

УДК 541.64:691.215

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ
МЕЛА, АКТИВИРОВАННОЙ ДИКАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМ
ПЕРОКСИДОМ**

*Попов В. А., Зверева Ю. А., Гришин А. Н.,
Палаева Т. В., Фомин В. А.*

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата и акрилонитрила в присутствии мела, содержащего хемосорбированную пероксидянтарную кислоту. Показано, что химическая связь пероксида с поверхностью твердой фазы существенно влияет как на его инициирующую активность, так и на элементарные реакции полимеризации, протекающие на границе раздела фаз.

Работы по исследованию полимеризации на поверхности наполнителей приобретают большое значение в связи с развитием методов полимеризационного наполнения при создании композиционных материалов [1–4].

Данные по полимеризации виниловых мономеров на меле, активированном 4-азо-бис-4-цианпентановой кислотой, показали существенное влияние химической связи азосоединения с твердой фазой на его инициирующую активность [5, 6].

Представляло интерес исследовать влияние хемосорбции дикарбоксилсодержащего пероксида на наполнителе на процесс радикальной полимеризации.

В качестве пероксида использовали пероксидянтарную кислоту $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OO(O)CCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (ПЯК), в качестве наполнителя химически осажденный мел с удельной поверхностью $\sim 3 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $\sim 0,73 \text{ мкм}$, а в качестве мономеров метилметакрилат (ММА) и акрилонитрил (АН), различающиеся по способности растворять собственные полимеры.

ПЯК с содержанием основного вещества не ниже 99% получали из янтарного ангидрида и перекиси водорода [7].

Хемосорбцию ПЯК на мел проводили при $0\text{--}5^\circ$ в водно-ацетоновом растворе (1 : 3). Количество хемосорбированной ПЯК варьировали изменением концентрации пероксида в растворе и продолжительности реакции прививки и контролировали подометрически [8] и ИК-спектроскопией на приборе UR-20. Характеристика ИК-спектров свободной и хемосорбированной ПЯК дана в табл. 1¹.

Таблица 1

Данные ИК-спектров свободной и хемосорбированной ПЯК

Частоты колебаний ПЯК, см^{-1}		Отнесения
свободной	хемосорбированной	
900	900	Валентные, О—О
1070	1070	Деформационные, $\text{C}(\text{O})\text{OO(O)C}$
1100	1100	Валентные, С—О в $\text{C}(\text{O})\text{OO(O)C}$
Отсутствует	1550	Валентные, С=О в карбоксильном ионе
Отсутствует	1570	
1700	Отсутствует	Валентные, С=О в COOH
1780	1780	
1810	1810	Валентные, С=О в $\text{C}(\text{O})\text{OO(O)C}$
3200–3500	Отсутствует	Валентные, О—Н в COOH

Как видно из табл. 1, при взаимодействии ПЯК с мелом изменяются спектральные характеристики карбоксильной группы и остаются без изменения частоты поглощения диацильного пероксидного фрагмента.

¹ Авторы благодарят Ф. Д. Нозрину и Е. С. Климова за получение и обсуждение данных ИК- и ЭПР-спектроскопии.

Кинетику термического разложения ПЯК в диоксане изучали в интервале температур 50–90°. Концентрацию нераспавшегося пероксида контролировали иодометрически. Для подавления индуцированного разложения ПЯК в диоксане вводили стирол [9]. Эффективность инициирования оценивали ингибиторным методом по изменению концентрации стабильного радикала — дифенилцирклизидразила (ДФЦГ) в отсутствие кислорода [10]. Об изменении концентрации ДФЦГ судили по спектрам ЭПР, которые снимали на серийном радиоспектрометре РЭ-1301.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом с использованием дилатометра с магнитной мешалкой. Полученные полимеры отделяли от мела обработкой разбавленной соляной кислотой и очищали переосаждением. Молекулярную массу ПММА определяли вискозиметрически [11] в хлороформе при 25°: $[\eta]=4,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,80}$.

Диоксан и мономеры очищали по известным методикам.

Хемосорбция ПЯК приводит к протеканию полимеризации преимущественно на границе раздела фаз. Так, в дилатометре с мономером и активированным мелом после предварительного перемешивания и последующего

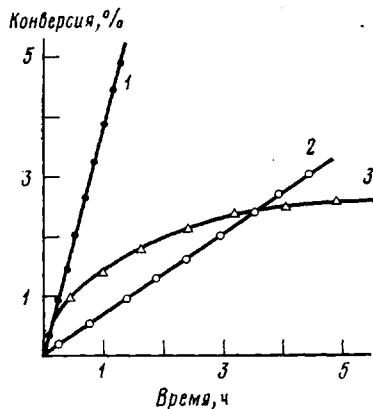


Рис. 1. Кинетика полимеризации MMA (1, 2) и АН (3) при 60° в присутствии свободной (1) и хемосорбированной (2, 3) ПЯК. [ПЯК] = $2,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л

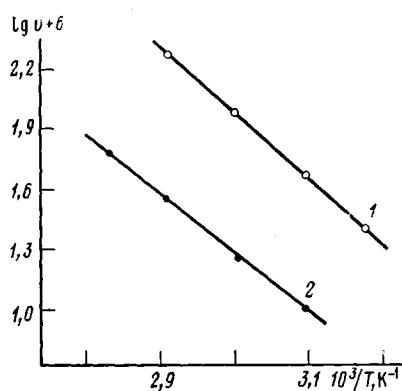


Рис. 2. Температурная зависимость скорости полимеризации MMA, инициированной свободной (1) и хемосорбированной (2) ПЯК. [ПЯК] = $2,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л

нагревания до 60° при выключенной мешалке образование полимера наблюдали только в нижнем слое мономера, содержащем осевшие частицы наполнителя. Инициирование на поверхности приводило к тому, что полимеризация АН характеризовалась с самых начальных стадий затуханием скорости и запределиванием (рис. 1). Полимерная оболочка составляла в указанных условиях 26% от мела. Поскольку оба радикала, образовавшиеся при распаде привитой молекулы ПЯК, химически связаны с твердой фазой, то они не могли диффундировать с поверхности в объем жидкой фазы². Поэтому радикальные центры на поверхности постепенно блокируются нерастворимым в мономере ПАН и становятся недоступными для молекул АН из-за диффузионных затруднений.

Полимеризация же MMA протекает на начальных стадиях с постоянной скоростью (рис. 1). Так как ПММА в отличие от ПАН неограниченно набухает в собственном мономере, то диффузия молекул MMA через полимерную оболочку к поверхности не лимитирует реакцию роста цепи. Так, если принять коэффициент диффузии $D=10^{-7}$ см²/с [10], а толщину полимерной оболочки $l=10^{-6}$ см, то время диффузии мономера, рассчитанное по уравнению $\tau=l^2/6D$, намного ниже времени жизни радикала, и, следовательно, концентрация MMA на поверхности частиц $[M]_s$ практически будет равна его концентрации в объеме жидкой фазы $[M]_v$.

Однако следует отметить, что полимеризация на границе раздела фаз протекает с более низкой скоростью (рис. 2) и имеет несколько меньшее значение энергии активации ($E_a=57$ кДж/моль), чем в случае инициирования свободной ПЯК ($E_a=66$ кДж/моль).

² Часть радикалов может мигрировать с поверхности за счет реакции передачи цепи.

Для определения порядка реакции полимеризации MMA по инициатору эффективную концентрацию ПЯК в мономере изменяли как количеством активированного мела при постоянной поверхностной концентрации ПЯК на частицах, равной $2,85 \cdot 10^{-6}$ моль/м², так и концентрацией хемосорбированной ПЯК на поверхности частиц мела при постоянном его содержании в MMA. Вычисленный порядок по инициатору в обоих случаях равен 0,5 (рис. 3), что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей, который, однако, имеет некоторые особенности в связи с локализацией активных центров на поверхности.

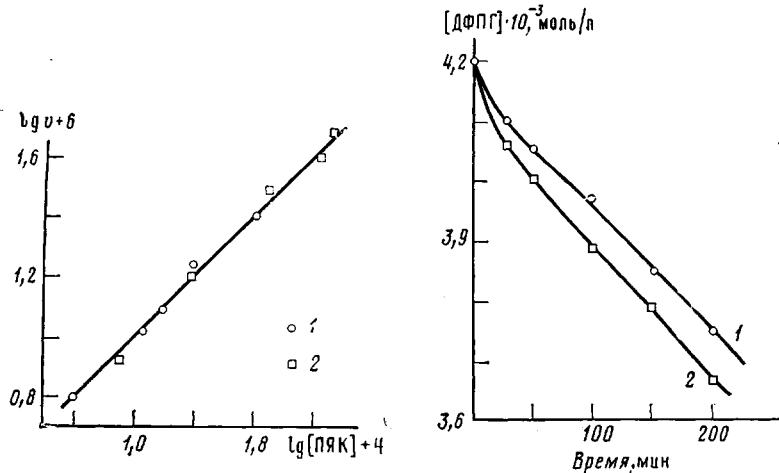


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации MMA от концентрации хемосорбированной ПЯК в мономере при постоянной поверхностной концентрации ее на меле (1) и при постоянном содержании активированного мела в мономере (2). Температура полимеризации 60°

Рис. 4. Кинетические кривые расходования ДФПГ при распаде свободной (1) и хемосорбированной (2) ПЯК в диоксане при 50°. Начальная концентрация свободной ПЯК $2,20 \cdot 10^{-2}$ моль/л, хемосорбированной ПЯК $4,20 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Так, ММ ПММА, полученного на поверхности наполнителя, несколько ниже, чем в объеме мономера при инициировании свободной ПЯК в условиях равной скорости инициирования ($0,45 \cdot 10^6$ и $2,11 \cdot 10^6$ соответственно).

Вычисленные по уравнению $\bar{p}v = k_p^2[M]^2/k_0$ значения k_p^2/k_0 при 50° равны $1,9 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с для хемосорбированного и $8,6 \cdot 10^{-3}$ л/моль·с для свободного пероксида (\bar{p} – степень полимеризации, v – скорость полимеризации, $[M]$ – концентрация мономера, k_p и k_0 – константы скорости роста и обрыва цепей). Так как реакция роста цепи протекает в кинетической области и $[M]_s = [M]v$, то получим, что k_0 на границе раздела фаз приблизительно в 5 раз больше, чем в условиях гомогенной полимеризации. Увеличение скорости обрыва обусловлено, по-видимому, тем, что оба растущих радикала при распаде привитой молекулы ПЯК сразу образуют объединенный макромолекулярный клубок, вероятность встречи активных концов в котором возрастает.

Хемосорбция ПЯК влияет и на реакцию инициирования. Так, скорость термораспада хемосорбированной ПЯК существенно выше в исследованном интервале температур (табл. 2), причем реакция гомолиза в диоксане в присутствии стирола подчиняется уравнению реакции первого порядка. Обработка температурной зависимости $k_{расп}$ в соответствии с формулой $k_{расп} = A \cdot e^{-E_a/RT}$ дала следующие значения входящих в нее констант

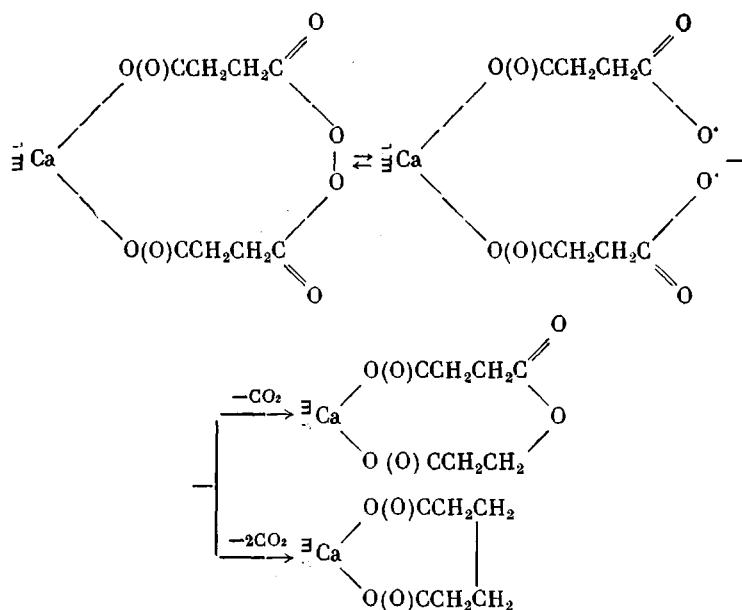
	Свободная ПЯК	Хемосорбированная ПЯК
E_a , кДж/моль	106 ± 2	95 ± 2
$\lg A [c^{-1}]$	$11,7 \pm 0,3$	$10,8 \pm 0,3$

Таблица 2

Некоторые кинетические параметры реакции термического разложения свободной и хемосорбированной ПЯК в диоксане в присутствии стирола
[ПЯК]=0,01 моль/л, [стирол]=0,04 моль/л)

T°	$k_{\text{расп.}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$		T°	$k_{\text{расп.}} \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	
	свободной ПЯК	хемосорбированной ПЯК		свободной ПЯК	хемосорбированной ПЯК
50	0,40	3,46	70	3,97	28,82
53	—	5,51	75	6,84	—
55	0,75	—	80	11,04	—
60	—	9,92	85	19,52	—
65	—	17,54	90	29,51	—

Как и в случае 4-азо-бис-4-цианпентановой кислоты [5], следует отметить понижение энергии активации термического разложения для хемосорбированной ПЯК³. Однако высокая вероятность рекомбинации радикальной пары из-за невозможности ее диффузионного разделения должна привести к падению эффективности инициирования



Эффективность инициирования f вычисляли по уравнению $f = \Delta[Z]/2k_{\text{расп.}}[C]t$, где $\Delta[Z]$ — изменение концентрации ингибитора. ДФПГ, $[C]$ — концентрация инициатора, t — время.

Изменение $[Z]$ во времени представлено на рис. 4. Величину f определяли по наклону касательной в момент времени $t \ll \tau_{1/2}$, где $\tau_{1/2}$ — период полураспада инициатора. Вычисленные значения в среде диоксана при 50° равны 0,21 и 0,01 соответственно для свободной и хемосорбированной ПЯК, т. е. f падает более чем на порядок при прививке дикарбоксилсодержащего пероксида к мелу, причем это падение f более существенно, чем возрастание $k_{\text{расп.}}$. Следовательно, скорость инициирования на поверхности твердой фазы уменьшается по сравнению с гомогенной системой.

Таким образом, кинетические особенности радикальной полимеризации в присутствии наполнителей, активированных дикарбоксилсодержащим пероксидом в существенной мере определяются топохимическими и диффузионными эффектами, связанными с развитием процесса на границе раздела фаз.

³ Аномально низкое значение E_a распада свободной ПЯК в диоксане связано, по-видимому, с явлением ассоциации молекул инициатора по карбоксильным группам.

Авторы благодарят Н. С. Ениколопяна, Г. П. Гладышева, С. С. Иванчева, В. В. Гузеева за интерес к работе и ценную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопов Н. С. Природа, 1980, № 8, с. 62.
2. Ениколопов Н. С., Вольфсон С. А. Пласт. массы, 1980, № 11, с. 9.
3. Иванчев С. С., Ениколопов Н. С., Половоз Б. В., Сыров А. А., Примаченко О. Н., Поляков А. Н. А. с. 787411 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 46, с. 97.
4. Yamaguti U., Itaro S. Pat. 75780, 1976 (Japan).—Printed in Chem. Abstrs, 1976, v. 85, № 18, 125983 j.
5. Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузеев В. В., Шварев Е. П., Гладышев Г. П., Иванчев С. С. Докт. АН СССР, 1980, т. 252, № 5, с. 1174.
6. Попов В. А., Зверева Ю. А., Климов Е. С., Палаева Т. В., Гришин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 729.
7. Карножицкий В. Органические перекиси. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 66.
8. Фомин В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГПИ им. А. А. Жданова, 1973, с. 90.
9. Фомин В. А., Овчинникова Ю. И., Нозрина Ф. Д., Эглис В. С. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, вып. 5, с. 1076.
10. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 27, 149.
11. Шагенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. Н., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 11.

Поступила в редакцию
13.IV.1981

POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS ON THE CHALK SURFACE ACTIVATED BY DICARBOXYL-CONTAINING PEROXIDE

Popov V. A., Zvereva Yu. A., Grishin A. N.,
Palaeva T. V., Fomin V. A.

Summary

The radical polymerization of methyl methacrylate and acrylonitrile in the presence of chalk containing chemisorbed peroxydisuccinic acid has been studied. The essential effect of the chemical bond of peroxide molecule with the surface of solid phase on its initiating activity and on the elementary reactions of polymerization proceeding in interface was shown.