

Из рис. 2 хорошо виден ингибиционный характер полимеризации ПХБФ в массе. Зависимость $t_{\text{инд}}$ от [ДАК], приведенная на рис. 2, б, свидетельствует о том, что начальная концентрация ингибитора является постоянной для данной серии измерений [9]. Это доказывает, что примесь, выполняющая роль ингибитора, даже при тщательной очистке остается в мономере в количестве, не регистрируемом с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Наличием ингибирующих примесей, образующихся в процессе синтеза ХБФ, по-видимому, можно объяснить полученное значение порядка по инициатору. Увеличение порядка реакции полимеризации по мономеру до 1,16 связано, вероятно, с эффектом Тромсдорфа; характеристическая вязкость ПХБФ при конверсии, равной лишь 2%, даже при полимеризации в растворе достигает величины 2 дл/г, т. е. вязкостный эффект может проявляться уже на начальных стадиях полимеризации.

Из сравнения величин $k_p/k_0^{0.5}$ (таблица) следует, что ХБФ значительно превышает ДХБФ по реакционной способности, что, вероятно, обусловлено уменьшением константы обрыва ХБФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Догадина А. В., Ефанов В. А., Ионин Б. И., Охрименко И. С., Петров А. А., Кутягин Л. И.* А. с. 717073 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 7, с. 125.
2. *Лыков А. Д., Машляковский Л. Н., Репкин В. Ю., Охрименко И. С.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1252.
3. *Машляковский Л. Н., Березина Г. Г., Брель В. К., Догадина А. В., Ионин Б. И., Охрименко И. С., Петров А. А.* А. с. 763362 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 34, с. 126.
4. *Брель В. К., Догадина А. В., Захаров В. И., Ионин Б. И., Петров А. А.* Журн. общ. химии, 1980, т. 50, № 6, с. 1236.
5. *Брель В. К., Догадина А. В., Машляковский Л. Н., Кутягин Л. И., Петров А. А., Ионин Б. И.* А. с. 691459 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 38, с. 79.
6. *Брель В. К., Догадина А. В., Машляковский Л. Н., Ионин Б. И., Петров А. А.* А. с. 722919 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 11, с. 83.
7. *Коршак В. В.* Методы высокомолекулярной органической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 349.
8. *Лыков А. Д., Машляковский Л. Н.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2314.
9. *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П.* Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 285.
10. *Гладышев Г. П.* Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата; Изд-во АН КазССР, 1964, с. 102.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
10.VII.1984

УДК 541(64+515):547.538.141

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА, ИНИЦИИРУЕМАЯ ПРИВИТЫМ ВИНИЛТРИ-(ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИ)СИЛАНОМ

**Яблокова Н. В., Ганюшкин А. В., Садиков Г. Б.,
Александров Ю. А.**

Известно, что свойства полимерных композиционных материалов можно улучшить путем химической модификации поверхности наполнителя веществами, выполняющими одновременно роль инициатора и связующего агента [1–3]. В работе показано, что химическая прививка винилтри-(трет-бутилперокси) силана (ВТБС) к поверхности аэросила создает хи-

¹ Величина $k_p/k_0^{0.5}$ для ХБФ вычислена без поправки на порядки реакции ввиду их незначительного отличия от теоретических [10].

мически связанные реакционные центры на поверхности SiO_2 , способные инициировать полимеризацию стирола и пришивать полимерную матрицу к наполнителю. В литературе известно несколько способов получения пероксидированных наполнителей [4–7]. Мы модифицировали аэросил, используя реакцию химически связанных с поверхностью аэросила групп OH с одной пероксидной группой ВТБС.

Аэросил А-175 (удельная поверхность 170–200 м²/г) обезвоживали вакуумированием при 520–530 К и $p=10$ –20 Па в течение 10 ч. ВТБС синтезировалась по методике [8]. Модифицированный аэросил получали обработкой дегазированного аэросила эфирным раствором ВТБС в течение 24 ч при 293 К. Эфир удаляли при пониженном давлении, модифицированный аэросил отмывали от примесей бензолом, гексаном и анализировали иодометрически на содержание пероксидного кислорода. Пероксидный аэросил содержал 0,2–0,4 вес. % активного кислорода.

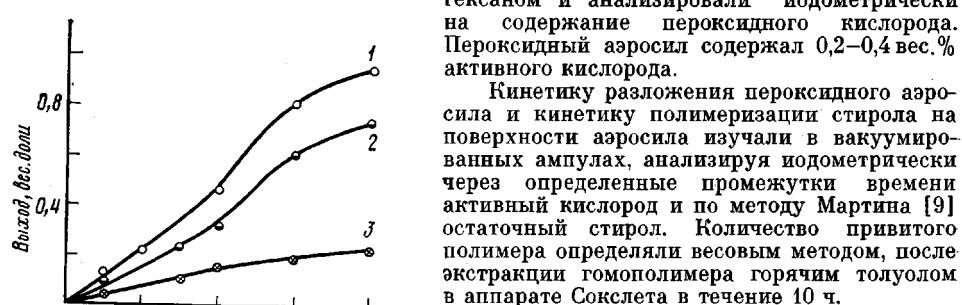


Рис. 1. Зависимость выхода ПС от продолжительности полимеризации стирола (85 вес. %) на поверхности аэросила (15 вес. %), модифицированного ВТБС (0,2 вес. %). 1 – суммарный продукт; 2 – гомополимер с учетом прополимера, 3 – привитой полимер, $T=393$ К

скопе типа JSM-35 в режиме вторичной электронной эмиссии. Наличие кремниевой полупроводниковой подложки и незначительная толщина слоя SiO_2 способствовали стоку электронов даже при ускоряющем напряжении 35 кВ, что давало возможность исследовать образцы без предварительной металлизации. В случае кварцевых стекол с полимерным слоем на последний вакуумным напылением наносили слой золота толщиной ~200 Å.

В интервале температур 393–433 К изучена кинетика термического разложения $\exists-\text{OSi}(\text{Vi})(\text{OOCMe}_3)_2$ (где Vi – винил), привитого к поверхности аэросила. Константа скорости не зависит от поверхностной концен-

Таблица 1

Кинетические и активационные параметры разложения первой пероксидной группы $\exists-\text{OSi}(\text{Vi})(\text{OOCMe}_3)_2$ на поверхности аэросила

$T, \text{ К}$	[пероксид], вес. %	$k \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	$E, \text{ кДж/моль}$	$\lg k_0$
393	0,1	7,23		
–	0,2	7,43		
–	0,4	7,40		
403	0,2	16,0	73±3	5,5±0,8
413	0,2	22,5		
423	0,2	34,0		
433	0,2	58,0		

трации пероксидных групп (табл. 1). Однако в координатах $\lg c_0/c-t$, где c_0 и c – начальная и текущая концентрация пероксидного кислорода в пероксидном аэросиле, t – продолжительность реакции, наблюдаются лома-

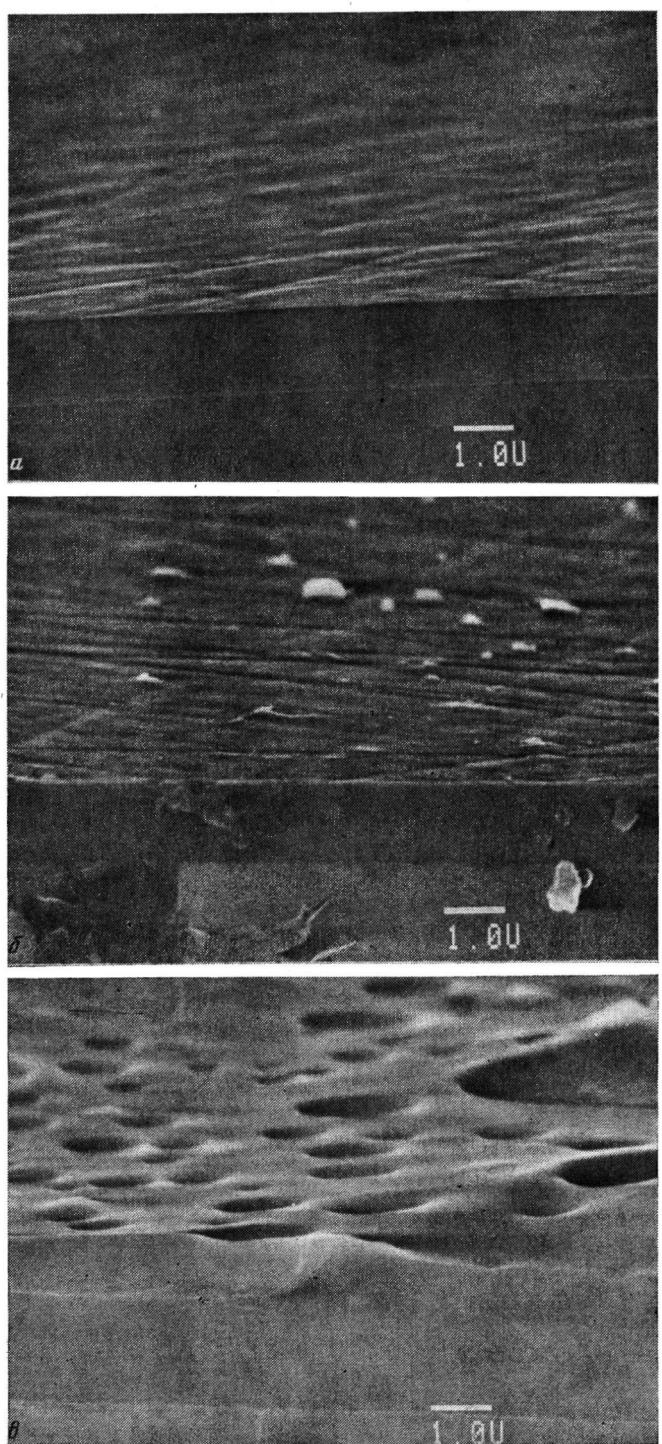


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии поверхности SiO_2 на кремнии: *а* – необработанный исходный образец; *б* – контрольный образец с немодифицированной поверхностью; *в* – поверхность SiO_2 , модифицированная ВТБС, на которой виден слой привитого ПС

ные линии, свидетельствующие о последовательном распаде пероксидных групп. Аналогичное явление было отмечено при распаде полипероксидов кремния в углеводородной среде [10].

Сравнение термораспада пероксида, привитого к поверхности с разложением аналогичного соединения $\text{ViMeSi}(\text{OOCMe}_3)_2$ в растворе нонана показало, что прививка кремнийорганического пероксида к поверхности уско-

Таблица 2

Кинетические параметры разложения кремнийорганических пероксидов на поверхности и в растворе

Пероксид	Наполнитель, растворитель	$k_{413} \cdot 10^5$, с^{-1}	E , кДж/моль	$\lg k_0$
$\exists -\text{OSi}(\text{Vi})(\text{OOCMe}_3)_2$	SiO_2	22,5	73±3	5,5±0,8
$\text{MeSi}(\text{Vi})(\text{OOCMe}_3)_2$	Нонан	8,83	109±4	9,7±0,9

ряет разложение его в ~2,5 раза. При этом уменьшается энергия активации и предэкспонент (табл. 2). Это можно объяснить дестабилизацией пероксида на поверхности за счет координационных взаимодействий привитых пероксидных групп с поверхностными группами $-\text{Si}-\text{O}-$ и $-\text{OH}$.

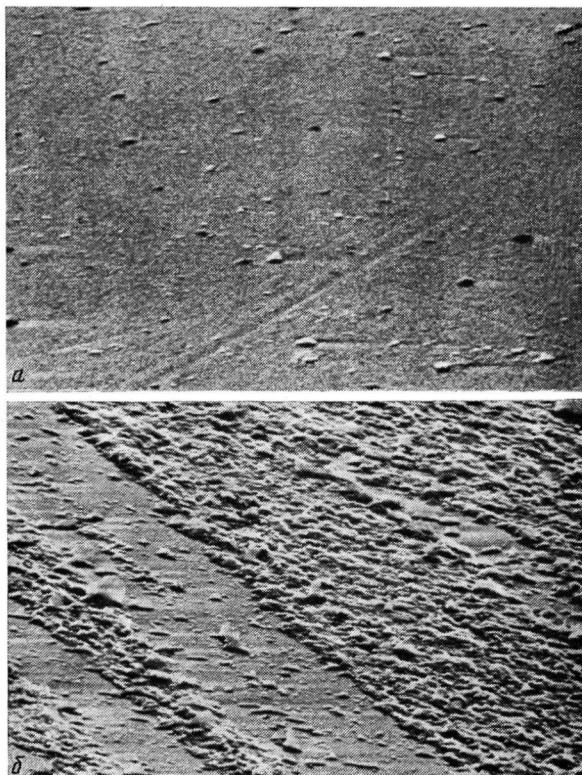


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии поверхности полированного кварца: *а* – немодифицированная поверхность; *б* – поверхность со слоем привитого ПС (на поверхности следы от иглы)

Модифицированный аэросил использовали в качестве наполнителя ПС. На рис. 1 приведены типичные кривые полимеризации стирола под влиянием ВТБС, привитого к поверхности. Содержание аэросила в наполненной композиции составляло 15 вес. %. Суммарная скорость полимеризации

изменяется от $5,44 \cdot 10^{-5}$ при 393 К до $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с при 423 К. Максимальный выход привитого полимера составляет 0,22–0,25 вес. долей. Скорость образования гомополимера при всех изученных температурах выше, чем привитого полимера.

Образование химических связей ПС с модифицированной ВТБС поверхностью SiO_2 оценивали с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 2, а – в). На сколах рис. 2, а видна граница раздела кремния и SiO_2 и чистая немодифицированная поверхность SiO_2 , увеличенная в 10 000 раз. Рис. 2, б практически не отличается от рис. 2, а. Поверхность SiO_2 , представленную на рис. 2, б, обработали следующим образом. В тефлоновом стакане в инертной атмосфере на поверхности образца провели полимеризацию стирола, инициируемую пероксидом бензоила, а затем образец прокипятили в кипящем бензole 20 ч. ПС, как и следовало ожидать, не привился к поверхности (контрольный образец). На рис. 2, в представлен снимок скола и рельефа поверхности SiO_2 , предварительно модифицированной ВТБС, а затем на ней была проведена полимеризация стирола, инициированная привитым пероксидом. Полученный образец был отмыт от гомополимера кипящим бензолом (20 ч). Химическая прививка ПС к поверхности SiO_2 четко видна из сравнения рис. 2, в и контрольных рис. 2, а и б. Аналогичная картина была получена при использовании в качестве подложки полированного кварца (рис. 3, а, б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Dekking H. G. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 1, p. 23.
2. Ениколовов Н. С., Вольфсон С. А. Пласт. массы, 1978, № 1, с. 39.
3. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 7, с. 1178.
4. Литковец А. К., Кардин А. В., Хабер Н. В., Цыпко Ф. И. А. с. 519460 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 24, с. 30.
5. Литковец А. К., Гринблат И. М., Вагаманюк В. И., Цыпко Ф. И. А. с. 532601 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 39, с. 35.
6. Литковец А. К., Цыпко Ф. И., Тимофеевич Н. Т., Гринблат И. А. А. с. 896016 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 1, с. 32.
7. Иванчев С. С., Ениколовов Н. С., Полозов Б. В., Сыров А. А., Примоченко О. Н., Поляков З. Н. А. с. 787411 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 46, с. 97.
8. Литковец А. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Львов: Политехн. ин-т, 1964. 24 с.
9. Martin R. V. Analyt. Chem., 1949, v. 21, № 3, p. 921.
10. Случевская Н. П., Яблоков В. А., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, № 6, с. 1546.

Научно-исследовательский
институт химии при Горьковском
государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
10.VII.1984