсутствием полос поглощения 2500–3100 и 1700–1720 см⁻¹, характерных для димерных кислотных ассоциатов и карбоксильных групп кислот, и по появлению полос поглощения 1430 и 1580 см⁻¹ карбоксильных ионов.

Влияние прививки АЦК на ее термораспад. На рис. 2 представлены в аррениусовых координатах температурные зависимости констант скорости распада $k_{\text{расп}}$ свободной и привитой АЦК в среде ДМФ. Видно, что распад подчиняется уравнению первого порядка, причем прививка инициатора оказывает существенное влияние на параметры его термического распада. Обсчет экспериментальных данных показал, что энергия активации имеет аномально низкое значение в случае привитого инициатора²: 124 ± 2 и 53 ± 2 кДж/моль для свободной и привитой АЦК соответственно. Столь сильное изменение $k_{\text{расп}}$ АЦК не связано с ее переходом из кислотной формы в солевую, поскольку Са-соль АЦК в растворе распадается практически с той же скоростью, как и сама кислота (рис. 2).

² Предварительно было установлено, что присутствие мела не влияет на скорость распада АЦК, т. е. при отсутствии химической адсорбции инициатора.

Возможными причинами такого существенного влияния прививки инициатора к твердой фазе на его термическую стабильность могут являться следующие факторы. Во-первых, закрепление молекулы АЦК и радикальных остатков, образующихся при ее распаде, приводит к изменению энтропийных и энергетических параметров распада за счет уменьшения их поступательной, врацательной и колебательной подвижности, т. е. к уменьшению числа степеней свободы и размера кинетических единиц, поглощающих тепловую энергию [12]. Во-вторых, поскольку молекула АЦК присоединяется обеими концевыми карбоксильными группами к поверхности частиц мела, образуется напряженный цикл, устойчивость которого, по-видимому, намного ниже, чем линейной молекулы АЦК.

Влияние прививки АЦК на реакцию инициирования. Как известно [13], реакции инициирования являются диффузионно-контролируемыми и определяются выходом радикалов из «клетки». Можно полагать, что роль диффузионных явлений будет особенно заметна при инициировании привитыми к поверхности твердой фазы соединениями. В этом случае как бы создаются условия максимального проявления «клеточного эффекта», поскольку химическая связь радикалов с поверхностью, образующихся при распаде адсорбированной двумя концами молекулы инициатора, препятствует диффузионному разделению радикальной пары, что должно привести к ее быстрой рекомбинации и снижению эффективности инициирования f



Эффективность инициирования оценивали ингибиторным методом. В присутствии сильного ингибитора уравнение распада инициатора I

$$d[I]/dt = -k_{\text{расп}}[I] \quad (1)$$

можно легко привести к виду

$$d[Z]/dt = k_{\text{расп}}([Z]_0 - [Z]) - 2fk_{\text{расп}}[I], \quad (2)$$

учитывая, что $d[Z]/dt = 2fd[I]/dt$ и $[Z]_0 - [Z] = 2f([I]_0 - [I])$, где $[Z]_0$ — начальная и текущая концентрации ингибитора, t — время.

Из экспериментальной зависимости $[Z] - t$ по уравнению (2) можно определить как $k_{\text{расп}}$, так и f , если построить функцию

$$\frac{d[Z]}{dt} = \phi([Z]_0 - [Z])$$

Другим способом нахождения f является упрощенное уравнение

$$f = \frac{[Z]_0 - [Z]}{2k_{\text{расп}}[I]_0 t}, \quad (3)$$

которое справедливо при условии $v_{\text{ин}} = \text{const}$, что с достаточной степенью точности соблюдается при $t \ll \tau_{1/2}$, где $\tau_{1/2}$ — период полураспада инициатора.

На рис. 3 приведена зависимость изменения концентрации стабильного радикала во времени, полученная методом ЭПР, для распада свободной и привитой АЦК в среде ТГФ при 65° . При этой температуре константы скорости распада привитой и свободной АЦК в ТГФ, измеренные по выделению азота, оказались практически одинаковыми и равными $\sim 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Однако из рис. 3 видно, что кривые изменения концентрации ингибитора существенно различаются, причем в случае привитого инициатора расход ингибитора во времени намного меньше. Вычисленные по уравнению (2) значения $k_{\text{расп}}$ равны $1,15 \cdot 10^{-3}$ и $0,65 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для привитого и свободного инициатора соответственно, что довольно хорошо совпа-

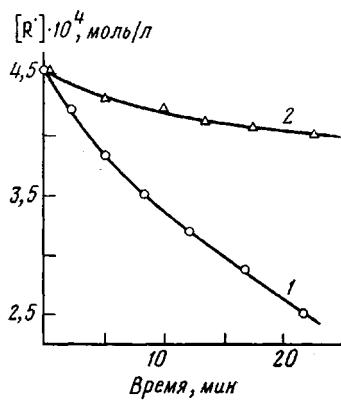


Рис. 3

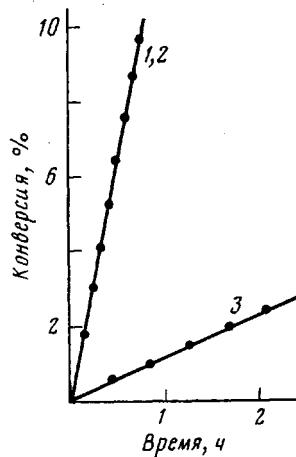


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые расхода 2,2,6,6-тетраметилпиперидон-1-оксила при распаде свободной (1) и привитой АЦК в ТГФ (2) при 65°. Начальная эффективная концентрация АЦК $3.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 4. Кинетика полимеризации ММА в массе при 65°: 1 - АЦК, 2 - Са-соль АЦК, 3 - привитая АЦК. Эффективная концентрация инициатора $1.78 \cdot 10^{-4}$ моль/моль ММА

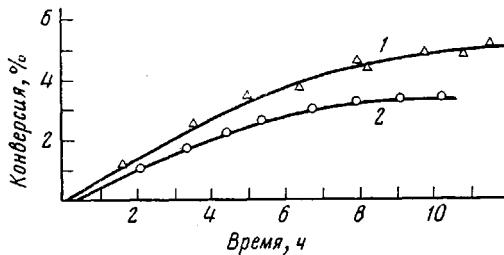


Рис. 5. Кинетика полимеризации ВХ (1) и АН (2) в массе при 65° в присутствии активированного мела в количестве 10%. Эффективная концентрация инициатора $1.78 \cdot 10^{-4}$ моль/моль мономера

дает с вышеупомянутыми значениями, полученными независимым методом по выделению азота. Но эффективность инициирования привитой АЦК, вычисленная по уравнению (2)³, оказалась существенно ниже (соответственно 0,02 и 0,11), что объясняется невозможностью диффузии «привитых» радикалов с поверхности мела в объем жидкой фазы. Обращает на себя внимание также несколько пониженное значение f свободной АЦК по сравнению с таким порофором, как ДАК. Это объясняется, по-видимому, ассоциативным взаимодействием по кислотным группам молекул исходного инициатора и образующихся радикалов [14, 15], что препятствует их диффузионному разделению и выходу из «клетки».

Влияние прививки АЦК на кинетику полимеризации. Для инициирования полимеризации ММА, АН и ВХ использовали активированный наполнитель, содержащий АЦК в количестве $5.3 \cdot 10^{-6}$ моль/м² поверхности мела (эффективная концентрация инициатора составляла $1.78 \cdot 10^{-4}$ моль/моль мономера). Как показали электронно-микроскопические исследования, уже при конверсии мономера в полимер менее 3% вся поверхность частиц мела покрыта полимерной «рубашкой».

Следует отметить резкое уменьшение скорости полимеризации на наполнителе-носителе по сравнению с процессом, инициированным чистой АЦК или ее Са-солью в отсутствие мела (рис. 4, 5)⁴. Столь существенное

³ Расчет по уравнению (3) по тангенсу угла наклона касательной к кривым рис. 3 при $t=0$ дал практически те же значения.

⁴ Специальными опытами было установлено, что введение мела до 10% к мономеру практически не оказывало влияния на полимеризацию ММА, инициированную ДАК.

падение скорости можно объяснить как уменьшением эффективности инициирования, так и топохимическими эффектами. Локализация реакций роста и обрыва цепей на поверхности твердой фазы может существенно повлиять на их кинетические параметры. Невозможность диффузионного разделения растущих цепей, химически связанных с поверхностью наполнителя, приводит к тому, что гибель их осуществляется лишь при взаимодействии радикалов, образующихся из одной молекулы инициатора. Этот так называемый «родственный» обрыв приводит к формальному изменению порядка скорости полимеризации по концентрации радикалов [16].

При протекании реакции роста цепей на поверхности частиц, приводящей к образованию и наращиванию полимерной «рубашки», снижается в ряде случаев локальная концентрация мономера вблизи активных центров и затрудняется транспорт молекул мономера к растущим радикалам. Последнее особенно характерно в случае АН и ВХ, кинетика полимеризации которых при инициировании привитой АЦК существенным образом отличается от кинетики полимеризации MMA (рис. 4, 5). Кинетическая кривая полимеризации MMA имеет на начальных стадиях нормальный прямолинейный вид, хотя процесс и протекает с низкой скоростью. Полимеризация же АН характеризуется затуханием во времени и запределиванием уже при образовании полимера в количестве 25% от мела, в то время как обычно АН полимеризуется с высокими скоростями и автускорением [13].

Подобное различие объясняется тем, что образующийся ПАН вследствие своей нерастворимости в собственном мономере блокирует активные инициирующие центры на поверхности частиц мела, затрудняя диффузию мономера к ним. После того как вся поверхность закрывается полимерной фазой, имеющей температуру стеклования $\sim 70^\circ$ [17], процесс запределяется и происходит микрокапсулирование частиц мела полимерной оболочкой.

Затухание скорости наблюдается и при полимеризации ВХ, полимер которого хотя и набухает в собственном мономере, но ограниченно. Ограниченнная набухаемость ПВХ приводит к несколько большему количеству образующегося полимера (рис. 5). Здесь имеет место, по-видимому, изменение кинетических параметров как реакций инициирования и обрыва, так и роста цепей вследствие уменьшения концентрации мономера у поверхности твердой фазы из-за ограниченной набухаемости ПВХ.

При полимеризации MMA диффузионное торможение реакции роста цепей не играет, по-видимому, определяющей роли, поскольку полимер неограниченно растворяется в реакционной среде. На основе теоретических предпосылок, изложенных в работе [18], можно допустить отсутствие диффузионного лимитирования полимеризации MMA на гетерогенных катализаторах.

Таким образом, при химической адсорбции инициаторов на поверхности твердой фазы могут существенно изменяться кинетические параметры всех элементарных реакций полимеризации. Полимеризация на наполнителях-носителях активных центров сопровождается микрокапсулированием наполнителей. Процесс подобного микрокапсулирования зависит от характера прививки инициатора, типа мономера, термодинамического взаимодействия полимера с реакционной средой и диффузионных эффектов.

Авторы выражают глубокую благодарность Г. П. Гладышеву, С. С. Иванчеву, В. В. Гузеву, А. И. Дьячкову, Э. Г. Померанцевой за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. А. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 53.
2. Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Каучурина Н. В., Балашова О. Б. Высокомолек соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1132.
3. Таубман А. Б., Блыскот Г. С., Янова Л. П. Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 3, с. 10.
4. Никулина Е. П. Химич. пром-сть за рубежом, 1977, № 7, с. 24.
5. Полетуха В. В. Дис. на соискание учен. ст. канд. хим. наук Киев: Гос. ун-т, 1972.

6. Dekking H. Y. Y. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 5, p. 1641; 1967, v. 11, № 1, p. 23.
7. Frechting A. C., Johnstone N. N., Shaw R. G. Pat. 3,971,753 (USA).—Printed in Official gazette, 1976, v. 948, № 4.
8. Литковец А. К., Цюлко Ф. И., Тимофеевич Н. Г. Докл. АН УССР. Серия Б, 1974, № 11, с. 1022.
9. Yamaguti U. K., Itaro S. O. Pat. 75780 (Japan).—Printed in Chem. Abstr., 1976, v. 85, № 18, 125903j.
10. Yamaguti U. K., Itaro S. O. Pat. 73584 (Japan).—Printed in Chem., Abstrs., 1976, v. 85, № 18, 125084S.
11. Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузев В. В., Шварев Е. П., Гладышев Г. П., Иванчев С. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 5, с. 1174.
12. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. 2-е изд., испр. и доп. М.: Высшая школа, 1969.
13. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 60, 97.
14. Иванчев С. С., Коноваленко В. В., Артым И. И., Ковбуз М. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 5, с. 1148.
15. Рахимов А. И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979, с. 227, 353.
16. Allen P. E. M., Patrick C. R. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, № 8, p. 1849.
17. Попов В. А., Островая Н. Б., Гладышев Г. П., Туреханов Т. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 739.
18. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 216.

Поступила в редакцию
8.IX.1980

**CHEMICAL MODIFICATION OF THE CALCIUM CARBONATE SURFACE
BY 4-AZO-*bis*-4-CYANOPENTANIC ACID AND ITS INFLUENCE
ON THE INITIATION AND POLYMERIZATION REACTIONS**

*Popov V. A., Zvereva Yu. A., Klimov Ye. S.,
Palaeva T. V., Grishin A. N.*

S u m m a r y

The interaction of 4-azo-*bis*-4-cyanopentanic acid initiator with chalk surface and the features of the polymerization in the presence of the filler being the carrier of active initiating centers have been studied. It was shown that the adsorption of the initiator onto the surface of solid phase could be accompanied by the essential change of kinetic parameters of reactions of its thermal degradation, initiation and polymerization of various monomers.