

УДК 541.64:547.39

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
АКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Траченко В. Ив., Зильберман Е. Н., Шацкая Т. Ф.,
Померанцева Э. Г.

Изучена возможность химической модификации метилметакрилатом и метакриловой кислотой неорганических наполнителей на основе оксидов алюминия и кремния. Показано, что наполнители на основе оксида алюминия, у которых гидроксильные группы являются основными, реагируют с мономерами с образованием на поверхности группировок $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOAl}$. При полимеризации метилметакрилата в присутствии модифицированных наполнителей получаются полимеры, отличающиеся неполной растворимостью, повышенной ММ растворимой части, а также большей температурой размягчения, чем ненаполненный метилметакрилат.

Наполнители, модифицированные путем неполного покрытия их поверхности прочно фиксированным слоем модификатора, имеющего строение, близкое к строению наполняемого полимера, хорошо совмещаются с последним [1]. Для модификации поверхности возможно использование радикальной прививки виниловых мономеров, и в том числе метилметакрилата (ММА) [2]. Если на поверхности наполнителя имеются группировки, которые при нагревании, облучении или под действием каких-либо соединений превращаются в активные центры, то нанесение модификатора может быть осуществлено путем прививочной полимеризации [3, 4]. В предыдущем сообщении [5] показано, что при свободнорадикальной полимеризации MMA в массе в присутствии активного угля, предварительно при нагревании обработанного MMA или метакриловой кислотой (МАК), в полученном наполненном ПММА появляется трехмерная структура. Без предварительного нагревания наполнителя с мономером при прочих равных условиях такая структура практически не образуется. Структурирование полимера протекает благодаря модификации частиц угля за счет взаимодействия гидроксильных групп поверхности с молекулами мономера по реакции этерификации (в случае МАК) или переэтерификации (в случае MMA). Далее метакрилатные группировки, химически связанные с поверхностью угля, в присутствии инициатора сополимеризуются с мономером с образованием структурированного ПММА.

Представляло интерес с учетом полученных ранее данных осуществить синтез наполненного структурированного ПММА с использованием других наполнителей, а также изучить особенности протекающих процессов и свойства образующихся полимеров. Предварительные опыты показали, что наполнители на основе диоксида кремния, даже обладающие высокоразвитой поверхностью (силикагель) и высокой дисперсностью (аэросил), вообще не вступают в реакцию с мономерами. Наполнители, содержащие Al_2O_3 , как и активный уголь, взаимодействуют с MMA с образованием химически связанного с мономером модифицированного наполнителя. Взаимодействие этих наполнителей с метакриловыми мономерами изучено подробнее.

В работе использовали MMA (ГОСТ 20370-74) и МАК (ОСТ 6-01-226-78). Наполнителями служили активный уголь марки АГ-3 и активный оксид алюминия Р-20, предварительно прокаленные для удаления влаги в течение 2 ч при 150 и 300° со-

ответственно. Каолин и газовую сажу предварительной осушке не подвергали. Удельная поверхность используемых оксида алюминия, каолина, активного угля и газовой сажи соответственно составляла 210, 10, 110 и 1,5 м²/г.

Полимеризацию в массе проводили в присутствии инициатора — дициклогексилпероксикарбоната (ЦПК) и наполнителя в формах из силикатного стекла размером 150×150×6 мм при 20±2° до конверсии 75–80%, а затем при 115–120° до конверсии 98–99%. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Температуру стеклования ПММА определяли по ГОСТ 10667-74. Модифицирование поверхности наполнителей проводили смачиванием мономером и выдержкой при 10–15°. Двойные связи на поверхности модифицированного наполнителя определяли бромированием после обработки его ацетоном на холде в течение 3 сут. ММ полимера определяли вискозиметрически в растворе хлороформа при 25° и рассчитывали по известной формуле [6].

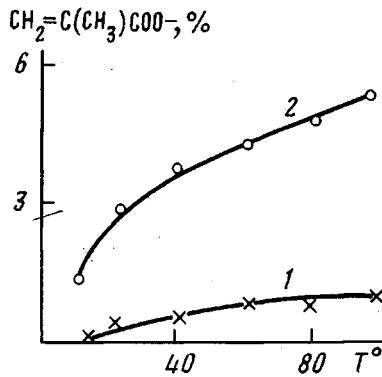


Рис. 1

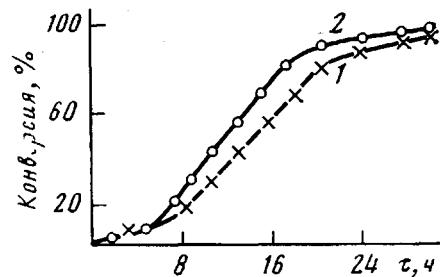
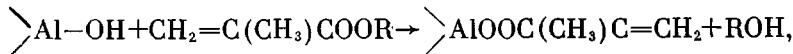


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость от температуры содержания метакрилатных группировок, химически связанных с наполнителем, при обработке оксида алюминия метилметакрилатом (1) и метакриловой кислотой (2) в течение 2 ч

Рис. 2. Кинетика полимеризации ММА при 30° в присутствии 0,1% ЦПК и 12% оксида алюминия, необработанного (1) и обработанного (2) ММА при 150° в течение 2 ч

В результате обработки оксида алюминия, каолина, активного угля и газовой сажи при 150° в течение 2 ч мономерами получили продукты, содержащие химически связанные метакрилатные группировки. При использовании ММА в качестве мономера в модифицированном наполнителе — оксида алюминия, каолине, угле и саже — содержалось соответственно 2,5; 0,26; 1,3; 0,09%, а в случае МАК в тех же условиях — 8,0; 0,5; 2,5; 0,5% метакриловых группировок. Из этих данных и рис. 1 видно, что реакции всех наполнителей протекают быстрее с МАК, чем с ММА, а оксид алюминия более реакционноспособен, чем другие наполнители. В ИК-спектре оксида алюминия, обработанного МАК или ММА, кроме свойственной оксиду алюминия полосы 1650 см⁻¹ и поглощения в области 3000–3600 см⁻¹ появились полосы 1600 и 1480 см⁻¹, присущие карбоксильным группам, т. е. при взаимодействии оксида алюминия с указанными мономерами протекает следующая реакция:



где R=H, CH₃.

Обработкой оксида алюминия мономерами в весовом соотношении 1 : 2 в различных условиях получены образцы модифицированного оксида алюминия, содержащего 0,17–3,1% метакрилатных группировок. Реакция между гидроксильными группами оксида алюминия и молекулами мономера (таблица) происходит в основном в течение первого часа и затем резко замедляется, очевидно, ввиду ограниченности содержания на поверхности оксида гидроксильных группировок, доступных для молекул ММА. В полученные продукты взаимодействия оксида алюминия и ММА, не разделяя их, вводили ЦПК и проводили полимеризацию. Приготовленные образцы полимера отличались по растворимости в ацетоне. При содержании в исходном оксиде алюминия менее 0,9% метакрилатных групп на-

Зависимость содержания метакрилатных группировок в наполнителе и средневязкостной молекулярной массы ПММА от условий обработки оксида алюминия метилметакрилатом
 (Условия полимеризации: $20 \pm 2^\circ$, 1% ЦПК, 30 ч; далее 2 ч при $120 \pm 2^\circ$)

Условия обработки		$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$, %	$M \cdot 10^{-5}$	Условия обработки		$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$, %	$M \cdot 10^{-6}$
T°	Время, ч			T°	Время, ч		
30	1	0,17	1,2	80	1	1,15	1,8
	2	0,21			2	1,35	
	3	0,25			3	1,55	
	60	0,47		150	1	1,95	2,0
		0,76			2	2,5	
		0,93			3	3,1	

полненный им ПММА полностью отделялся и растворялся в ацетоне, при более высоком содержании этих групп полимер не удавалось полностью растворить даже при кипячении, так как на поверхности оксида алюминия образовывался слой химически связанныго ПММА. С увеличением содержания метакрилатных групп в наполнителе, температура стекловования T_c полученного в его присутствии при 20° и с 1% ЦПК наполненного ПММА заметно повышается. Так, если увеличение содержания немодифицированного оксида алюминия в ПММА от 0 до 70% повышает T_c от 112° до 120° , то при введении в полимер 50 и 70% оксида алюминия, модифицированного метилметакрилатом и содержащего 2,5% метакрилатных группировок, T_c полимера повышается до 125 и 145° соответственно. ПММА, наполненный 70% оксида алюминия, модифицированного МАК и содержащего 6,8% метакрилатных группировок, имел $T_c=150^\circ$. В части продукта полимеризации, растворимого при $20 \pm 1^\circ$ в ацетоне, определяли значение ММ. Согласно данным таблицы, ММ такого ПММА увеличивается с нарастанием содержания метакрилатных группировок в оксиде алюминия.

Из рис. 2 видно, что скорость полимеризации на стадии гель-эффекта в присутствии модифицированного оксида алюминия в сравнимых условиях выше, чем в присутствии того же наполнителя, не обработанного мономером. Ускорение полимеризации (усиление гель-эффекта), как и увеличение ММ полимера, полученного в присутствии оксида алюминия, обработанного ММА, а также частичная потеря растворимости ПММА связаны с тем, что происходит спивание макрочепей оксидом алюминия, в частности, обусловливающее увеличение вязкости жидкой фазы. Причиной плохой растворимости ПММА может быть и ассоциация макромолекул за счет комплексообразования между алюминийсодержащими звеньями и сложноэфирными группами других макромолекул [7]. Неодинаковое поведение, с одной стороны, оксида алюминия и угля, а с другой — диоксидов кремния обусловлено различной природой гидроксильных групп этих соединений. Если в оксиде алюминия, прокаленном при температуре менее 400° [8], и в угле, окисленном в нормальных условиях [9], содержатся гидроксильные группы большей частью основного характера, то OH-группы поверхности силикагеля преимущественно кислотные [10].

Таким образом, показана возможность химической модификации оксида алюминия путем введения в его состав группировок, способных участвовать в процессах радикальной полимеризации. Найдено также, что использование метакрилатсодержащего оксида алюминия в качестве наполнителя при полимеризации MMA приводит к изменению свойств продукта полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В. Успехи химии, 1982, т. 51, вып. 7, с. 1178.
2. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В., Полозов Б. В., Демидова В. А., Дабагова А. К., Сергиенко Н. В. Пласт. массы, 1982, № 10, с. 20.

3. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности и органических веществ. Киев: Наук. думка, 1981, с. 18.
4. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В., Половоз Б. В., Демидова В. А., Дабагова А. К., Сергиенко Н. В. Журн. прикл. химии, 1983, т. 56, № 11, с. 2553.
5. Зильберман Е. Н., Траченко В. Ив., Шацкая Т. Ф., Калинин А. И. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 26, № 2, с. 137.
6. Справочник по химии полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наук. думка, 1971, с. 380.
7. Куликова А. Е., Герштейн Л. А., Зильберман Е. Н., Ястребова Т. С. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 8, с. 604.
8. Peri I. B. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 1, p. 220.
9. Тарковская Н. А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981, с. 10.
10. Кельцев Н. В. Теоретические основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976, с. 342.

Дзержинское производственное
объединение «Оргстекло»

Поступила в редакцию
7.VII.1984

POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF ACTIVE FILLERS

Trachenko V. Iv., Zil'berman Ye. N., Shatskaya T. F.,
Pomerantseva E. G.

Summary

The possibility of modification of inorganic fillers on the basis of aluminium and silicon oxides with methyl methacrylate and methacrylic acid has been studied. The fillers on the basis of aluminum oxide having the basic hydroxyl groups are shown to react with monomers with formation of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOAl}$ groups on the surface. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of modified fillers results in formation of polymers having incomplete solubility, elevated MM of the soluble fraction and higher softing temperature than unfilled PMMA.