

УДК 541(64+183)

**ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
БУТИЛМЕТАКРИЛАТА**

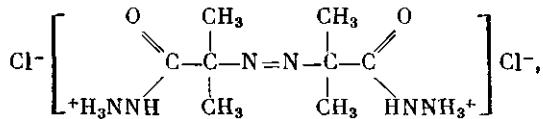
Бондаренко С. В., Дрягилева Р. И., Тарасевич Ю. И.,
Иванова Т. С., Кочетов Д. П.

Исследовано влияние минеральных наполнителей (пирофиллита и каолина) на радикальную полимеризацию бутилметакрилата в водной среде. Показано, что отличия в кристаллической структуре и химии поверхности наполнителей проявляются как на стадии обрыва полимерной цепи, так и на стадии инициирования: константы скорости распада инициатора, привитого на поверхности каолина, выше, а энергия активации распада инициатора ниже, чем на поверхности пирофиллита. Установлено, что введение в полимеризационную систему неионогенных ПАВ позволяет в определенных пределах управлять кинетикой процесса и свойствами полимерного слоя, связанного с частицами наполнителя.

Природные минералы, в том числе алюмосиликаты, широко используют в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов [1]. Для обеспечения достаточно прочной связи между полимерной матрицей и минеральной поверхностью последнюю предварительно модифицируют нанесением различными способами тонкого слоя полимера [2]. Одним из широко применяемых методов модификации твердой поверхности является инициированная радикальная полимеризация, обеспечивающая химическую прививку полимера к поверхности [3]. В случае алюмосиликатных наполнителей, обладающих из-за несовершенства структуры обменным комплексом катионов [4], целесообразно применение инициаторов полимеризации, взаимодействующих с поверхностью по ионообменному механизму [5]. Особенности радикальной полимеризации, инициированной привитыми инициаторами, рассмотрены в работах [6–9].

Настоящая работа посвящена изучению влияния природы поверхности наиболее перспективных с точки зрения их строения и свойств минеральных наполнителей – пирофиллита (Збрянковское месторождение УССР) и каолина (Просяновское месторождение УССР) на инициированную радикальную полимеризацию. Удельная поверхность использованных в работе образцов пирофиллита и каолинита 3 и 12 м²/г соответственно. Остальные физико-химические характеристики минералов приведены в работах [4, 10–12].

Мономером служил бутилметакрилат (БМА), который легко полимеризуется по радикальному механизму [13], инициатором полимеризации – 2,2'-азо-бис-изобутирогидразид¹ (АИГ) [14]. С целью увеличения растворимости инициатора в воде и реакционной способности гидразидных групп в обменной реакции с ионами поверхности наполнителей его использовали в виде соли



добавляя в водный раствор АИГ 1,5–3 моль HCl на 1 моль инициатора. Хемосорбцию инициатора осуществляли аналогично методике [9] путем введения в водную дисперсию наполнителя (соотношение наполнитель:вода=1:50) при постоянном перемешивании в атмосфере аргона водного раствора инициатора (1 вес.% в расче-

¹ Авторы благодарят Ф. Р. Гриценко за предоставление инициатора.

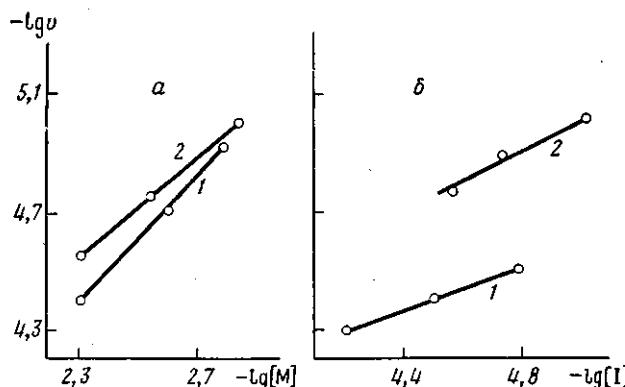


Рис. 1

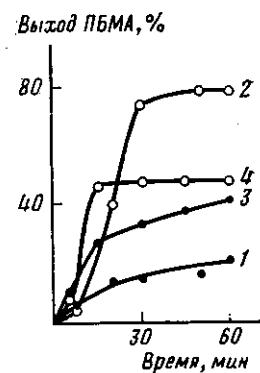


Рис. 2

Рис. 1. Логарифмические зависимости скорости полимеризации v от концентрации мономера $[M]$ (а) и инициатора $[I]$ (б): 1 – пирофиллит, 2 – каолинит

Рис. 2. Выход ПБМА привитого (1, 3) и из эмульсии (2, 4) в присутствии пирофиллита (1, 2) и каолинита (3, 4)

те на мономер (M) с добавленным в него расчетным количеством HCl . Температуру реакционной смеси поднимали в течение 45 мин с 293 до 343–370 К.

В реакционную систему при 343 К вводили бутилметакрилат (соотношения органическая фаза : водная фаза = 1 : 20, мономер : наполнитель = 2,5 : 1) и в некоторых случаях водный раствор ОП-10 (соотношение ОП-10 : вода = 1 : 300). Температуру реакционной смеси поднимали в течение 15 мин до 370–380 К. Полимеризацию вели в течение 20–90 мин, после чего реакционную смесь охлаждали. Непривитый полимер отделяли от привитого экстракцией горячим бензolem или толуолом. Полимер из дисперсии высаждали метанолом.

Исходя из уравнения формальной кинетики для скорости полимеризации [13] $v = k[M]^x[I]^y$ и экспериментальных зависимостей $\lg v - \lg [M]$ и $\lg v - \lg [I]$, представленных на рис. 1, находили значения x и y . При $[M] = \text{const}$ оценивали y (порядок реакции по инициатору) как тангенс угла наклона прямой $\lg v - \lg [I]$. Значение x (порядок реакции по мономеру) находили из суммы значений $x+y$, которую определяли как тангенс угла наклона прямой $\lg v - \lg [M]$ при условии $[I] : [M] = \text{const}$ (0,6).

При проведении реакции полимеризации на поверхности пирофиллита порядки реакции по инициатору и мономеру равны соответственно 0,4 и 0,9. Небольшое отклонение от типичной для радикальной полимеризации пропорциональности скорости полимеризации концентрации инициатора в степени 0,5 можно отнести, по-видимому, на счет реакций обрыва реакционных цепей, идущих как по механизму взаимодействия полимерных радикалов, так и по механизму взаимодействия растущих радикалов с первичными радикалами. Известно [15], что низкий порядок реакции по мономеру (<1) может быть связан с проявлением гель-эффекта уже на начальных стадиях полимеризации в гетерофазной системе, обусловленного возрастанием вязкости в мономер-полимерных частицах и понижением вероятности реакций обрыва цепи.

Анализ данных, приведенных в табл. 1 (полимеризация проведена без ОП-10), показывает, что при увеличении концентрации инициатора и соотношения $[I] : [M]$ в полимеризационной системе, содержащей в качестве наполнителя пирофиллит, наблюдается тенденция к увеличению выхода привитого полимера и понижению его молекулярной массы.

Экспериментальные результаты по полимеризации бутилметакрилата в присутствии каолина показывают, что при возрастании отношения $[I] : [M]$ наблюдается более четко выраженное, чем в случае пирофиллита, уменьшение молекулярной массы привитого полимера. Скорость полимеризации в диапазоне концентраций инициатора $[I] = (1–3) \cdot 10^{-5}$ моль/м² пропорциональна половинному порядку по инициатору. При дальнейшем увеличении концентрации инициатора эта пропорциональность не соблюдается.

Таблица 1

**Влияние природы поверхности наполнителя на выход и молекулярную
массу привитого полибутилметакрилата**
(Температура активизации и полимеризации 97°, время полимеризации 60 мин)

Опыт, №	Наполнитель	[M] · 10 ³	[I] · 10 ⁶	[I] : [M]	Выход привитого полимера		M · 10 ⁻⁵
		моль/г			N · 10 ³ , моль/г	вес. %	
1	Пирофиллит	5,1	3,0	0,6	2,1	42,8	6,0
2	»	7,5	4,8	0,6	3,5	46,4	5,5
3	»	15,0	9,3	0,6	7,2	47,0	5,3
4	»	15,0	18,6	1,2	9,2	59,8	8,5
5	»	15,0	27,9	1,9	8,0	53,4	4,3
6	Каолин	16,8	10,8	0,6	7,2	41,9	4,5
7	»	16,8	21,6	1,2	9,6	56,1	3,5
8	»	16,8	33,6	1,9	12,0	72,2	2,3
9	»	16,8	43,2	2,5	12,0	67,4	2,4
10	»	60,0	37,2	0,6	22,4	34,0	—

Анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что процесс полимеризации на поверхности наполнителей и в эмульсии на начальном этапе протекает практически с одинаковой скоростью, которая в среднем в 2,5 раза выше при использовании каолинита. Затем скорость полимеризации на поверхности наполнителя резко понижается относительно та-ковой в эмульсии, но соотношение между скоростью полимеризации на поверхности каолинита и пирофиллита практически не изменяется.

Установленные отличия в порядке реакции по мономеру и в скорости полимеризации БМА на поверхности пирофиллита и каолинита обусловлены, по-видимому, спецификой поверхности каждого из минералов. Следует отметить, что каолин Просяновского месторождения характеризуется весьма совершенной структурой (коэффициент Хикли равен 1,08 [4]), т. е. обменные катионы расположены в основном на боковых гранях кристаллов, поверхность которых составляет 12–15% от суммарной поверхности минерала [10]. Исходя из значений емкости катионного обмена пирофиллита и каолинита (0,006 и 0,020 мг-экв/г соответственно), удельной поверхности пирофиллита ($3 \text{ м}^2/\text{г}$) и рассчитанной поверхности боковых граней кристаллов каолинита ($1,4\text{--}1,8 \text{ м}^2/\text{г}$) определили площадь, приходящуюся на один обменный центр поверхности – 83 и $12\text{--}15 \text{ Å}^2$ соответственно.

Большая плотность активных центров и, следовательно, привитых первичных радикалов на поверхности каолинита в сравнении с пирофиллитом должна вызывать стерические затруднения при диффузии молекул мономера к привитым радикалам [15] и в результате приводить к получению меньших молекулярных масс полимера на каолините. Действительно, результаты опытов, проведенных в сходных условиях с участием рассматриваемых наполнителей (табл. 1, опыты 1, 6), и общий массив данных по молекулярным массам полимеров, привитых на поверхности пирофиллита и каолинита, подтверждают высказанное предположение.

Отличия в кристаллической структуре и химии поверхности сопоставляемых наполнителей проявляются не только на стадии обрыва полимерной цепи, но и на стадии инициирования. Как было отмечено выше, скорость полимеризации на поверхности каолинита в ~2,5 раза выше, чем на поверхности пирофиллита. В первую очередь это может быть связано с различной скоростью инициирования в присутствии пирофиллита и каолинита. Результаты, представленные в табл. 2, подтверждают, что в диапазоне исследуемых температур константы скорости распада инициатора, привитого на поверхности каолинита, несколько выше, а энергия активации распада инициатора ниже, чем на поверхности пирофиллита. Увеличение констант распада привитого инициатора согласуется с литературными данными [7, 8]. Наблюденный экспериментальный факт обусловлен, по-видимому, с одной стороны, более развитой удельной по-

Таблица 2

Энергии активации и константы скорости распада инициатора в свободном состоянии и фиксированного на поверхности наполнителя (в присутствии кислоты)

T°	Константы скорости распада $k \cdot 10^5$, с ⁻¹		
	без наполнителя	пирофиллит	каолин
70	1,36	2,15	2,45
80	6,53	7,20	8,42
95	25,8	27,8	31,4
	E_a , кДж/моль		
	98,8	97,2	89,6

верхностью каолинита, которая увеличивает соответственно поверхность раздела фаз, повышая тем самым скорость инициирования. С другой стороны — он объясняется наличием на боковой поверхности наполнителя поляризованных гидроксильных групп [16], которые могут инициировать разложение соли АИГ.

Однако основным фактором, обусловливающим каталитическое разложение инициатора, является наличие на поверхности наполнителей примесного Fe(OH)₃. Хотя содержание оксида железа (Fe₂O₃), по данным работ [4, 10, 12], в обоих наполнителях примерно одинаково (0,21–0,28%), но состояние ионов железа в них различно. Так, в пирамиллите ионы Fe³⁺ изоморфно замещают ионы Al³⁺ в октаэдрических сетках структуры и практически (за исключением координационно ненасыщенных ионов на боковых гранях кристаллов) не участвуют в реакциях на границе раздела фаз.

В то же время каолинит, являясь наиболее рафинированным алюмосиликатом [10], содержит минимальное количество изоморфных катионов. Таким образом, в каолините практически весь Fe₂O₃ находится на поверхности минерала либо в виде координационно ненасыщенных ионов Fe³⁺, либо в подавляющей массе в виде примесных гидроксидов железа, которые хорошо фиксируются методом ИК-спектроскопии [17]. Координационно ненасыщенные ионы Fe³⁺ поверхности каолинита и примесной гидроксидной фазы активно участвуют в реакциях окисления органических соединений [18] и комплексообразования с производными гидразина [19]. Комплексообразование ионов Fe³⁺ с гидразидной группой АИГ изменяет распределение электронной плотности в его молекуле, тем самым дестабилизируя ее, следствием чего является увеличение скорости распада. Аналогичный эффект достигается и при окислении АИГ, по-видимому, также по гидразидной группе, что, с одной стороны, должно приводить к увеличению скорости распада, а с другой,— к появлению дополнительных радикальных центров, инициирующих полимеризацию.

Анализ данных, представленных в табл. 3, показывает, что введение ОП-10 (моноалкилфенилового эфира полиэтиленгликоля общей формулы C_nH_{2n+1}C₆H₄O(C₂H₄O)_mH, где n=8–10, m=10–12) в полимеризационную систему приводит к резкому снижению выхода привитого полибутилметакрилата. Так, в случае пирамиллита его количество уменьшается в ~4 раза (табл. 1, опыт 3; табл. 3, опыты 3, 4), а в случае каолинита — в 1,2–1,4 раза (табл. 1, опыт 6; табл. 3, опыты 7, 8), что обусловлено блокированием активных центров поверхности наполнителей, в том числе и сорбированного на ней по ионообменному механизму инициатора. Понижение количества привитого полимера сопровождается увеличением его молекулярной массы, что особенно четко проявляется в случае каолинита (табл. 1, опыт 6; табл. 3, опыты 7, 8). Следует также отметить, что введение ОП-10 в систему БМА — наполнитель сопровождается резким

Таблица 3

Влияние природы поверхности наполнителя на выход и молекулярную массу привитого и непривитого полибутилметакрилата при проведении полимеризации в присутствии ОП-10

№ Опыт.	Наполнитель	T°		[M] · 10³	[I] · 10⁵	[I], %	[HCl] [I]	Выход поли- мера, вес. %	Молекуляр- ная масса ПБМА M · 10⁻⁵			
		акти- вация	поли- мериза- ция	моль/г					приви- той	непри- вившейся		
1	Пирофиллит	97	70	15,0	9,3	1	2	2,0	6,9	—	—	
2	»	96	96	15,0	9,3	1	2	22,3	53,9	—	—	
3	»	96	101	15,0	9,3	1	2	10,7	80,0	6,1	6,4	
4	»	96	101	15,0	9,3	1	1,5	12,2	79,5	5,3	5,8	
5	Каолин	60	96	17,3	10,8	1	2,5	1,5	71,4	—	—	
6	»	90	96	17,3	10,8	1	2,5	6,9	71,5	—	—	
7	»	97	97	17,3	10,8	1	2	35,2	50,2	13,0	6,8	
8	»	97	97	17,3	10,8	3	2	28,6	46,9	12,0	6,7	

повышением выхода полимера из эмульсии относительно полимеризационной системы, не содержащей ОП-10 (табл. 1, 3).

Эти данные показывают, что дозированное введение в полимеризационную систему неионогенных ПАВ позволяет в определенных пределах управлять кинетикой процесса и свойствами полимерного слоя, связанным с частицами наполнителя.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что эффективность привитой полимеризационной модификации поверхности природных алюмосиликатов определяется как условиями проведения процесса, так и свойствами используемых минералов. Увеличение удельной поверхности и изменение распределения примесных ионов при переходе от пирофиллита к каолиниту приводят к увеличению скорости выхода привитого полимера при некотором понижении его молекулярной массы, что дает возможность выбора наполнителя в зависимости от конкретных требований. Регулирование привитой полимеризационной модификации возможно за счет введения дозированных количеств ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 304.
- Solomon D. H., Swift J. D., O'Leary G., Treeby T. G. // J. Macromol. Sci. A. 1971. V. 5. № 5. P. 995.
- Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Полозов Б. В., Демидова В. А., Дабагова А. К., Сергиенко Н. В. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 11. С. 2553.
- Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев, 1975. С. 351.
- Брокер Р., Шнейдер М., Хаманн К. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 2. С. 349.
- Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузев В. В., Шварев Е. П., Иванчев С. С., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 5. С. 1174.
- Иванчев С. С., Дмитренко А. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
- Dekking H. G. G. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. P. 1641.
- Dekking H. G. G. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. P. 23.
- Русько Ю. А. Каолинизация и каолины Украинского щита. Киев, 1976. С. 160.
- Шаркина Э. В. Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев, 1976. С. 91.
- Овчаренко Ф. Д. Гидрофильтрость глин и глинистых минералов. Киев, 1961. С. 291.
- Байдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 300.
- Гриценко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Гриценко В. К., Кочеткова Г. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 3. С. 569.
- Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л. 1985. С. 280.
- Панасевич А. А., Климова Г. М., Тарасевич Ю. И. // Химия и технология воды. 1985. Т. 7. № 2. С. 15.
- Тарасевич Ю. И., Сивалов Е. Г. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 5. С. 925.

18. Сивалов Е. Г., Тарасевич Ю. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34. № 2. С. 298.
19. Греков А. П., Отрошко Г. В. Гидразинометрия. Киев, 1981. С. 260.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР

Поступила в редакцию
10.XI.1987

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

**INFLUENCE OF THE SURFACE CHEMISTRY OF MINERAL FILLERS
ON POLYMERIZATION OF BUTYL METHACRYLATE**

**Bondarenko S. V., Dryagileva R. I., Tarasevich Yu. I.,
Ivanova T. S., Kochetov D. P.**

S u m m a r y

Influence of mineral fillers (pyrofillite and kaolin) on radical polymerization of butyl methacrylate in water has been studied. The differences in the crystalline structure and chemistry of the fillers surface are shown to be manifested both on the stage of chain termination and initiation: the rate constants of the decay of initiator grafted on the kaolin surface are higher, while the activation energy of this process is lower than on the pyrofillite surface. Introducing of nonionogenic surfactants into the polymerizational system permits to regulate in some limits the kinetics of the process and properties of the polymer layer related with filler particles.