

УДК 541.64:547.538.141

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ
МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ**

Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Титова О. М.

Изучена полимеризация стирола на поверхности наполнителей, модифицированных кремнийорганическими пероксидами. Установлено, что количество привитого к поверхности инициатора зависит от природы пероксида и наполнителя. Определены кинетические параметры разложения инициаторов, привитых к поверхности, и особенности полимеризации стирола на модифицированных наполнителях. Показано, что винилтри(*трет*-бутилперокси)силан способен обеспечить образование полистирольных композитов с привитым полимером без предварительной модификации поверхности наполнителя. Исследовано влияние модификации поверхности наполнителя на свойства наполненных аэросилом и Al_2O_3 полистирольных образцов.

Использование наполнителей, модифицированных привитым инициатором, при получении наполненных полимеров является перспективным в плане создания композиционных материалов с заданными эксплуатационными свойствами [1–3]. Вместе с тем влияние прививки — сложная и не выясненная функция природы наполнителя, модификатора, полимера, а также условий проведения полимеризационного наполнения.

В работе изучалось влияние модификации поверхности наполнителей кремнийорганическими пероксидами: диметилди(*трет*-бутилперокси)силаном (I), метилтри(*трет*-бутилперокси)силаном (II), винилтри(*трет*-бутилперокси)силаном (III) и тетра(*трет*-бутилперокси)силаном (IV) на химические и физико-механические свойства наполненных полистиролов.

В качестве наполнителей использовали γ -форму Al_2O_3 , аэросил, TiO_2 и химически осажденный CaCO_3 (табл. 1). Прививаемые к поверхности наполнителей инициаторы I–IV с содержанием основного вещества не ниже 98% синтезировали по методикам, описанным в работах [4, 5].

Кинетику термического разложения привитых пероксидов изучали ампульным методом, без растворителя, помещая в каждую ампулу точно взвешенное количество модифицированного наполнителя. Концентрацию неразложившегося пероксида в каждой ампуле определяли иодометрически. Ампульным методом изучали скорость полимеризации стирола на поверхности наполнителей, остаточный стирол в каждой ампуле контролировали по методу, предложенному Мартином в работе [6].

Образцы наполненного полистирола готовили, заливая в форму суспензии модифицированного или немодифицированного наполнителя, и полимеризовали образцы при 70–75° в течение 16 ч; при полимеризации с немодифицированным наполнителем инициатором служил пероксид бензоила. Твердость образцов определяли по ГОСТ 4670-77, ударную вязкость по ГОСТ 4647-80.

Прививку инициатора к наполнителю осуществляли в среде диэтилового эфира при 20–25° путем взаимодействия активных групп OH на поверхности наполнителя с группой Me_3COO указанных пероксидов с образованием привитого пероксида строения $\exists -\text{OSi}(\text{OOCMe}_3)\text{R}_1\text{R}_2$, где $\text{R}_1 = \text{—CH}_3(\text{Me})$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, Me_3COO , $\text{R}_2 = \text{Me}$, Me_3COO . Количество привитого пероксида определяли иодометрическим методом. В табл. 1 показано влияние природы пероксида и наполнителя на содержание привитых пероксидных групп в пероксидных наполнителях.

В работе изучен термораспад пероксидов, привитых к поверхности наполнителей, в интервале температур 70–160° (табл. 2 и 3). Прививка инициатора приводит к увеличению скорости термораспада пероксида, закрепленного на поверхности, по сравнению с разложением аналогичного соединения в жидкой фазе (табл. 2).

Таблица 1

Влияние природы пероксида и наполнителя на содержание привитых к наполнителю пероксидных групп

Наполнитель	Удельная поверхность, м ² /г	Прививаемый пероксид	Максимальное содержание групп О—О на поверхности, вес. %
Al ₂ O ₃ (γ -форма)	90	IV	0,6
		III	0,4
SiO ₂ (аэросил)	175–200	IV	0,5
		III	0,4
		II	0,2
		I	0,1
TiO ₂	100	IV	0,2
CaCO ₃ (химически осажденный)	3	III	0,03

Таблица 2

Кинетические и активационные параметры разложения первой пероксидной группы кремнийорганических пероксидов, привитых к поверхности аэросила, и их аналогов в растворе

Пероксид	Наполнитель или растворитель	$k_{140} \cdot 10^5$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	$\lg k_0$
$\exists - OSi(OOCMe_3)_3$	SiO ₂	21,1	101±3	9,2±0,9
MeSi(OOCMe ₃) ₃	Анисол	6,3	133±4	12,6±0,7
$\exists - OSi(Vi)(OOCMe_3)_2$ *	SiO ₂	22,5	73±3	5,5±0,8
MeSi(Vi)(OOCMe ₃) ₂	Нонан	8,83	109±2	9,7±0,6
$\exists - OSi(Me)(OOCMe_3)_2$	SiO ₂	9,8	110±4	9,9±0,8
Me ₂ Si(OOCMe ₃) ₂	Анисол	0,47	149±5	13,5±0,7
$\exists - OSi(Me)_2OOCMe_3$	SiO ₂	7,5	149±4	14,7±0,8
Me ₃ SiOOCMe ₃	Нонан	0,007	172±5	14,5±0,7

* Vi ≡ CH=CH₂.

Примечание. k_{140} — константа скорости разложения первой пероксидной группы кремнийорганических пероксидов при 140° в с⁻¹, k_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса $k = k_0 e^{-E/RT}$, в с⁻¹.

Таблица 3

Кинетические и активационные параметры разложения первой пероксидной группы пероксидов IV и III, привитых к поверхности Al₂O₃

Пероксид	—O—O-группы на поверхности, вес. %	T°	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	$\lg k_0$
IV	0,6	110	1,17	57±3	4,8±0,8
	—	120	1,81		
	—	130	2,82		
	—	140	4,32		
III	0,4	70	1,36	50±3	4,8±0,9
	—	80	1,67		
	—	90	3,56		
	—	100	5,63		
	0,14	110	8,50		
	0,4	110	8,55		
	0,14	120	12,6		
	0,4	120	12,7		

В координатах $\lg c_0/c$ — время, где c_0 начальная концентрация, c — текущая концентрация пероксида, кинетические кривые представляют собой ломаные линии с одним (50% разложения) или двумя (35 и 70% разложения) перегибами, обусловленными последовательным распадом нескольких пероксидных групп поверхностных пероксидов. Аналогичное явление было отмечено при распаде кремнийорганических пероксидов в жидкой фазе [7].

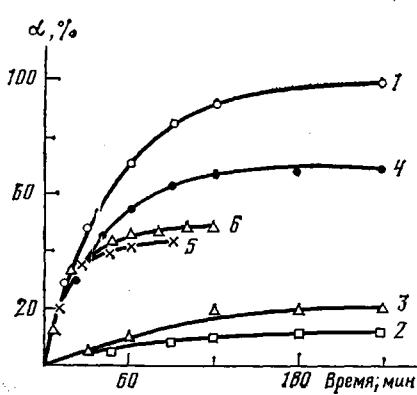


Рис. 1

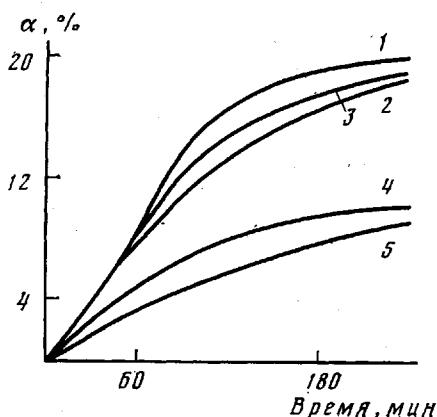


Рис. 2

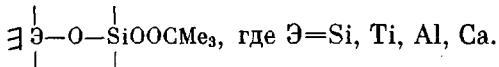
Рис. 1. Зависимость выхода α полистирола на поверхности Al_2O_3 (60 вес.-%), модифицированной пероксидом III, от времени полимеризации (концентрация $\text{O}-\text{O}$ на поверхности 0,4 вес.-%). 1 — суммарный продукт; 2 — термо полимер; 3 — привитой полимер; 4 — гомополимер (без термополимера); 5, 6 — кривые суммарного продукта, полученные при концентрации $\text{O}-\text{O}$ на поверхности 0,14 и 0,3 вес.-% соответственно. Здесь и на рис. 2 $T=120^\circ$

Рис. 2. Влияние природы модификатора на выход привитого полистирола на поверхности Al_2O_3 (60 вес.-%). Пероксины: 1 — III, 2 — III, предварительно не закрепленный на поверхности Al_2O_3 , 3 — IV, 4 — I, 5 — II. Концентрация активного кислорода на поверхности 0,4 вес.-%

Исследование влияния природы пероксида на его термораспад на поверхности Al_2O_3 и SiO_2 (табл. 2 и 3) показало, что с увеличением числа пероксифрагментов в пероксиде возрастает скорость термического разложения первой пероксидной группы. Увеличение скорости наблюдается также при замене метильного фрагмента в привитом пероксиде на винильный. Это связано с тем, что пространственные эффекты групп Me_3COO и $\text{CH}_2=\text{CH}$ увеличивают энергетический уровень основного состояния пероксида, а стабилизация радикалоподобной частицы в переходном состоянии снижает его энергетический уровень по сравнению с энергетическими состояниями для метилзамещенного производного. Это приводит к снижению энергии активации радикалообразования и увеличению константы скорости разложения k пероксида, имеющего Me_3COO и $\text{CH}_2=\text{CH}$ заместители (табл. 2).

Изменение поверхностной концентрации пероксида III, привитого к Al_2O_3 , не влияет на k термораспада пероксида (табл. 3).

Исследовано влияние природы наполнителя на скорость распада пероксида III на поверхности. Замена в поверхностном слое наполнителя атома кремния на атомы Al, Ti или Ca приводит к уменьшению термостабильности пероксида, привитого к поверхности (табл. 4). Причину следует искать в электронных эффектах групп Э—О поверхного пероксида



При полимеризации мономеров в присутствии наполнителей, на поверхности которых закреплены инициирующие системы, наблюдается значительное возрастание начальной скорости реакции. Причина этого явле-

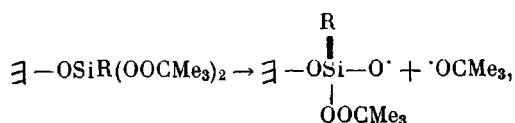
Таблица 4

Влияние природы наполнителя на распад пероксида III, привитого к поверхности (120°)

Наполнитель	Пероксид, привитый к поверхности, вес.-%	$k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$	Наполнитель	Пероксид, привитый к поверхности, вес.-%	$k \cdot 10^6, \text{с}^{-1}$
Al_2O_3	0,4	1260	CaCO_3	0,03	20
TiO_2	0,2	30	SiO_2	0,2	7,4

ния заключается не только в том, что термополимеризация дополняется инициированной полимеризацией за счет привитого инициатора, но и тем, что в присутствии наполнителя происходит определенная ориентация молекул мономера в поверхностном слое, сопровождающаяся образованием координационных связей и приводящая к кинетически более выгодному расположению мономерных молекул [8], вступающих в цепную свободнорадикальную реакцию полимеризации.

Гомолитический распад пероксида, закрепленного на поверхности наполнителя, сопровождается образованием двух радикалов



один из которых химически связан с поверхностью и инициирует образование привитого полимера, другой может выходить в объем и подвергаться либо дальнейшему радикальному разложению, либо инициировать реакцию гомополимеризации.

Была изучена полимеризация стирола на поверхности Al_2O_3 , (60 вес. %), модифицированного пероксидом III (0,4 вес. % $\text{O}-\text{O}$) при 120°C , определено количество привитого полимера и гомополимера (рис. 1). Для сравнения исследовали кинетику термополимеризации стирола в присутствии немодифицированного аэросила (рис. 1, кривая 2).

На основании полученных кинетических кривых можно судить о расходовании закрепленного на поверхности Al_2O_3 пероксида и сделать выводы о необходимом количестве последнего для обеспечения более полной конверсии мономера.

Как следует из рис. 1, до глубины превращения $\sim 30\%$ скорость полимеризации не зависит от поверхностной концентрации пероксида. Для обеспечения полного превращения стирола в полимер, наполненный Al_2O_3 при 120°C , необходимо, чтобы оптимальная поверхностная концентрация пероксида III составляла 0,4–0,5 вес. % $\text{O}-\text{O}$ (или 2 вес. % от массы взятого стирола). Более низкая концентрация инициатора на поверхности (0,14 и 0,3 вес. % $\text{O}-\text{O}$; рис. 1, кривые 5 и 6) не обеспечивает 100 %-ной конверсии мономера в полимер.

Для суммарной реакции полимеризации стирола (40 вес. %) на поверхности Al_2O_3 (60 вес. %), модифицированной пероксидом III (0,4 вес. % $\text{O}-\text{O}$), были определены кинетические и активационные параметры, приведенные в табл. 5.

Чтобы следить за кинетикой образования привитого полимера, необходимо удалять гомополимер и непрореагировавший мономер. Это осуществлялось многократной экстракцией в аппарате Сокслета образцов наполненных полимеров горячим толуолом в течение 8 ч и последующим определением количества привитого полимера весовым методом (рис. 1, кри-

Таблица 5

Кинетические и активационные параметры полимеризации стирола на поверхности Al_2O_3 (60 вес. %), модифицированной пероксидом III (0,4 вес. % $\text{O}-\text{O}$) и в присутствии непривитого пероксида III (0,6 вес. % $\text{O}-\text{O}$ по отношению к стиролу)

T°	$v \cdot 10^4$, моль/л·с		T°	$v \cdot 10^4$, моль/л·с	
	привитой пероксид III	непривитой пероксид III		привитой пероксид III	непривитой пероксид III
80	—	5,37	120	26,7	14,8
90	9,44	7,01	130	37,8	—
100	15,2	8,46			

Примечание. E_a для привитого пероксида III равна 32,7 кДж/моль, для непривитого 28,5 кДж/моль. Отсекаемый отрезок в уравнении прямой $\lg v = \lg v_0 - E_a / 4,575 \cdot T$, которое использовалось для расчета E_a , $\lg v_0$ составляет 1,73 для привитого и 1,0 для непривитого пероксида.

Таблица 6

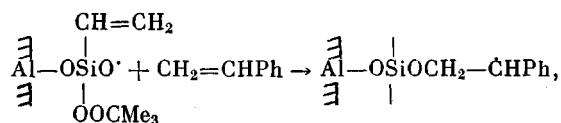
Физико-механические характеристики наполненного аэросилом полистирола

Модифи- катор	Ударная вязкость (кДж/м ²) при содер- жании аэросила, вес. %					Твердость по Бриннелю (МПа) при содержании аэросила, вес. %			
	0	1	5	6,9	10	0	1	5	10
—	5,6	4,4	4,2	4,0	3,6	138	140	135	132
III	5,6	5,4	5,4	5,2	5,0	138	135	135	135
IV	5,8	5,6	5,6	5,6	5,2	135	135	140	145

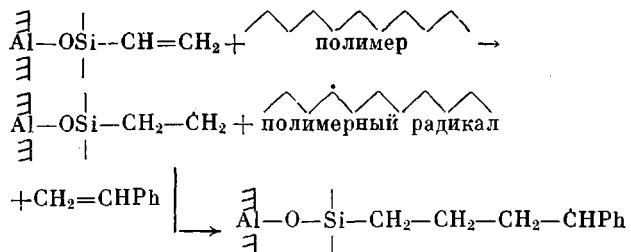
вая 3). Оказалось, что на поверхность наполнителя прививается 10–20% полимера в зависимости от природы поверхностной пероксидной группы, вступившей в реакцию привитой полимеризации (рис. 2).

Показано, что образование привитого продукта имеет место не только в том случае, когда пероксид предварительно закреплен на поверхности Al_2O_3 , но и тогда, когда кремнийорганический полипероксид вводится в чистом виде в систему наполнитель – мономер. Сравнение кинетических и активационных параметров полимеризации стирола, инициируемого привитым пероксидом III и тем же пероксидом, не закрепленным предварительно на поверхности, показывает, что эти параметры близки (табл. 5). Это свидетельствует о том, что основная часть пероксида III, растворенная в стироле, в условиях полимеризационного процесса успевает привиться к поверхности и обеспечить прививку полимера примерно в таком же количестве, как и в случае использования этого же пероксида, предварительно закрепленного на поверхности наполнителя (рис. 2, кривые 1 и 2).

Наибольшая скорость привитой полимеризации и максимальный выход привитого полимера наблюдается в случае использования в качестве модификатора пероксида III, имеющего две функциональные группы. Прививка осуществляется не только за счет реакции полимеризации на силилоксирадикале, образующемся при разложении привитого пероксида



но и за счет винильного фрагмента пероксида, привитого к поверхности



В работе исследованы некоторые физико-механические характеристики (ударная вязкость и твердость по Бриннелю) композитного полистирола, наполненного аэросилом, модифицированным пероксидами III и IV (табл. 6). С увеличением содержания немодифицированного аэросила в полимере прочность наполненных образцов уменьшается (табл. 6, первая строка). Модификация аэросила пероксидами III и IV привела к увеличению ударной вязкости в 1,3–1,4 раза по сравнению с образцами, наполненными немодифицированными аналогами. Твердость полистирольных образцов с введением модифицированных наполнителей практически не изменяется. Аналогичные закономерности получены для образцов, наполненных Al_2O_3 , модифицированным пероксидами III и IV.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 7, с. 1178.
2. Dekking H. Y. J. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 5, p. 541; 1967, v. 11, № 1, p. 26.
3. Попов В. А., Гришин А. Н., Зверева Ю. А., Палаева Т. В., Фомин В. А., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 25, № 4, с. 760.
4. Buncel E., Davies A. J. Chem. Soc., 1958, № 6, p. 1550.
5. Литковец А. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Львов: Львов. политехн. ин-т, 1964. 24 с.
6. Martin R. V. Analyt. Chem., 1949, v. 21, № 3, p. 921.
7. Случевская Н. П., Яблоков В. А., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, № 6, с. 1540.
8. Морозова Е. М., Травникова Л. А., Елисеева В. И. Механика композит. материалов, 1980, № 5, с. 924.

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

Поступила в редакцию
17.I.1985

POLYMERIZATION OF STYRENE ON THE SURFACE OF MINERAL FILLERS MODIFIED WITH ORGANOSILICON PEROXIDES

Yablokova N. V., Aleksandrov Yu. A., Titova O. M.

Summary

Polymerization of styrene on the surface of fillers (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CaCO_3) modified with organosilicon peroxides has been studied. The amount of an initiator grafted to the surface was found to depend on the nature of peroxide and filler. The kinetic parameters of decay of initiators grafted to the surface and features of polymerization of styrene on modified fillers were determined. Vinyltri(*tert*-butylperoxy)silane was shown to be capable to provide the formation of polystyrene compositions with grafted polymer without preliminary modification of the filler surface. The influence of modification of the filler surface on properties of polystyrene samples filled with aerosil and Al_2O_3 was studied.