

УДК 541(64+14):542.952

**ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
ФОТОИНИЦИИРОВАННАЯ СИСТЕМАМИ R—CCl₃ — КАРБОНИЛЫ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Андранинов А. К., Оленин А. В., Сапрыгин О. Н.,
Гарина Е. С., Зубов В. П., Кащутин Э. А.,
Жданов А. А.*

Модифицированием поверхности силикагеля и аэросила (метилдихлорсилил) пропиловым эфиром трихлоруксусной кислоты получены органические соединения с химически привитыми функциональными CCl₃-группами (R—CCl₃). Показано, что использование инициирующей системы R—CCl₃ — Mn₂(CO)₁₀ позволяет осуществлять прививочную полимеризацию метилметакрилата и стирола под действием видимого света. Изучено влияние времени реакции, концентраций Mn₂(CO)₁₀ и CCl₃-групп на выход, ММ и ММР привитого ПММА.

Интенсивное развитие исследований полимеризации на поверхности дисперсных неорганических веществ, наблюдаемое в последние годы, во многом определяется практическими потребностями, связанными с получением модифицированных наполнителей, пигментов и высоконаполненных композиционных материалов [1]. Большое внимание уделяется разработке методов химической прививки полимеров к поверхности неорганических материалов [2–6], однако большинство известных способов не дает возможности проводить прививочную полимеризацию в мягких условиях. Оптическая прозрачность в видимой области спектра многих гетерогенных реакционных смесей, состоящих из дисперсного наполнителя и мономера, позволяет использовать фотохимическое инициирование для проведения жидкофазной прививочной полимеризации на неорганических материалах, однако это требует применения систем, активных в соответствующем спектральном диапазоне.

Ранее было показано [7], что в качестве такого рода фотоинициатора может быть использована система карбонил марганца — кремнезем с химически привитыми к его поверхности CCl₃-группами (R—CCl₃). Следует отметить, что способы проведения прививочной полимеризации на стеклянных шариках, содержащих поверхностные трихлорметильные и трихлорсилильные группы, описаны в работах [3, 4], где полимеризацию инициировали термически, используя в качестве инициатора карбонилы молибдена и никеля. Однако различие механизмов термоинициирования карбонилами молибдена и никеля [3] и фотоинициирования карбонилом марганца [8, 9], характеристик неорганических материалов и способов модификации поверхности не позволяет сравнивать полученные результаты. Кроме того, в работах [3, 4] практически отсутствуют данные по кинетике процесса и молекулярным характеристикам образующихся полимеров.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетических закономерностей прививочной полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола, фотоинициированной системами R—CCl₃ — Mn₂(CO)₁₀.

Модификатор поверхности кремнезема — (метилдихлорсилил)пропиловый эфир трихлоруксусной кислоты (ЭХК) синтезировали реакцией каталитического гидросилирования аллилового эфира трихлоруксусной кислоты метилдихлорсиланом [10]. Полученным соединением осуществляли обработку поверхности силикагеля (L 100/160) и аэросила (А-300) по методике [10].

Технический ММА, не содержащий ингибитора, перегоняли в вакууме в токе аргона (т.кип. 43,5–44°/100 мм рт.ст.). Стирол, не содержащий ингибитора, очищали перегонкой в вакууме в токе аргона (т.кип. 84–85°/100 мм рт.ст.).

Прививочную полимеризацию проводили в вакууме при 20°. В ампулу для фотокимического инициирования прививки помещали навеску модифицированного кремнезема, дозированное количество карбонила металла, вакуумировали при давлении 10⁻² мм рт. ст. в течение 0,5 ч и затем переконденсировали предварительно дегазированный мономер. После окончания переконденсации ампулу отпаявали. Отношение веса неорганического материала к весу мономера в реакционной смеси составляло 1 : 9. В качестве источника света использовали иодно-кварцевую лампу мощностью 150 Вт. Выделение света длиной волны 436 нм осуществляли светофильтром Hg-Mon-436 («Carl Zeiss, Jena»).

После окончания опыта гомополимер экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета 20 ч, выход привитого полимера определяли гравиметрически растворением модифицированного образца в плавиковой кислоте по методике [11].

Величины \bar{M}_n и \bar{M}_w полученных полимеров определяли методом ГПХ в ДМФ при 20° на универсальном жидкостном хроматографе ХЖ-1303. В качестве насадки использовали стекло CPC-10 («Electro-Nucleonics, Inc.»).

Число привитых цепей рассчитывали как отношение выхода привитого полимера на 1 г кремнезема к M_n .

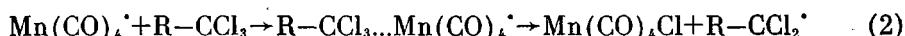
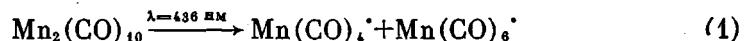
Средневязкостные ММ привитых цепей определяли по методике [12].

Поверхностное соединение, образующееся в результате обработки кремнезема ЭХК, имеет структуру



где $x=0$ или 1.

Исходя из механизма фотоинициирования, предложенного для системы $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} - \text{CCl}_4 - \text{MMA}$ [8, 9], можно предположить следующую схему инициирования полимеризации в системе $\text{R}-\text{CCl}_3 - \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} - \text{мономер}$



$\text{R}-\text{CCl}_2^\cdot + \text{M} \rightarrow$ инициирование полимеризации.

Использование системы $\text{R}-\text{CCl}_3 - \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ позволяет осуществлять прививочную полимеризацию ММА и стирола. Так, степень прививки ПС к поверхности силикагеля, модифицированного ЭХК, при времени реакции 1 ч и концентрации $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 4,2 · 10⁻⁴ моль/л составляет 38%, степень прививки ПММА в тех же условиях – 35%. Прививочная полимеризация в данных системах сопровождается образованием гомополимера, выход которого зависит от условий реакции и равен 2–30% от общего количества заполимеризованного мономера. Причины образования гомополимера и методы его устранения будут рассмотрены в следующей нашей публикации. Более подробные кинетические исследования проведены для ММА.

В качестве инициаторов прививочной полимеризации были использованы также карбонилы молибдена и вольфрама. Однако максимумы оптического поглощения этих соединений лежат в УФ-области спектра, что определяет низкую скорость полимеризации под действием видимого света. Выход привитого ПММА на 1 г силикагеля, модифицированного ЭХК, при времени реакции 1 ч составляет 0,015 г в обоих случаях (концентрация карбонила 4,2 · 10⁻⁴ моль/л).

Результаты опытов по прививочной полимеризации в системе силикагель, модифицированный ЭХК – $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ – ММА приведены на рис. 1. Предварительно было показано, что в системах немодифицированный силикагель – $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ – ММА, силикагель, модифицированный хлорметилметилдихлорсиланом – $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ – ММА, а также в отсутствие ненеорганического материала в тех же условиях полимеризация не происходит.

Выход привитого полимера (рис. 1, а) и число привитых цепей (рис. 1, б) возрастают с увеличением времени реакции, а затем достигают предельного значения. Значение \bar{M}_n привитого полимера вначале возрастает с увеличением времени реакции, затем уменьшается при дальнейшем

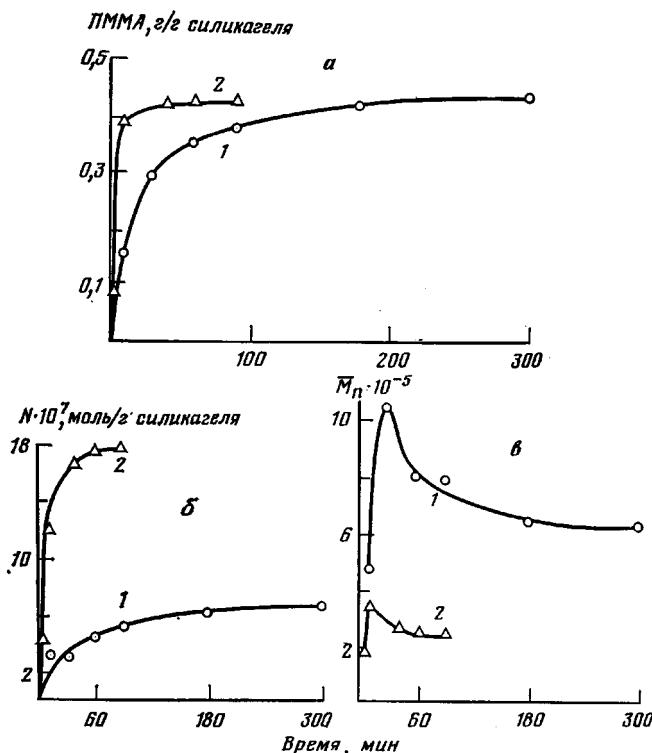


Рис. 1. Зависимость от времени реакции выхода привитого ПММА (а), числа привитых цепей (б) и их \bar{M}_n (в) в системе силикагель, модифицированный ЭХК — $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ — ММА при концентрациях $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ $4,2 \cdot 10^{-4}$ (1) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2)

протекании процесса (рис. 1, в), что связано с уменьшением мгновенной массы образующихся макромолекул.

Скорость инициирования, оценить которую можно по тангенсу угла наклона касательной к кривой зависимости числа привитых цепей от времени реакции (рис. 1, б), для начального участка кривых составляет $4 \cdot 10^{-8}$ и $4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с при концентрациях $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ $4,2 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно и концентрации CCl_3 -групп $5,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При дальнейшем увеличении времени реакции скорость инициирования понижается.

При прививочной полимеризации на поверхности аэросила выход привитого полимера (рис. 2, кривая 1) и число привитых цепей (рис. 2, кривая 2) возрастают с увеличением продолжительности облучения, в то время как скорость инициирования снижается. Начальная скорость инициирования (концентрация $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, CCl_3 -группы $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л) составляет $4 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, что больше соответствующего значения для силикагеля в 10 раз. Более высокое значение скорости инициирования полимеризации на поверхности аэросила, возможно, объясняется меньшим рассеянием света системой аэросил — ММА, по сравнению с системой силикагель — ММА. Зависимости выхода привитого полимера, \bar{M}_n , \bar{M}_w и параметра полидисперсности привитого полимера от времени реакции приведены в таблице.

На рис. 3 показаны зависимости выхода ПММА, привитого к поверхности силикагеля (кривая 1), \bar{M}_n (кривая 2) и числа привитых цепей (кривая 3) от концентрации $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ при продолжительности реакции 1 ч. С увеличением концентрации инициатора наблюдается рост выхода привитого полимера, однако при концентрации $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ более 10^{-3} моль/л, степень прививки достигает предельного значения. Зависимость \bar{M}_n от концентрации $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ носит экстремальный характер. Рост числа привитых цепей во всем интервале увеличения концентрации инициатора естественно связать с возрастанием скорости инициирования.

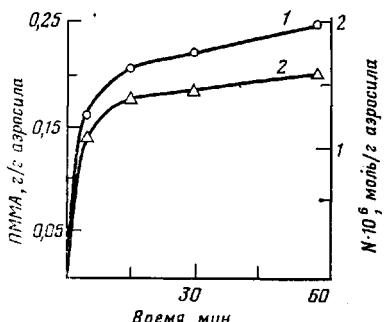


Рис. 2

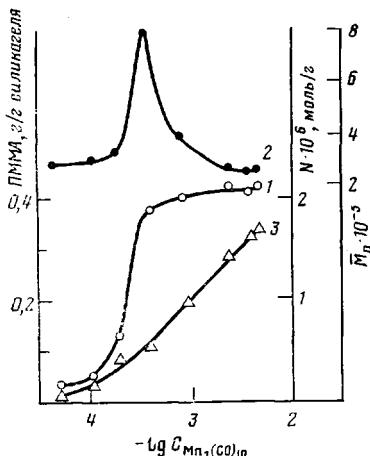


Рис. 3

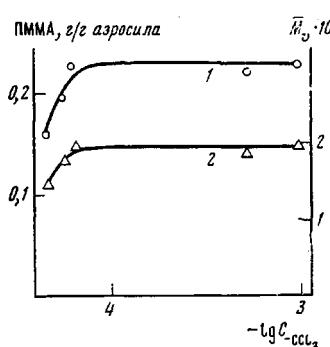


Рис. 4

Увеличение выхода привитого ПММА при повышении концентрации $Mn_2(CO)_{10}$ наблюдается и при полимеризации на поверхности аэросила. Так, изменение концентрации инициатора с $4,2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л приводит к возрастанию степени прививки с 20 до 241% (время облучения 15 мин).

Зависимости выхода и ММ привитого ПММА от концентрации CCl_3 -групп на поверхности аэросила приведены на рис. 4. Выход привитого полимера (кривая 1) возрастает с увеличением концентрации CCl_3 -групп до $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л и не изменяется при дальнейшем повышении концентрации. Это, по-видимому, связано с тем, что при высокой концентрации CCl_3 -групп, лимитирующей стадией инициирования является реакция (1). Эти результаты согласуются с данными [8] в случае системы $Mn_2(CO)_{10}$ – CCl_4 – MMA, для которой скорость полимеризации не зависит от концентрации CCl_4 , начиная с концентрации, определяемой интенсивностью поглощаемого системой света. На начальном участке кривой зависимости ММ привитого полимера от концентрации CCl_3 -групп (кривая 2) наблюдается рост ММ с увеличением концентрации поверхностного инициатора. Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование инициирующей системы $R-CCl_3 - Mn_2(CO)_{10}$ является эффективным способом синтеза полимеров, привитых к поверхности неорганических веществ.

Ряд закономерностей прививочной полимеризации существенно отличается от закономерностей жидкофазной полимеризации. К ним можно отнести достижение предельной величины выхода привитого полимера в условиях, когда конверсия в реакционной системе не превышает 5%. Наличие предела естественно объяснить заполнением пор силикагеля полимером. Величина предела практически одинакова для зависимостей выхода полимера от времени реакции и концентрации инициатора и совпадает с предельным выходом ПММА в системе силикагель, модифициро-

Прививка ПММА к поверхности аэросиля

Время реакции, мин	Выход привитого ПММА, г/г аэросиля	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
5	0,168	14	37	2,6
15	0,204	15	38	2,6
30	0,224	15	45	3,0
60	0,245	16	77	4,8

ванный γ -(диметиламинопропил)метилдиэтоксисилианом — флуоренон — ММА [13].

Другую особенность прививочной полимеризации — возрастание ММ привитого полимера с увеличением времени реакции — по-видимому, следует связать со спецификой роста и гибели прикрепленных к поверхности макромолекул, заключающейся в затруднении реакции обрыва цепи уже при начальных конверсиях и в ее дальнейшем замедлении в связи с быстрым возрастанием концентрации полимера в поверхностном слое [2, 13]. Необычное для гомогенных систем явление роста степени полимеризации с увеличением концентрации $Mn_2(CO)_{10}$ и CCl_3 -групп можно объяснить тем, что при более высоких концентрациях инициатора система раньше переходит в состояние концентрированного раствора прикрепленных к поверхности цепей.

Уменьшение степени полимеризации полимера, образующегося на заключительных стадиях процесса, при одновременном снижении скорости инициирования естественно связать с появлением диффузионных затруднений для реакции роста цепи.

ЛИТЕРАТУРА

- Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. К.: Наукова думка, 1981, с. 240.
- Иванчев С. С., Дмитренко А. В. Успехи химии, 1982, т. 31, № 7, с. 1178.
- Eastmond G. C., Nguyen-Huu C., Piret W. H. Polymer, 1980, v. 21, № 6, p. 598.
- Schildknecht C. E. High Polymers. Polymer Processes, 1977, v. 29, p. 244.
- Иванчев С. С., Ениколоян Н. С., Полозов Б. В., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Литковец А. К. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2064.
- Попов В. А., Гришин А. Н., Зверева Ю. А., Палаева Т. В., Фомин В. А., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 760.
- Оленин А. В., Андрианов А. К., Кащутина Э. А., Жданов А. А., Зубов В. П., Кабанов В. А. А. с. 935511 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1982, № 22, с. 102.
- Bamford C. H., Crowe P. A., Wayne R. P. Proc. Roy. Soc. London A, 1965, v. 284, № 1399, p. 455.
- Bamford C. H., Crowe P. A., Hobbs J., Wayne R. P. Proc. Roy. Soc. London A, 1966, v. 292, № 1421, p. 153.
- Кащутина Э. А., Жданов А. А., Оленин А. В., Андрианов А. К., Зубов В. П., Кабанов В. А. А. с. 935508 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1982, № 22, с. 102.
- Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 423.
- Billmayer F. W., de Then C. B. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4763.
- Андранинов А. К., Оленин А. В., Зубов В. П., Кащутина Э. А., Жданов А. А., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1987.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
11.VI.1983

**GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS ON THE SURFACE
OF SOLID INORGANIC MATERIALS PHOTONINITIATED
BY R—CCl₃—CARBONYLS OF TRANSITIONAL METALS SYSTEMS**
**Andrianov A. K., Olenin A. V., Saprygin O. N., Garina Ye. S.,
Zubov V. P., Kashutina E. A., Zhdanov A. A.**

Summary

Organosilicas with chemically grafted CCl_3 — groups ($R-CCl_3$) have been obtained by modification of silica gel and aerosil surface by (methyldichlorosilyl)propyl ester of trichloroacetic acid. Using $R-CCl_3-Mn_2(CO)_{10}$ initiating system it is shown that it is possible to perform the graft polymerization of methyl methacrylate and styrene under the action of visible light. Influence of the time of the reaction and concentrations of $Mn_2(CO)_{10}$ and CCl_3 groups on the yield, MM and MMD of grafted PMMA has been studied.