

УДК 541.64:542.952

**РАДИКАЛЬНАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЯХ,
ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОВЕРХНОСТНЫМИ
S-МЕТИЛ-N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТНЫМИ ГРУППАМИ**

Андранинов А. К., Уколова Е. М., Оленин А. В., Гарина Е. С.,
Зубов В. П.

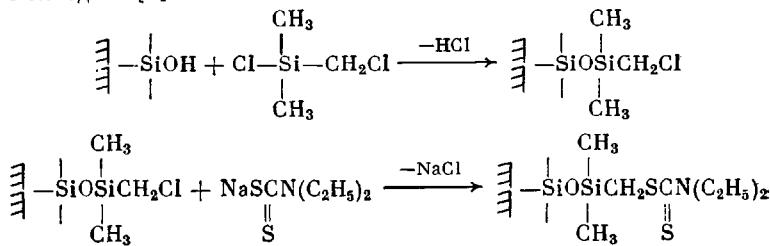
Проведено сравнительное изучение кинетики и механизма фотопицированной радикальной прививочной полимеризации в системе силохром (содержащий поверхностные S-метил-N,N-диэтилдитиокарбаматные группы) – MMA и фотополимеризации в аналогичной гомогенной системе S-этил-N,N-диэтилдитиокарбамат – MMA. Фотохимический распад поверхностного инициатора в присутствии мономера вызывает одновременное инициирование прививочной и гомополимеризации. Обнаружено, что прикрепление инициатора к поверхности наполнителя приводит к снижению константы скорости бимолекулярного обрыва кинетических цепей в процессе прививочной полимеризации на порядок по сравнению с полимеризацией в гомогенном растворе, а также к исчезновению передачи цепи на поверхностные S-метил-N,N-диэтилдитиокарбаматные группы.

Радикальная прививочная полимеризация на неорганических наполнителях имеет важное значение как метод получения высоконаполненных полимерных композиционных материалов [1]. Одним из наиболее перспективных способов проведения прививки полимеров является полимеризация, инициируемая радикальными возбудителями, химически связанными с поверхностью наполнителя. Этот метод позволяет достигать высокого выхода привитого полимера, достаточно гибко управлять свойствами привитого полимерного слоя [1].

Недавно был разработан новый, простой способ прикрепления инициатора радикальной полимеризации – S-метил-N,N-диэтилдитиокарбамата к поверхности неорганического наполнителя [2], позволяющий в дальнейшем фотохимически инициировать прививочную полимеризацию виниловых мономеров.

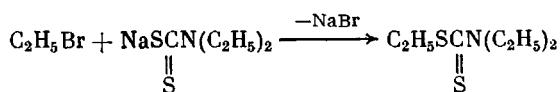
Настоящая работа посвящена сравнительному изучению кинетических закономерностей и механизма прививочной фотополимеризации в гетерогенной системе неорганический наполнитель (содержащий поверхностные S-метил-N,N-диэтилдитиокарбаматные группы) (R-TK) – MMA и фотополимеризации MMA в гомогенном растворе, инициированной аналогичным инициатором – S-этил-N,N-диэтилдитиокарбаматом (ЭДТК).

Химическую прививку групп R-TK к поверхности осуществляли последовательной обработкой неорганического материала (в качестве которого в работе использовали силохром С-120) хлорметилдиметилхлорсиланом и N,N-диэтилдитиокарбаматом натрия по методике [2]



Содержание групп R-TK в модифицированном силохроме по данным элементного анализа составляло $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

ЭДТК синтезировали из N,N-диэтилдитиокарбамата и бромистого этила по методике, аналогичной [3]



Выход хроматографически чистого ЭДТК составлял 94,2% (т. кип. 128–130°/8,5 мм рт. ст.).

Прививочную полимеризацию и полимеризацию в модельной гомогенной системе проводили в вакууме под действием света с длиной волны 365 нм при 20°. В качестве источника света использовали лампу ДРШ-250. Выделение света с нужной длиной волны осуществляли светофильтром «Hg Mon Carl Zeiss Jena». Интенсивность света варьировали, помещая на пути светового потока сетки с известным процентом пропускания.

После окончания опыта гомополимер экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета 20 ч. Для отделения привитых цепей ПММА и гравиметрического определения выхода привитого полимера образцы растворяли в 40%-ной плавиковой кислоте по методике [4].

Среднечисленную степень полимеризации ПММА определяли методом гель-проникающей хроматографии в ДМФА при 20° на универсальном жидкостном хроматографе ХЖ-1303. Насадкой служило стекло «Electro-Nucleonics, inc.».

Число привитых цепей рассчитывали как отношение выхода привитого полимера к его среднечисленной ММ.

Спектры поглощения растворов ПММА в хлороформе записывали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Для выяснения особенностей механизма радикальной фотополимеризации в гетерогенной системе R-TK – ММА представляло интерес изучить механизм радикальной фотополимеризации в модельной гомогенной системе ЭДТК – ММА. На рис. 1 приведена зависимость конверсии от времени облучения в гомогенной системе (кривая 1). \bar{M}_n полимера, образующегося в модельной системе, не изменяется с увеличением продолжительности реакции и составляет $6 \cdot 10^4$. В процессе полимеризации наблюдается линейный рост числа привитых цепей с увеличением времени облучения (рис. 1, кривая 2).

Порядок скорости полимеризации в гомогенной системе по интенсивности света равен 0,5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва макрорадикалов. Кинетический параметр $k_p/k_o^{0,5}$ определен из зависимости среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n от скорости реакции w (рис. 2, кривая 1) в координатах уравнения

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_o}{k_p^2} \frac{w}{[M]^2} + C_M + C_1 \frac{[I]}{[M]}, \quad (1)$$

где k_o – константа скорости бимолекулярного обрыва, k_p – константа скорости роста, C_M – константа самопередачи, C_1 – константа передачи цепи на инициатор, $[I]$, $[M]$ – концентрации соответственно инициатора и мономера. Он оказался равен $0,05 \text{ л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}$, что хорошо согласуется с литературными данными для полимеризации ММА при 20° [5]. Величина отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, составляет $1,1 \cdot 10^{-3}$, что указывает, по-видимому, на активное участие инициатора ЭДТК в реакции передачи цепи (константа самопередачи для ММА равна 10^{-5} [6], и в данном случае ею можно пренебречь). Рассчитанное значение $C_1 = 6,4 \cdot 10^{-1}$.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что полимеризация ММА в гомогенной системе, инициированная аналогом поверхности инициатора – ЭДТК, подчиняется общим закономерностям радикальной полимеризации. Это позволяет использовать систему R-TK – ММА в качестве модели для исследования механизма полимеризации на неорганических наполнителях.

На основании механизма фотохимического инициирования полимеризации виниловых мономеров 2-фенилэтил-N,N-диэтилдитиокарбаматом [7]

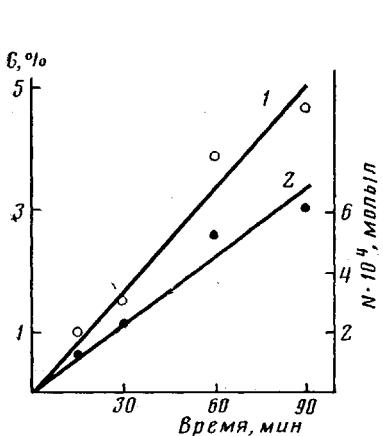


Рис. 1

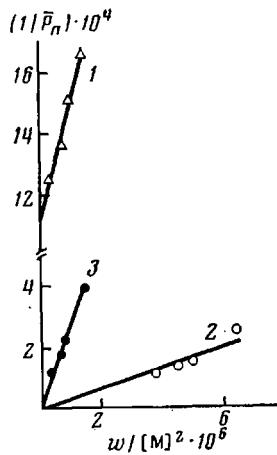
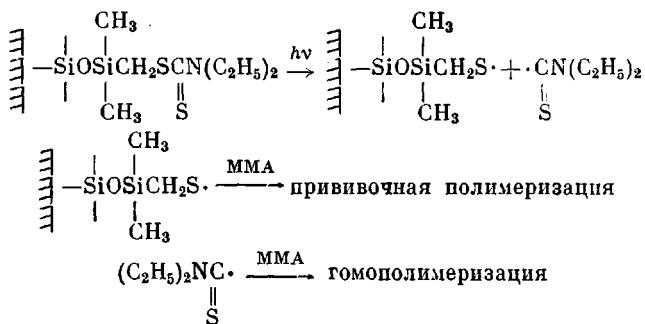


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости конверсии (1) и числа привитых цепей (2) от продолжительности облучения в системе ЭДТК - ММА. Здесь и на рис. 2 $[ЭДТК] = 1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость среднечисленной степени полимеризации от скорости реакции: 1 – полимеризация в системе ЭДТК – ММА; 2 – прививочная полимеризация в системе R-TK – ММА; 3 – гомополимеризация в системе R-TK – ММА

можно было предполагать следующий механизм фотоинициирования в исследуемой системе R-TK – ММА:



Экспериментально установлено, что при облучении системы R-TK – ММА УФ-светом происходит образование как привитого полимера, так и гомополимера ПММА. Зависимости выхода привитого и гомополимера от продолжительности реакции приведены на рис. 3 (кривые 1 и 2 соответственно). Кроме того, для спектра поглощения раствора гомополимера в хлороформе характерно наличие полосы $\lambda=282$ нм, обусловленной, по-видимому, поглощением групп $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC(S)}$, что также может служить подтверждением высказанного предположения о механизме инициирования.

На рис. 4 приведены зависимости среднечисленной ММ привитого полимера и числа привитых цепей от продолжительности облучения. Степень полимеризации привитого полимера несколько возрастает с увеличением продолжительности реакции (рис. 4, кривая 1). Практически линейный рост числа привитых цепей с увеличением времени реакции (рис. 4, кривая 2), наблюдаемый на начальном участке зависимости, свидетельствует о постоянстве скорости инициирования. В то же время ММ гомополимера в процессе полимеризации остается неизменной ($\sim 2 \cdot 10^5$). Число не связанных с поверхностью цепей линейно возрастает с увеличением продолжительности облучения.

Расчет отношения эффективностей инициирования в модельной гомофазной системе и в системе R-TK – ММА ($\beta_{\text{отн}} = \frac{\beta_{\text{ЭДТК-ММА}}}{\beta_{\text{R-TK-ММА}}} = 0,97$)

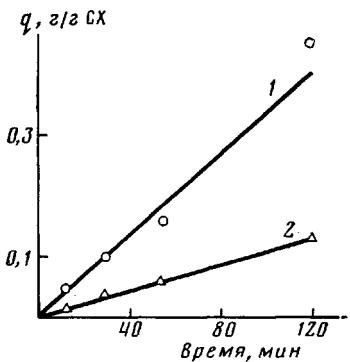


Рис. 3

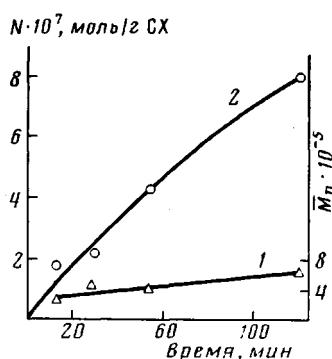


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости выхода привитого полимера (1) и гомополимера (2) от продолжительности реакции в системе R-TK - MMA. Здесь и на рис. 4
СХ — силохром

Рис. 4. Зависимость ММ привитого полимера (1) и числа привитых цепей (2) от продолжительности реакции в системе R-TK - MMA

указывает на одинаковую эффективность инициирования в обеих системах.

В системе R-TK - MMA порядок скорости полимеризации по интенсивности света, как и в гомогенной системе, равен 0,5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва макрорадикалов. Эффективное значение отношения констант $k_p/k_o^{0,5}$, рассчитанное по зависимости степени полимеризации привитого полимера от скорости прививочной полимеризации в координатах уравнения (1) (рис. 2, кривая 2) при 20°, составляет $0,17 \text{ л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}$, что превышает соответствующее значение для гомогенной системы ($0,05 \text{ л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}$). Значительное увеличение параметра $k_p/k_o^{0,5}$ в случае прививочной полимеризации может быть связано с уменьшением константы бимолекулярного обрыва вследствие закрепления макрорадикалов на поверхности неорганического материала. Предполагая, что на начальных степенях превращения k_p прививочной полимеризации практически не отличается от k_p гомофазной полимеризации MMA, можно считать, что эффективное значение k_o привитых цепей в системе R-TK - MMA на порядок ниже, чем в системе ЭДТК - MMA.

Затруднением реакции обрыва привитых макрорадикалов уже на начальной стадии полимеризации и дальнейшим ее замедлением вследствие роста концентрации полимера в поверхностном слое и объясняется, по-видимому, возрастание ММ привитого полимера с увеличением продолжительности реакции.

Эффективное значение параметра $k_p/k_o^{0,5}$ для гомополимеризации в системе R-TK - MMA (рис. 2, кривая 3) составляет $0,06 \text{ л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}$ и практически не отличается от соответствующей величины для полимеризации MMA в модельной системе.

Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости степени полимеризации привитого полимера и гомополимера от скорости соответствен-но прививочной и гомополимеризации экстраполируются в начало координат, что свидетельствует об отсутствии передачи цепи в системе R-TK - MMA. Это, по-видимому, является следствием закрепления инициатора на поверхности неорганического материала.

Таким образом, эффективная константа бимолекулярного взаимодействия прикрепленных к поверхности макрорадикалов в системе R-TK - MMA приблизительно на порядок ниже константы обрыва не связанных с поверхностью макрорадикалов, а также константы обрыва при гомофазной полимеризации MMA в модельной системе. Ранее сообщалось [8], что прикрепление макрорадикалов к поверхности неорганического материала (в условиях практически полного отсутствия гомополимеризации

прививаемого мономера в системе) приводит к уменьшению константы бимолекулярного обрыва растущих макрорадикалов практически на три порядка и появлению мономолекулярного обрыва. Результаты, полученные в настоящей работе для системы, в которой одновременно осуществляются прививочная полимеризация и гомополимеризация, также свидетельствуют о влиянии прививки макрорадикалов к поверхности на реакцию их обрыва. Различия в механизме и скорости реакции обрыва привитых цепей в двух системах естественно связать с тем, что в системе R-TK - MMA эффективно осуществляется бимолекулярное взаимодействие закрепленных на поверхности макрорадикалов с макрорадикалами, не связанными с поверхностью, т. е. с протеканием в системе гомополимеризации прививаемого мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
2. Оленин А. В., Андрианов А. К., Уколова Е. М., Зубов В. П. А. с. 1161518 СССР // Б. И. 1985. № 24.
3. Wakamori S., Yosrinda Y., Ishii Y. // Agric. and Biol. Chem. 1969. V. 33. № 10. P. 1367.
4. Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Е., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 423.
5. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 300 с.
6. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. 536 с.
7. Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A. // Polymer Bull. 1982. V. 7. P. 45.
8. Андрианов А. К., Миславский Б. В., Оленин А. В., Гарина Е. С., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 4. С. 900.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.VIII.1985

RADICAL GRAFT POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE ON INORGANIC FILLERS INITIATED WITH SURFACE S-METHYL-N,N-DIETHYLDITHIOCARBAMATE GROUPS

Andrianov A. K., Ukolova Ye. M., Olenin A. V., Garina Ye. S.,
Zubov V. P.

Summary

Kinetics and mechanism of photoinitiated radical graft polymerization in the silochrome (containing surface S-methyl-N,N-diethyldithiocarbamate groups) - MMA system and of photopolymerization in analogous (S-ethyl-N,N diethyldithiocarbamate - MMA) homogeneous system have been comparatively studied. Photochemical decay of the surface initiator in the presence of the monomer results in simultaneous initiation of graft and homopolymerization. The attachment of the initiator to the filler surface is shown to decrease the rate constant of bimolecular termination of grafted chains by an order comparing with polymerization in homogeneous solution. Chain transfer to the surface initiator groups is in this case absent.