

УДК 541.64:546.28

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНОЙ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

*Иванчев С.С., Джитренко А.В., Демидова В.А.,
Дабагова А.К.*

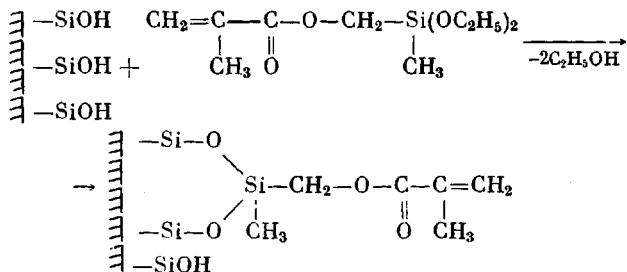
Рассмотрены особенности радикальной сополимеризации стирола, метилметакрилата, акрилонитрила с (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисланом в присутствии аэросила. Установлено, что предварительное закрепление (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисланна на твердой поверхности влияет на особенности прививки, однако при используемых соотношениях мономеров определяющим фактором в изменении общей скорости исследуемой гетерогенной полимеризации является способность поверхности к физическому или химическому взаимодействию с мономерами. С учетом природы мономеров проанализирована зависимость прививки от продолжительности реакции, температуры, концентрации мономеров, удельной поверхности аэросила.

Один из перспективных подходов, используемых в настоящее время для получения наполненных полимерных композиционных материалов непосредственно на стадии полимеризации виниловых мономеров, заключается в применении наполнителей, модифицированных фиксированными на их поверхности полифункциональными мономерами, способными к радикальной сополимеризации [1]. В качестве модификаторов поверхности используют мономеры, имеющие группы (алкокси, галоидные), способные реагировать с поверхностными силенольными группами SiO_2 -содержащих наполнителей. Процесс модификации может либо предшествовать полимеризации, либо совмещаться с ней.

Сополимеризация, протекающая в таких гетерогенных условиях, приводит к образованию полимерных продуктов, привитых к твердым частицам наполнителя [2]. Проявление особенностей подобного процесса должно быть тесно связано с природой сомономеров, а также с природой поверхности.

Цель настоящей работы — исследование влияния природы мономеров, фактора закрепления на твердой поверхности полифункционального сомономера, ответственного за прививку, а также химического состояния твердой поверхности на особенности прививочной сополимеризации.

В работе использовали дисперсный наполнитель – аэросил с различной удельной поверхностью. В качестве полифункционального сомономера применяли (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилен (МЭС) в свободном состоянии, а также после предварительной фиксации на аэросиле, протекающей по следующей схеме



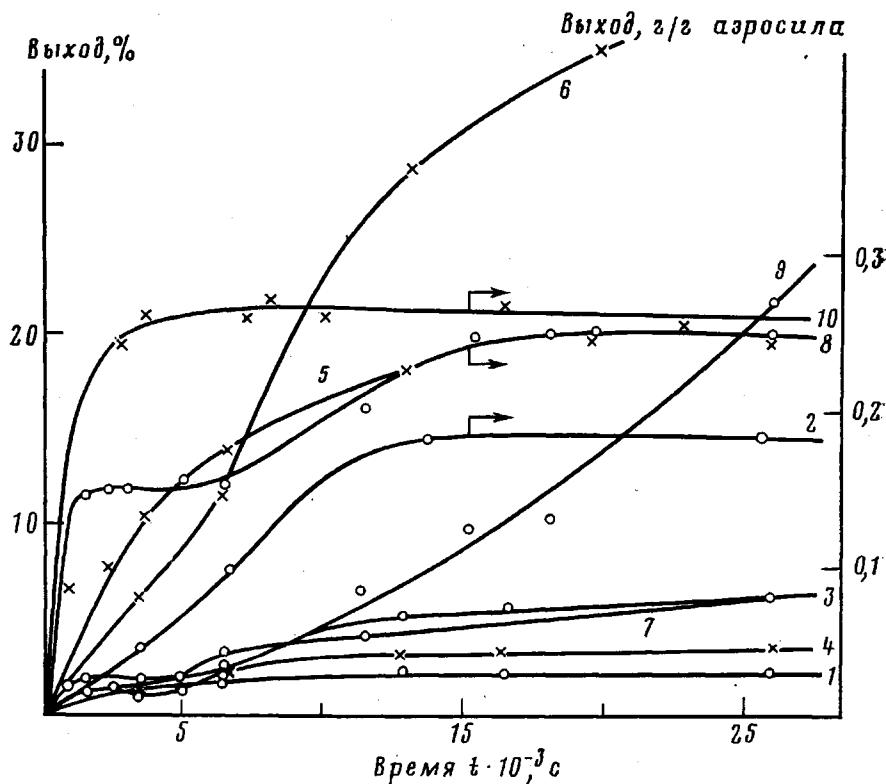


Рис. 1. Зависимость выхода ПС (1–3), ПАН (4–6) и ПММА (7–10) от продолжительности реакции: 1–9 – полимеризация на модифицированном аэросиле; 10 – полимеризация мономерной смеси МЭС+ММА на немодифицированном аэросиле; 1, 2, 4, 5, 7, 8, 10 – привитые полимеры; 3, 6, 9 – гомополимеры. [Стирол] = [ММА] = 2,02; [АН] = 5,5; [МЭС] = $14 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температура 75° (стирол, ММА) и 60° (АН)

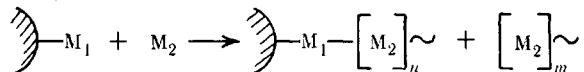
Сополимеризации с МЭС подвергали стирол, акрилонитрил (АН) и метилметакрилат (ММА).

Привитый к поверхности аэросила (метакрилоксиметил)метилсилан получали обработкой аэросила А-175 и А-380 МЭС по методике [2]. Образцы МЭС-замещенных аэросилов содержали поверхностные непредельные группы в количестве 0,4 моль/кг аэросила. Полимеризацию MMA и стирола проводили в хлорбензоле, АН – в ДМФА при концентрации мономеров 2,0–8,7 моль/л в присутствии $5,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л инициаторов: перекиси бензоила для MMA и стирола, ДАК для АН. Концентрация МЭС-групп в реакционной смеси составляла $14 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температура 50–90°, продолжительность полимеризации 1–8 ч.

Полимеризацию осуществляли в дилатометрах с магнитной мешалкой. Загруженный в дилатометр аэросил предварительно вакуумировали в течение 3–4 ч, после чего загружали раствор мономеров и инициаторов и заполняли аргоном. Полимеры выделяли высаждением в подходящий осадитель: ПС в этанол, ПАН в метанол, ПММА – в гексан. Непривитые к частицам аэросила полимеры отделяли экстракцией кипящим растворителем в аппарате Сокслета (ПС – метилэтилкетоном, ПАН – ДМФА, ПММА – ацетоном) в течение соответственно 15, 60 и 65 ч с последующим высаждением гомополимера в осадитель.

Выход привитых полимеров определяли термогравиметрически. Привитой полимер отделяли от наполнителя обработкой 20%-ным водным раствором плавиковой кислоты в течение 48 ч. ММ определяли вискозиметрически при 25° в бензole (ПС), ДМФА (ПАН) и хлороформе (ПММА).

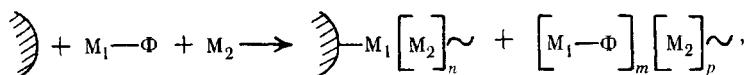
В том случае, когда МЭС предварительно фиксирован на аэросиле, взаимодействие сомономеров возможно лишь на поверхности, что приводит к образованию привитого полимера. В объеме протекает гомополимеризация свободного мономера



Особенности такого гетерогенного процесса связаны с уменьшением

подвижности активных центров, с экранированием их образующимся в ходе реакции поверхностным полимерным слоем. Эти особенности проявляются прежде всего в том, что гомополимеризация свободного мономера происходит со значительно более высокой скоростью, чем образование одновременно с ним привитого полимера (рис. 1).

Интересно сравнить этот процесс с тем случаем, когда при прочих равных условиях сомономеры находятся в свободном, нефиксированном состоянии, но один из сомономеров способен к химическому взаимодействию с поверхностью:



где $(M_1 - \Phi) = \text{МЭС}$.

Замечено, что в обоих случаях максимальный выход привитых сополимеров одинаков (рис. 1, кривые 8, 10). Однако при сополимеризации свободных мономеров прививка идет с гораздо более высокой скоростью. Причина этого, по всей видимости, состоит в том, что в последнем случае в силу повышенной активности МЭС в сополимеризации к поверхности прививается в основном готовый сополимер, образовавшийся в растворе. Прививка осуществляется взаимодействием этоксигрупп сopolимера с сианольными группами поверхности двуокиси кремния. В этом случае число активных центров, ответственных за прививку (сианольных групп), оказывается больше. Роль диффузационного фактора не столь велика, как в первом случае. В конечном итоге процесс и в том и в другом случае лимитируется количеством МЭС в системе.

Таблица 1

Характеристики сополимеризации стирола, ММА, АН с МЭС, фиксированном и не фиксированном на аэросиле

T°	Концентрация компонентов			$v \cdot 10^4$, моль/л·с		E_a пол (50—90°), кДж/моль	
	мономер, моль/л	$[M\dot{E}S] \cdot 10^3$, моль/л		аэросил немо- тифицирован- ный, г/л (m^2/g)	через 5 мин		
		не фикси- рован	фикси- рован				
Стирол							
70	2,0	0	0	0	0,13	0,13	
70	2,0	14	0	0	0,24	0,12	
70	2,0	14	0	75(175)	0,14	0,14	
70	2,0	0	14	0	0,24	0,21	
70	2,0	0	0	75(175)	0,10	0,10	
70	2,0	0	0	75(380)	0,15	0,13	
$79,0 \pm 0,4$							
Метилметакрилат							
70	2,0	0	0	0	0,47	0,47	
70	2,0	14	0	0	0,61	0,61	
70	2,0	14	0	75(175)	1,01	0,57	
70	2,0	0	14	0	0,71	0,57	
70	2,0	0	0	75(175)	1,63	0,61	
70	2,0	0	0	75(380)	1,70	0,67	
80	2,0	0	0	0	1,29	0,91	
80	2,0	14	0	0	1,40	1,21	
80	2,0	14	0	75(175)	9,19	0,86	
80	2,0	0	14	0	1,68	1,28	
80	2,0	0	0	75(175)	1,79	1,31	
80	2,0	0	0	75(380)	2,08	1,34	
$65,2 \pm 1,2$							
Акрилонитрил							
60	5,5	0	0	0	1,10	1,10	
60	5,5	0	14	0	1,53	1,53	
60	5,5	0	0	75(175)	1,38	1,38	
70	5,5	0	0	0	2,95	2,95	
70	5,5	14	0	75(175)	2,93	2,93	
70	5,5	0	14	0	3,39	3,39	
70	5,5	0	0	75(175)	2,98	2,98	
$76,9 \pm 0,4$							

Интересно, что при фиксации МЭС на поверхности происходит уменьшение скорости не только прививочной полимеризации, но и полимеризации в жидкой фазе (табл. 1). Этот факт можно было отнести за счет изменения конформационной подвижности наиболее активного сомономера. Однако это явление наблюдается лишь в случае полярного метилметакрилата. В случае стирола фиксирование МЭС на поверхности приводит к некоторому увеличению общей скорости полимеризации. Присутствие немодифицированного аэросила, имеющего на поверхности свободные силенольные группы, вызывает четырехкратное увеличение скорости полимеризации метилметакрилата и не оказывает существенного влияния на полимеризацию стирола (табл. 1). Повышение температуры в случае MMA способствует интенсификации сополимеризации, но уменьшает влияние силенольной поверхности аэросила (табл. 1).

В случае АН влияние твердой поверхности на общую скорость процесса менее выражено (табл. 1). Замечено некоторое ускоряющее действие силенольной поверхности, ослабевающее, как и в случае MMA, с повышением температуры. Но в отличие от MMA блокирование силенольных групп, как и при полимеризации стирола, приводит к дальнейшему усилению процесса.

Следует отметить, что все изменения в общей скорости реакции наблюдаются в основном на начальной стадии — в первые 1–10 мин, видимо, до момента исчерпания свободного МЭС. При этом для всех изученных мономеров энергии активации полимеризации существенно не изменяется в присутствии исходного и модифицированного аэросила по сравнению с полимеризацией ненаполненного мономера (табл. 1).

Из этих данных видно, что фиксация одного из активных сомономеров на поверхности оказывает влияние на прививочную полимеризацию, однако определяющим фактором в изменении общей скорости такого рода гетерогенной полимеризации является не само состояние сомономера (свободное или фиксированное), а способность поверхности к физическому или химическому взаимодействию с мономерами. Сравнивая с этих позиций поведение исследуемых мономеров, увеличение общей скорости процесса в присутствии немодифицированного аэросила в случае MMA и АН, видимо, можно связать с наличием в их структуре полярных сложноэфирных и нитрильных групп, способных образовывать водородные связи с поверхностными силенольными группами, и с проявлением в связи с этим ориентационного эффекта. Для слабополярного стирола такое взаимодействие нехарактерно, однако не исключено, что сорбция происходит за счет обогащенной электронной плотностью двойной связи C=C и кислого характера поверхности, следствием чего может быть стерическое блокирование двойной связи и некоторое замедление полимеризации. В нашем случае этот факт проявляется в наличии непродолжительного индукционного периода. При замещении силенольных групп на менее полярные МЭС-группы понижается вероятность адсорбционного взаимодействия мономеров с поверхностью, однако появляется возможность химического взаимодействия. В случае стирола и АН в отличие от MMA такое взаимодействие оказывается более значительным, что приводит к исчезновению индукционного периода (для стирола) и к усилению процесса.

При анализе полученных данных следует, однако, учитывать и возможное влияние поверхности на поведение инициаторов. Если перекись бензоила, используемая для инициирования полимеризации MMA и стирола, индифферентна к аэросилу [3], то в случае АН возможно конкурирующее с мономером адсорбционное взаимодействие ДАК с силенольными группами аэросила. Подобное взаимодействие приводит к снижению эффективности инициирования полимеризации [4]. Можно полагать, что ускорение полимеризации АН при блокировании силенольных групп МЭС-группами связано наряду с другими причинами также и с ослаблением адсорбционного взаимодействия инициатора с поверхностью.

Таким образом, состояние поверхности и ее функциональный «покров» оказывают определяющее действие на полимеризационный процесс, однако действие это тесно связано с природой компонентов реакции.

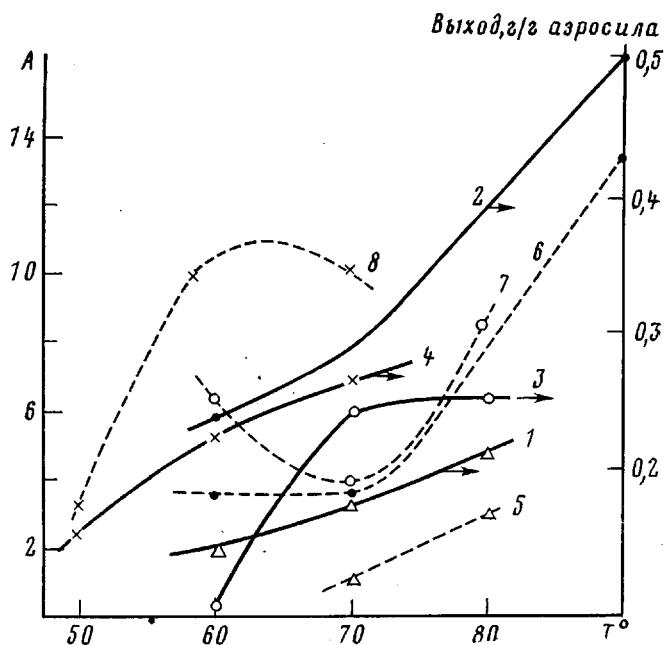


Рис. 2. Зависимость выхода привитых полимеров (1–4) и соотношения A гомо- и привитых полимеров (5–8) от температуры полимеризации в присутствии модифицированного аэросила: 1, 2, 5, 6 – ПС; 3, 7 – ПММА; 4, 8 – ПАН. $[M]=2,02$ (1, 3, 5, 7) и 5,5 моль/л (2, 4, 6, 8); время реакции 4 ч

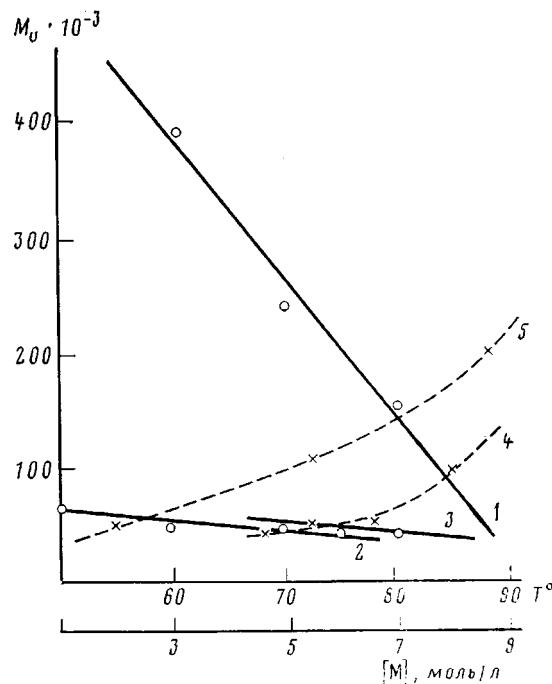


Рис. 3. Зависимость M_n гомополимеров от температуры реакции (1–3) и концентрации мономеров в смеси (4, 5) при полимеризации на модифицированном аэросиле: MMA (1), АН (2, 4) и стирола (3, 5), в течение 4 ч. $[M]=2,02$ (1, 3) и 5,5 моль/л (2); $T=60$ (4) и 70° (5)

Вернемся к рассмотрению системы, когда один из сомономеров (МЭС) предварительно фиксирован на поверхности. Такой подход к получению поверхностно-привитых полимеров обладает тем преимуществом, что позволяет регулировать плотность центров роста макромолекул на поверхности. Представляет интерес проследить некоторые закономерности при-

тивочной сополимеризации, связанные с различной природой мономеров, а также в какой-то мере выяснить механизм образования привитого полимера.

Из сравнения выхода привитых полимеров во времени (рис. 1) видно, что прививка наиболее интенсивна в первые минуты реакции и практически прекращается через 3–4 ч на относительно небольшой глубине превращения. Начальная скорость накопления привитого полимера наибольшая в случае MMA. Этот факт становится понятным, если прививку полимеров объяснять с точки зрения возможности того или другого мономера вступать в сополимеризацию с поверхностными МЭС-группами. Судя по значениям r_1 (МЭС) и r_2 (мономер), равным для МЭС – MMA $0,94 \pm 0,20$ и $0,84 \pm 0,10$ [5], а для МЭС – стирол $0,97 \pm 0,21$ и $0,50 \pm 0,06$ [6], сополимеризации протекает наиболее интенсивно в случае MMA.

Увеличение температуры реакции (рис. 2) приводит к возрастанию скорости гомополимеризации и привитой полимеризации. Можно предположить, что увеличение выхода привитых полимеров связано с интенсификацией сополимеризации мономеров с МЭС, привитым к поверхности. При прочих равных условиях прививка в случае более активного сомономера (в данном случае MMA) в исследуемом температурном интервале идет с большей степенью превращения (кривые 1, 5 и 3, 7). Однако следует обратить внимание на то, что в отличие от стирола и АН (кривые 1, 5; 2, 6 и 4, 8) в случае MMA увеличение температуры реакции $<70^\circ$, судя по ходу кривых выхода привитого полимера и отношения выхода гомополимера к выходу привитого полимера (кривые 3 и 7), мало влияет на прививку полимера, способствуя в основном увеличению выхода гомополимера. Учитывая величину слоя привитого полимера в случае других мономеров и различия в ММ звеньев изучаемых мономеров, прививка ПММА в данных условиях далека от завершения. Повышение общей конверсии MMA до 28%, по всей видимости, не является причиной затруднений для дальнейшего образования привитого полимера, поскольку в случае стирола, например при достижении больших конверсий (40%) (кривые 2 и 6) прививка не исчерпывается. Наряду с этим, как видно из рис. 3, с повышением температуры наблюдается более резкое уменьшение ММ гомополимера MMA, чем гомополимеров АН и стирола. С учетом вышесказанного можно полагать, что в механизме образования привитых полимеров наряду с сополимеризацией вносит существенный вклад и обрыв полимерной цепи рекомбинацией растущих в растворе макрорадикалов с радикалами, растущими на поверхности. Увеличение константы скорости диспропорционирования с повышением температуры, которое характерно для MMA [7] в отличие от стирола и АН, по всей видимости, и приводит к тому, что в области температур $70\text{--}80^\circ$ доля прививки ПММА за счет рекомбинации радикалов уменьшается, и основной вклад в процесс образования привитого полимера вносит сополимеризация мономера с МЭС-замещенной поверхностью, в то время как у стирола и АН суммарный механизм прививки приводит при повышении температуры к дальнейшему накоплению привитого полимера. Следовательно, вклад сополимеризации и обрыва в механизме образования привитого полимера зависит от специфики мономеров и условий полимеризации.

Для проверки предположения о блокировании поверхностных полимеризационных групп образующимися макромолекулами были проведены

Таблица 2

Прививочная полимеризация стирола на МЭС-замещенных аэросилах
([стирол]=5,5, [МЭС]= $14 \cdot 10^{-3}$, [ПБ]= $5,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 70° , 4 ч)

Аэросил	Концентрация непредельных групп		$v \cdot 10^4$, моль/л·с	Выход привитого полимера, кг/кг аэросила	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ гомополимера
	моль/кг	(моль/м ²) · 10 ⁶			
A-175	0,33	1,9	0,55	0,3	107
A-380	0,32	0,9	0,50	0,4	135

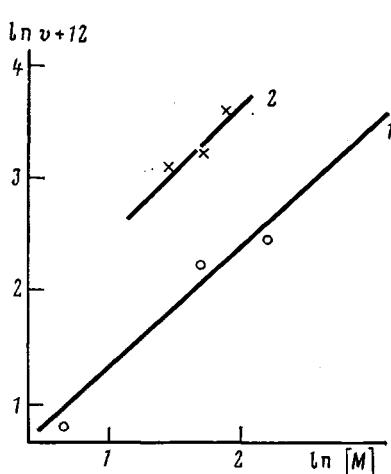


Рис. 4

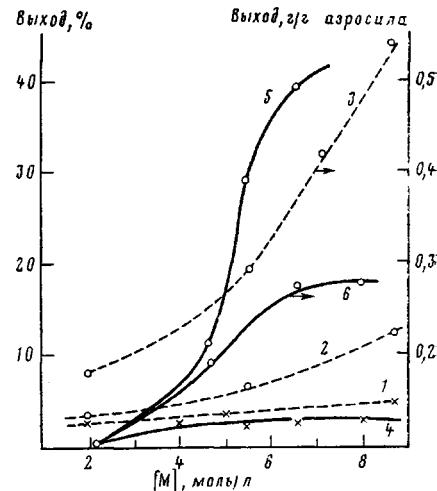


Рис. 5

Рис. 4. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации стирола (1) и АН (2) от концентрации мономера в присутствии модифицированного аэросила при 70° (1) и 60° (2)

Рис. 5. Зависимость выхода ПС (1-3) при 70° и ПАН (4-6) при 60° от концентрации мономера в смеси: 1, 3, 4, 6 – привитые полимеры; 2, 5 – гомополимеры; время реакции 4 ч

опыты по сополимеризации стирола с МЭС-замещенными аэросилами А-175 и А-380, отличающимися более чем в 2 раза удельной поверхностью и соответственно плотностью расположения непредельных групп на поверхности при условии одинакового весового содержания этих групп в образцах аэросилов и в реакционной смеси.

Как видно из табл. 2, скорость в начальный период процесса в том и в другом случае практически одинакова, однако выход привитого полимера за одно и то же время увеличивается на 30% в случае более редкого расположения МЭС-групп на поверхности. Одновременно с этим M_v гомополимера, полученного в присутствии более развитой поверхности, несколько выше (M_v привитых полимеров не удалось определить по причине нерастворимости полимеров, отделенных от аэросила с помощью плавиковой кислоты, что связано, скорее всего, с гидролизом привитого полимера и со сшиванием его по силенольным группам во время обработки).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при меньшей плотности активных центров на поверхности экранирование их привитыми макромолекулами менее вероятно, что влечет за собой более полное их использование в процессе прививки. Увеличение ММ образующегося полимера связано, видимо, с затруднениями обрыва в присутствии более развитой поверхности раздела фаз.

Скорость полимеризации линейно возрастает с увеличением концентрации мономеров (рис. 4). Порядок реакции по мономеру, определенный для стирола и АН, практически не отличается от единицы. Уменьшение ММ гомополимеров всех исследуемых мономеров при увеличении температуры реакции (рис. 3) находится в соответствии с возрастанием скорости полимеризации, т. е. в отличие от исследований нами ранее полимеризации виниловых мономеров, инициированной поверхностью-привитой к аэросилу перекисью [8], в данном случае отклонений кинетических параметров гомополимеризации от идеальной картины полимеризации не наблюдается. Однако локализация одного из сомономеров на границе раздела фаз влечет за собой повышение роли диффузионного контроля в элементарных стадиях прививки. Это видно из анализа влияния концентрации мономеров на выход привитых полимеров (рис. 2, кривые 1 и 2). С увеличением концентрации мономеров облегчается их доступ к поверхностным активным

центрам. Следует отметить, что выход привитого ПС в большей мере зависит от концентрации мономера в смеси, чем выход ПАН (рис. 5). По-видимому, контакт мономеров и растущих полимерных цепей с активной твердой поверхностью в случае сильнополярных мономеров осуществляется в широкой области их концентраций и мало зависит от ее изменения. Напротив, в случае слабополярного мономера (стирол) увеличение адсорбционного слоя на поверхности твердой частицы достигается в основном путем повышения концентрации мономера в смеси. Более того, при значительных концентрациях полярного мономера, в частности акрилонитрила, повышается вероятность образования ассоциатов молекул мономера в растворе, что будет уменьшать возможность перевода их в поверхностную зону и способствовать повышению доли гомополимера в общем выходе полимеров.

Таким образом, обнаруженные особенности полимеризации различных по природе мономеров в присутствии активной поверхности раздела фаз свидетельствуют о сложном механизме образования как гомо-, так и привитого к поверхности полимера. Регулировать и оптимизировать этот процесс можно, учитывая реакционноспособность мономера, его адсорбционное и химическое взаимодействие с твердой поверхностью, а также характер обрыва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 8, с. 1178.
2. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Полозов Б. В., Демидова В. А., Дабагова А. К., Сергиенко Н. В. Пласт. массы, 1982, № 10, с. 20.
3. Цвятков Н. С., Ковалевский Я. П., Панкевич Р. В. Укр. хим. журн., 1983, т. 49, № 3, с. 308.
4. Морозова Е. М., Асламазова Т. Р., Елисеева В. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 859.
5. Андрианов К. А., Ктоян Д. Б., Дабагова А. К., Прут Э. Б., Кедрина Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 882.
6. Буслаев Г. С., Платонова Б. И., Харитонов Н. П. В кн.: Химия и практическое применение кремний- и фосфорорганических соединений. Л., 1978, с. 111.
7. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л.: Наука, 1965, с. 239.
8. Иванчев С. С., Полозов Б. В., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Крупник А. М., Литковец А. К., Ениколов Н. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2064.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27.IX.1983

INFLUENCE OF THE NATURE OF VINYL MONOMERS ON FEATURES OF POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF ACTIVE SILICA

IVANCHEV S. S., DMITRENKO A. V., DEMIDOVA V. A.,
DABAGOVA A. K.

Summary

Features of radical copolymerization of styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile with (methacryloxyethyl)methyldiethoxysilane (MES) in the presence of aerosil have been studied. Preliminary attaching of MES onto the solid surface is shown to affect the features of grafting. However for used ratios of monomers the main factor in the change of total rate of heterogeneous polymerization under study is a capacity of the surface to physical or chemical interaction with monomers. Taking into account the nature of monomers the dependence of grafting on duration of the reaction, temperature, concentration of monomers, specific surface of aerosil has been analysed.