

УДК 541 (64+14)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ**

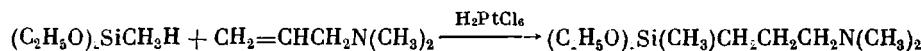
*Андранинов А. К., Оленин А. В., Зубов В. П.,
Кашутина Э. А., Жданов А. А., Кабанов В. А.*

Проведено химическое модифицирование поверхности силикагеля и аэросила γ -(диметиламинопропил)метилдизотоксисиланом и (диэтиламинометил)триэтоксисиланом. Предварительная активация кремнезема силанами позволяет осуществлять прививочную полимеризацию метилметакрилата и стирола в присутствии флуоренона, антрахинона, бензофенона и метилового эфира бензоина под действием видимого света. Изучено влияние времени реакции, концентрации флуоренона, полярности растворителя и химической природы ароматического кетона на выход привитого полимера и гомополимера, а также на молекулярные массы привитых цепей.

В последнее время большое внимание уделяется изучению полимеризации мономеров на твердых неорганических материалах, являющихся основой для создания высоконаполненных композиционных материалов. Методы химической прививки полимеров к поверхности неорганических материалов интенсивно разрабатываются. Однако, несмотря на заметные успехи в этом направлении, описанные способы в большинстве случаев не обеспечивают высокого выхода привитого полимера и не дают возможности проводить прививочную полимеризацию в мягких условиях.

Фотохимическое инициирование, осуществляющееся, как правило, облучением системы УФ-светом, широко используется для проведения полимеризации в растворах и прививочной полимеризации на органических материалах. Применение УФ-света для инициирования прививочной полимеризации на неорганических материалах ограничивается неоднородностью образцов и непрозрачностью большинства гетерогенных реакционных смесей в УФ-области спектра. Большинство неорганических материалов, применяемых в качестве наполнителей термопластов, оптически прозрачны в интервале длин волн от 400 до 450 нм. Поэтому представляло интерес использовать именно эту область спектра для инициирования прививочной полимеризации на твердых неорганических материалах. Лэдвисом и сотр. [1] было показано, что система флуоренон — третичный амин может служить эффективным инициатором радикальной полимеризации под действием света с $\lambda=405$ нм. Можно было предполагать, что если на поверхности кремнезема химически закрепить один из соинициаторов (третичную аминогруппу), то это позволит осуществить в мягких условиях синтез привитых полимеров на твердах неорганических материалах.

В качестве модификаторов поверхности кремнезема в работе были использованы синтезированный нами γ -(диметиламинопропил)метилдизотоксисилан (ДПС) и (диэтиламинометил)триэтоксисилан (ДМС) производства Редкинского опытного завода. ДПС получали реакцией каталитического гидросилилирования диметилаллиламида метилдизотоксисиланом



Выход хроматографически чистого ДПС составлял 27% (т. кип. 328–330 К при 133 Па, n_D^{20} 1,4190). Строение полученного соединения подтверждено данными ЯМР-спектроскопии и элементным анализом. ДМС очищали двукратной перегонкой в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 338 К (266 Па).

Выход, г/г силикагеля

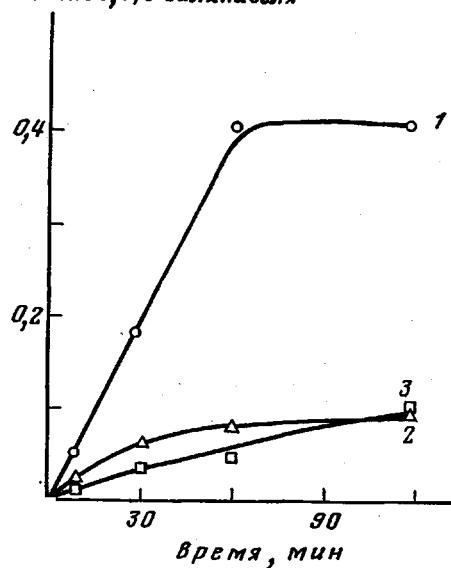


Рис. 1

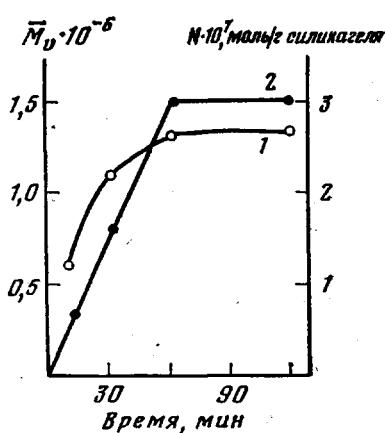


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости выхода привитого ПММА (1), гомополимера (2) на 1 г силикагеля, модифицированного ДПС в системе аминоорганосиликагель – флуоренон – ММА, и выхода ПММА (3), образовавшегося в системе флуоренон – ММА, от времени реакции. Здесь и на рис. 2: фотоинициирование $\lambda=405$ нм, концентрация флуоренона в реакционной смеси $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 293 К

Рис. 2. Зависимости ММ привитого ПММА (1) и числа привитых цепей (2) от времени реакции в системе силикагель, модифицированный ДПС – флуоренон – ММА

В качестве модифицируемых неорганических материалов были использованы силикагель марки L (100/160) с удельной поверхностью $343 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметром пор 80 \AA и аэросил марки А-300 с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$. Модификация кремнеземов проводили 3%-ным раствором аминоорганосилана в абсолютном толуоле при кипячении в течение 30 ч. Для удаления непрореагировавшего аминоорганосилана, сорбированного на поверхности кремнезема, образцы промывали в аппарате Сокслета абсолютным толуолом в течение 25 ч. Аминоорганикремнеземы сушили в вакууме при 388–393 К до постоянного веса. Удельную концентрацию функциональных групп в образце рассчитывали по данным элементного анализа.

Технический ММА, не содержащий ингибитора, перегоняли под вакуумом в токе аргона (т. кип. 316,5–317 К / 13,3 кПа). Технический стирол, не содержащий ингибитора, очищали перегонкой в вакууме, в токе аргона (т. кип. 357–358 К / 13,3 кПа).

Прививочную полимеризацию проводили в вакууме при 293 К. В ампулу для фотохимического инициирования прививки помещали навеску модифицированного кремнезема, дозированное количество ароматического кетона, вакуумировали при давлении 1,3 Па в течение 0,5 ч и затем переконденсировали предварительно дегазированный мономер. По окончании переконденсации ампулу отпаявали. В качестве источника света использовали иодно-кварцевую лампу мощностью 150 Вт. Выделение света нужной длины волны осуществляли светофильтром «Hg Mon 405 Carl Zeiss Jena» (ГДР).

Гомополимер экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 20 ч, выход привитого полимера определяли гравиметрически растворением модифицированного образца в плавиковой кислоте по методике [2]. Степень прививки рассчитывали как отношение веса привитого полимера к весу исходного модифицируемого материала, а эффективность прививки – как отношение веса привитого полимера к сумме весов привитого и побочно образовавшегося гомополимера.

ММ привитых цепей определяли вискозиметрически по методике [3].

Удельную поверхность аминоорганикремнеземов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на хроматографе «Цвет 200» (модель 211).

ИК-спектры аэросила, модифицированного ДМС, записывали на спектрофотометре UR-20, УФ-спектры ароматических кетонов – на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

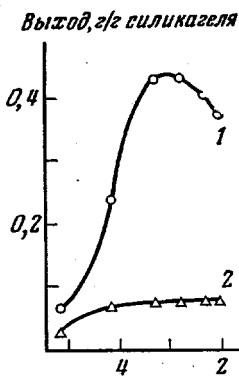


Рис. 3

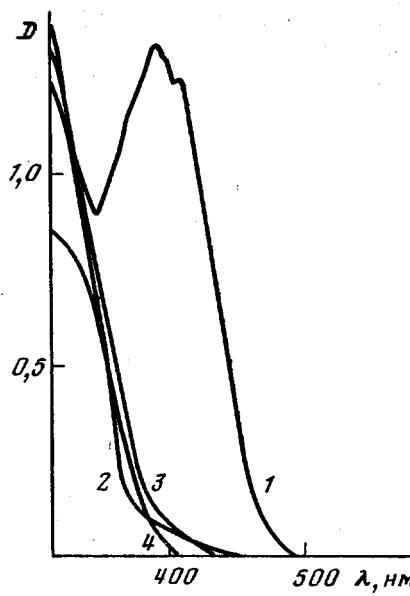
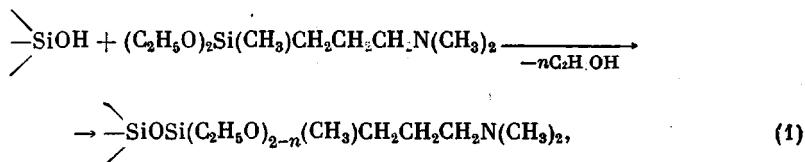


Рис. 4

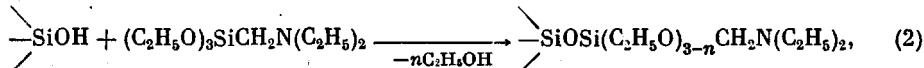
Рис. 3. Зависимости выхода привитого ПММА (1) и гомополимера (2), модифицированного ДПС в системе аминоорганосиликагель – флуоренон – MMA, от концентрации флуоренона Φ (фотоинициирование $\lambda = 405 \text{ нм}$, продолжительность реакции 60 мин, 293 K)

Рис. 4. Спектры поглощения растворов флуоренона (1), антрахинона (2), метилового эфира бензоина (3) и бензофенона (4) в метаноле (концентрация кетонов $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$)

Реакции ДПС (реакция (1)) и ДМС (реакция (2)) с поверхностными реакционноспособными гидроксильными группами силикатного материала можно представить следующими схемами:



где $n = 1, 2$.



где $n = 1, 2, 3$.

В ИК-спектре модифицированного аэросила наблюдается практически полное отсутствие полосы свободных гидроксильных групп при 3745 см^{-1} , характерной для немодифицированного аэросила, что свидетельствует о замещении их в значительной степени органическими радикалами [4].

Таблица 1

Фотоинициирование прививочной полимеризации MMA на силикагеле, модифицированном ДПС, различными ароматическими кетонами

(Концентрация ароматических кетонов в реакционной смеси $6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, продолжительность реакции 60 мин, 293 K)

Ароматический кетон	Степень прививки, %	Эффективность прививки, %	Общий выход полимера, г/г силикагеля
Флуоренон	38,7	85,6	0,451
Антрахинон	8,0	56,5	0,130
Метиловый эфир бензоина	6,2	14,8	0,167
Бензофенон	5,1	57,9	0,034

Экспериментально установлено, что модифицирование силикатных материалов органосиланами сопровождается уменьшением их удельной поверхности, причем в значительной степени это наблюдается в случае модификации узкопористых силикагелей трифункциональными органосиланами, способными образовывать пространственные структуры полиоргансилоксанов. Так, при модификации силикагеля трифункциональным ДМС удельная поверхность образца уменьшилась на 40%, в то время как удельная поверхность силикагеля, обработанного бифункциональным ДПС, уменьшилась лишь на 10% при практически одинаковом содержании функциональных групп в образцах.

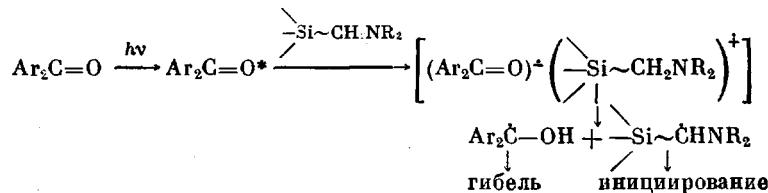
Таблица 2

Прививка ПММА к поверхности различных аминоорганокремнеземов

(Концентрация флуоренона в реакционной смеси $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
продолжительность реакции 60 мин, 293 К)

Аминоорганокремнезем	Удельная концентрация амино-групп $\text{c} \cdot 10^4$, моль/г	Удельная поверхность, м ² /г	Выход полимера, г/г силикагеля	Степень прививки, %	Эффективность прививки, %
Силикагель, модифицированный ДПС	6,1	308	0,45	38,7	85,6
Силикагель, модифицированный ДМС	6,7	205	0,61	5,2	8,6
Аэросил, модифицированный ДМС	10,2	250	0,62	24,6	40,0

Механизм инициирования полимеризации в системе третичный амин — флуоренон — ММА недостаточно изучен, однако, согласно результатам, полученным в работе [1], можно предположить следующую схему инициирования прививочной полимеризации в гетерогенной системе аминоорганокремнезем — флуоренон — ММА:



На рис. 1 приведены результаты опытов по проведению прививочной полимеризации в системе силикагель, модифицированный ДПС — флуоренон — ММА. Параллельными опытами было показано, что при использовании света с $\lambda = 405$ нм флуоренон может также выступать в качестве сенсибилизатора и инициировать полимеризацию ММА (рис. 1, кривая 3). Из рисунка видно, что выход привитого полимера вначале линейно возрастает с увеличением продолжительности реакции, а затем достигает предельного значения. Поскольку к моменту достижения предельной степени прививки количество образовавшихся привитых макромолекул значительно ниже (на три порядка) количества аминогрупп на поверхности силикагеля, служащих инициирующими центрами, прекращение полимеризации не может быть обусловлено прекращением инициирования. Наличие предела, по-видимому, следует связать с переходом полимера, образовавшегося в порах силикагеля, в стеклообразное состояние. Оценки показывают, что концентрация полимера в объеме пор силикагеля составляет $\sim 70\%$, что близко к предельной конверсии ММА при данной температуре. При любом времени реакции количество побочного образующегося гомополимера не превышает 20% от общего количества заполимеризованного ММА, причем практически весь гомополимер, образующийся в данных условиях, получа-

ется за счет сенсибилизирующего действия флуоренона, приводящего к инициированию полимеризации в объеме (рис. 1, кривые 2 и 3). Зависимость ММ и числа привитых цепей ПММА от времени приведены на рис. 2. Существенный рост степени полимеризации привитых макромолекул (кривая 1) до достижения предельных значений, по-видимому, связан с малой вероятностью бимолекулярного обрыва цепей вследствие прикрепления растущих радикалов к поверхности силикагеля и быстрого возрастания концентрации полимера в привитом слое.

Линейность зависимости числа привитых цепей от времени (рис. 2, кривая 2) позволяет сделать вывод о постоянстве скорости инициирования прививочной полимеризации. Скорость инициирования, определенная по тангенсу угла наклона линейного участка кривой, составляет $8 \cdot 10^{-9}$ моль/л·с, что свидетельствует о высокой эффективности данного метода инициирования.

Зависимость выхода привитого ПММА от концентрации флуоренонаносит экстремальный характер (рис. 3, кривая 1). Максимальный выход привитого полимера наблюдается при концентрациях соинициатора от $6 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что соответствует соотношению концентрации флуоренона и амина, равному 0,01. Эти результаты совпадают с данными для гомогенной системы триэтиламин – флуоренон – ММА [1].

Существенное влияние на выход привитого полимера оказывает полярность растворителя. Степень прививки ПММА на силикагель, модифицированный ДПС, достигает 30% при полимеризации в 5 М растворе мономера в бензоле и 2% при полимеризации в ацетоне в тех же условиях. Уменьшение выхода привитого полимера при увеличении полярности растворителя, видимо, обусловлено тем, что реакция инициирования полимеризации системой третичный амин – флуоренон является результатом взаимодействия молекул флуоренона в триплетном состоянии с молекулами амина, а вероятность перехода молекул флуоренона из синглетного в триплетное состояние уменьшается с увеличением полярности растворителя [1, 5].

Для проведения прививочной полимеризации ММА на силикагель, модифицированный ДПС, под действием видимого света были использованы также другие ароматические кетоны – антрахинон, бензофенон и метиловый эфир бензоина (табл. 1). Из данных таблицы видно, что наибольшей степени прививки ПММА на модифицированный силикагель удается достичь при использовании в качестве соинициатора флуоренона. Невысокие выходы привитого полимера при инициировании полимеризации другими ароматическими кетонами можно объяснить тем, что максимумы оптического поглощения этих соединений находятся в УФ-области спектра (рис. 4).

Результаты опытов по прививке ПММА на различных аминооргансо-кремнеземах приведены в табл. 2. Как видно из данных таблицы, использование в качестве модификатора поверхности аэросила и силикагеля ДМС, имеющего три функциональные группы у атома кремния, также позволяет проводить фотоинициированную прививочную полимеризацию ММА, однако степень прививки ПММА в этом случае несколько ниже, чем для ДПС. Значительное снижение выхода полимера, привитого к поверхности силикагеля, модифицированного ДМС, возможно, связано с протеканием реакции поликонденсации трифункционального силана, приводящей к уменьшению удельной поверхности аминооргансо-кремнезема и эффективной поверхностной концентрации аминогрупп.

Предварительная активация поверхности кремнезема аминооргансиланами позволяет также осуществлять прививочную полимеризацию других виниловых мономеров. Так, степень прививки ПС к поверхности силикагеля, модифицированного ДПС, составляет 12%, эффективность – 67%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ledwith A., Bosley J. A., Purbrick M. D.* J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1978, v. 61, p. 95.
2. *Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 423.
3. *Billmayer F. W., de Then C. B.* J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4763.
4. *Киселев А. В., Лыгин В. И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972, с. 141.
5. *Caldwell R. A.* Tetrahedron Letters, 1969, № 26, p. 2121.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25.V.1982

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейцова
АН СССР

STUDY OF PHOTONITIATED GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS ON INORGANIC MATERIALS

*Andrianov A. K., Olenin A. V., Zubov V. P.,
Kashutina E. A., Zhdanov A. A., Kabanov V. A.*

Summary

The surface of silica gel and aerosil has been chemically modified by γ -(dimethylaminopropyl)methyldiethoxysilane and (diethylaminomethyl)triethoxysilane. Preliminary activation of silica by silanes permitted to accomplish the graft polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of fluorenone, anthraquinone, benzophenone and methyl ester of benzoine under the action of visible light. The influence of time of reaction, concentration of fluorenone, polarity of the solvent and chemical nature of aromatic ketone on the yield of grafted polymer and homopolymer and on molecular masses of grafted chains was studied.