

УДК 541(64+49):546.28

ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИКРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2008 г. И. М. Паписов*, В. В. Грушина*, Я. С. Выгодский**,
Д. А. Сапожников**, И. А. Грицкова***

*Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125319 Москва, Ленинградский пр., 64

**Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 09.07.2007 г.
Принята в печать 17.10.2007 г.

Обнаружено, что в бензольных растворах ПММА поликонденсация кремневой кислоты, полученной гидролизом тетраацетоксисилана, при определенных условиях сопровождается образованием растворимых продуктов, представляющих собой комплексы наночастиц поликремневой кислоты и ПММА. Поликремневая кислота, сформированная под контролем макромолекулярной матрицы, характеризуется повышенным содержанием силанольных групп. Частицы комплекса имеют сферическую форму диаметром 20–50 нм.

Формирование макромолекул и частиц новой фазы в полимерных растворах может протекать по матричному или псевдоматричному механизму при условии, что формирующийся объект способен взаимодействовать с находящимися в реакционной системе полимерными цепями с образованием кооперативных систем связей. Такие процессы сопровождаются образованием нанокомпозитов, представляющих собой интерполимерные комплексы или комплексы типа полимер–частица [1]. Ранее было установлено, что при матричной поликонденсации кремневой кислоты в бензоле в присутствии ПЭГ образуется нерастворимый комплекс ПЭГ–поликремневая кислота (**ПКК**), постоянный состав и свойства которого указывают на преимущественно линейное строение дочернего полимера [2]. В настоящей работе исследован аналогичный процесс формирования ПКК в присутствии ПММА. При этом исходили из предположения, что благодаря взаи-

модействию карбонильных групп ПММА с силанольными группами кремневой кислоты или низкомолекулярными продуктами ее поликонденсации удастся получить нанокомпозит ПММА–ПКК и повлиять на структурные характеристики ПКК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПММА с $M = 5 \times 10^5$ получали из очищенного по стандартной методике метилметакрилата свободнорадикальной полимеризацией в блоке с ДАК в качестве инициатора. Характеристическую вязкость полимера определяли в хлороформе в вискозиметре Уббелоде; ММ полимера находили по формуле $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 0.63 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.80$ [3]. Тетраацетоксисилан (**ТАС**), синтезированный по методике [4], очищали перекристаллизацией ($T_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$).

Кремневую кислоту получали непосредственно в бензольном растворе ПММА гидролизом ТАС. Концентрация ПММА в реакционной смеси составляла 0.15%, что ниже концентрации кроссверса для использованного нами полимера (кон-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)” (РНП 2.1.1.4914).

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

центрацию кроссовера рассчитывали по характеристической вязкости раствора ПММА в бензоле). Рассчитанное количество дистиллированной воды наносили на фильтровальную бумагу и помещали над раствором. Так как вода растворялась в бензоле, поступая из газовой фазы, исключалось появление капель воды в реакционной системе, что могло привести к гетерофазному характеру реакции гидролиза ТАС. Реакцию проводили в закрытом сосуде при 25°C при постоянном перемешивании в течение суток. Продукты реакции (в виде раствора или осадка) высушивали сначала на воздухе, затем в течение трех дней в вакууме при 60°C.

Термокислительную деструкцию (ТГА) изучали на дериватографе МОМ Q-1500 (Венгрия) в интервале 20–500°C при скорости нагревания 5 К/мин, в качестве эталона использовали Al_2O_3 . ИК-спектры пленок, нанесенных на пластины из KBr, снимали на приборе "Nicolet 750 Magna" (США). Электронные микрофотографии получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-100B-1 (Япония) при увеличении 50–100 тысяч. Образцы готовили нанесением капли раствора на подложку из углерода, избыток жидкости удаляли фильтровальной бумагой (растворы выдерживали в течение месяца). В случае необходимости проводили напыление вольфрамом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролиз ТАС в бензоле сопровождается быстрой поликонденсацией образующейся кремневой кислоты и формированием дисперсии нерасторимой ПКК. При введении в полученную дисперсию ПММА растворения ПКК не наблюдается, а после перемешивания смеси дисперсии ПКК с ПММА, выделения осадка, промывки бензолом и высушивания в этом продукте ПММА практически не обнаруживается (данные ИК-спектроскопии и ТГА), что свидетельствует об отсутствии заметного количества адсорбированного ПММА на поверхности частиц ПКК.

При гидролизе ТАС в разбавленном бензольном растворе ПММА (концентрация 0.15%) при 20°C вид продукта зависит от соотношения ПММА : Si

(осново-моль/моль). При низких исходных концентрациях ТАС (соотношение ПММА : Si ≤ 1.0 : 0.5) реакционная система остается прозрачной больше месяца. При соотношении 1 : 1 вначале наблюдается помутнение раствора, которое со временем исчезает, и далее система ведет себя, как описано выше. При более высоких исходных концентрациях ТАС сразу образуется нерасторимый продукт, практически не содержащий ПММА.

На наличие продуктов конденсации кремневой кислоты в прозрачных системах, образующихся в полимерных растворах при низких концентрациях ТАС в реакционной системе, указывают ИК-спектры пленок, приготовленных испарением растворителя (рис. 1), а именно, полосы поглощения валентных колебаний связей Si—O—Si в области 1090 cm^{-1} [5]. Особенно хорошо это видно из сопоставления ИК-спектра продукта, полученного в отсутствие полимера, с дифференциальным спектром растворимого продукта (в окне сравнения находилась соответствующим образом приготовленная пленка ПММА). В частности, вид дифференциального спектра в области валентных колебаний карбонильных групп ПММА (1735 cm^{-1}) [6] свидетельствует о небольшом смещении соответствующей полосы поглощения в низкочастотную область, вероятно, вследствие образования водородных связей между карбонильными группами ПММА и силанольными группами ПКК.

Прозрачность реакционных систем, образующихся при низких концентрациях ТАС (см. выше), при наличии в этих системах продуктов конденсации кремневой кислоты, указывает на взаимодействие последних с ПММА. На электронных микрофотографиях образцов, приготовленных из таких систем (рис. 2), отчетливо видны сферические частицы, большинство из которых имеет диаметр 20–50 нм (в то время как в растворах ПММА подобные структуры отсутствуют). По-видимому, они представляют собой наночастицы ПКК, связанные в комплекс с ПММА и удерживаемые в растворе свободными фрагментами цепей этого полимера (аналогичным способом макромолекулы стабилизируют наночастицы металлов в золях, формирующихся при восстановлении

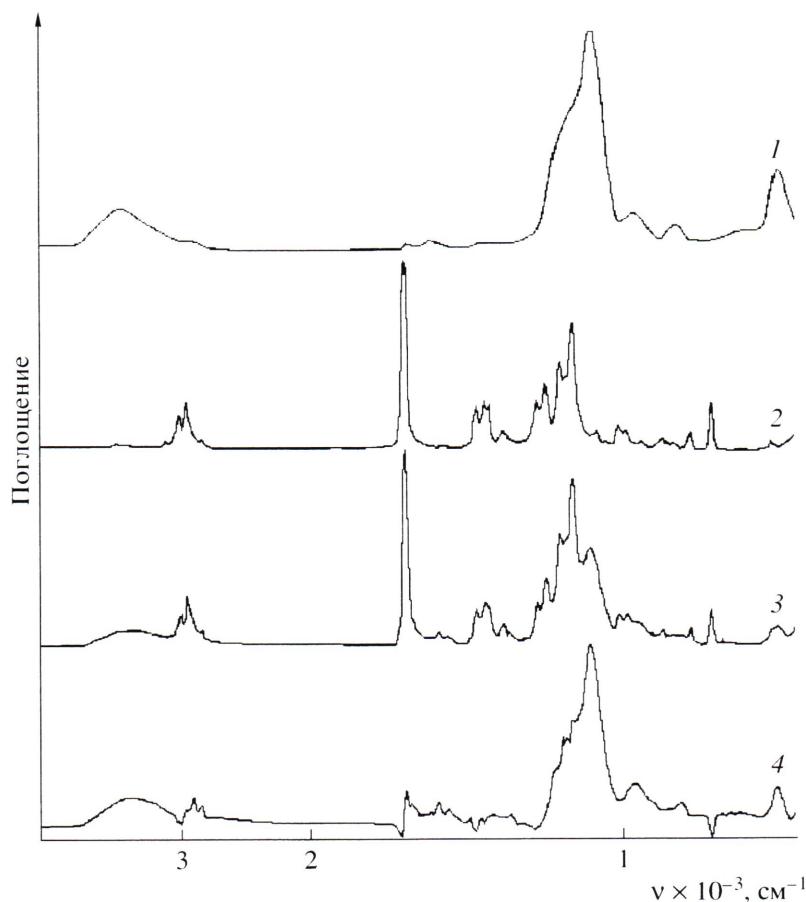


Рис. 1. ИК-спектры ПКК (1), ПММА (2), продукта поликонденсации кремневой кислоты в присутствии ПММА (3) и дифференциального спектра этого продукта относительно ПММА (4).

ионов металлов в полимерных растворах [7]. Благодаря защитным экранам, образованным цепями ПММА на поверхности наночастиц ПКК, их агрегация и необратимое связывание друг с другом вследствие дальнейшей конденсации поверхностных силанольных групп существенно замедляются. Поэтому прозрачность растворов сохраняется достаточно долго. Тем не менее, конденсация силанольных групп продолжается и в конце концов (через несколько месяцев) приводит к укрупнению частиц ПКК и их выделению в отдельную фазу. Вследствие уменьшения удельной поверхности частиц доля ПММА в комплексе с ПКК (фактически адсорбированного на поверхности частиц полимера) должна прогрессивно понижаться практически до нуля, если размер частиц становится достаточно большим. В этом отношении показательны результаты, полученные при более высокой исходной концентрации ТАС

(соотношение ПММА : Si = 1 : 1). Логично предположить, что в данном случае на начальной стадии процесса, когда в системе имеются низкомолекулярные продукты конденсации кремневой кислоты или очень мелкие частицы ПКК, комплекс ПММА–ПКК оказывается нерастворимым из-за того, что макромолекулы полимера практически насыщаются кремневой кислотой и(или) продуктами ее конденсации, и свободных фрагментов цепей ПММА почти не остается. По мере укрупнения частиц, сопровождающегося уменьшением доли ПММА в комплексе, такие фрагменты появляются, и комплекс становится растворимым. Далее все происходит, как описано выше.

Содержание силанольных групп в низкомолекулярных продуктах конденсации кремневой кислоты (включая малые частицы), связанных с ПММА, должно быть больше, чем в крупных ча-

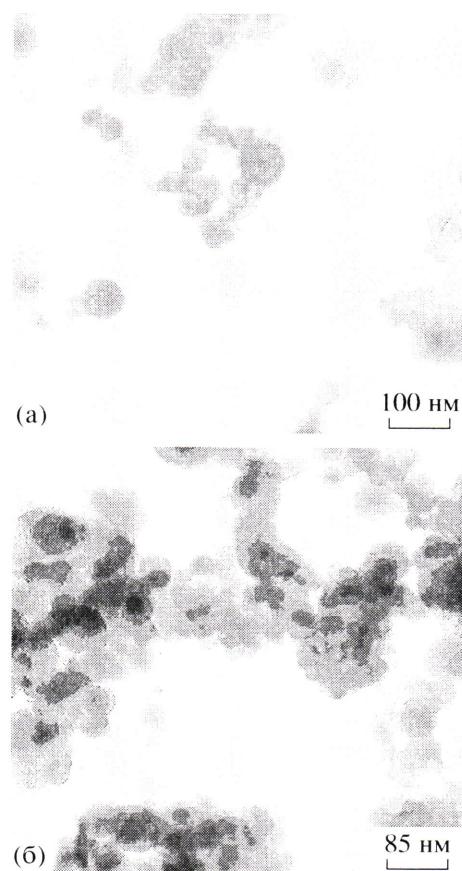


Рис. 2. Микрофотографии продуктов реакции поликонденсации кремневой кислоты в присутствии ПММА при исходном соотношении ПММА : ТАС = 1 : 0.5 (а) и 1 : 1 (б).

стицах нерастворимой ПКК. Это подтверждается результатами ТГА (рис. 3). Относительная потеря массы за счет конденсации сианольных групп ПКК при нагревании до 200°C (т.е. до начала термического разложения ПММА) в продукте, полученном в присутствии ПММА, заметно выше, чем в чистой ПКК. Приближенная оценка содержания в продукте SiO_2 , базирующаяся на составе исходной системы (определен по остатку SiO_2 по достижении 500°C) и потере массы при нагревании до 200°C, показала, что из ПКК, синтезированной в присутствии ПММА, в расчете на 1 моль SiO_2 выделяется в ~1.5–2 раза больше воды, чем из ПКК, полученной в отсутствие полимера.

На основании изложенного можно заключить, что в процессе поликонденсации кремневой кислоты макромолекулы ПММА играют роль макромолекулярных матриц, влияющих на скорость образования и структурные характеристики ПКК (размер частиц и, возможно, степень разветвленности и сшивания). Однако в отличие от аналогичного процесса, протекающего в присутствии другой макромолекулярной матрицы – ПЭГ [2], в изученной нами реакции конечным продуктом является не стехиометрический комплекс матри-

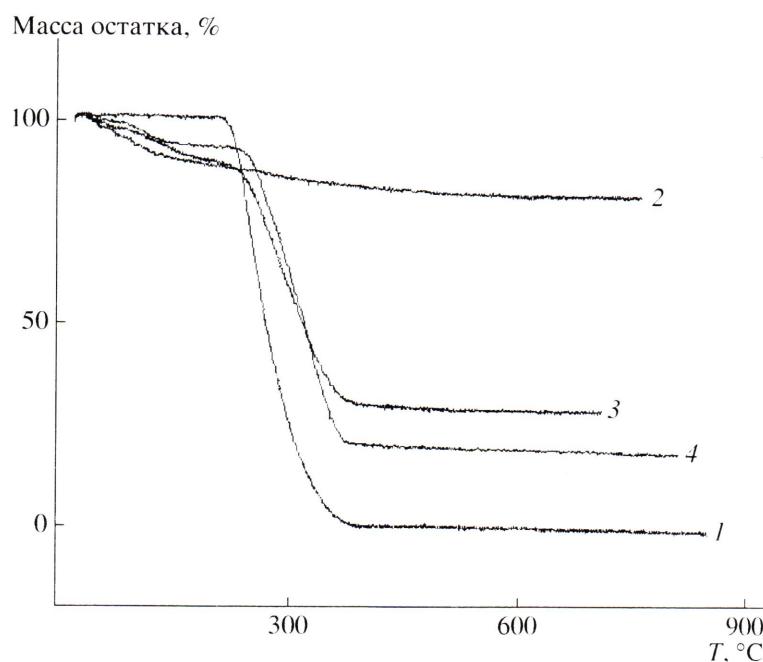


Рис. 3. Кривые ТГА полиметилметакрилата (1) и продуктов конденсации кремневой кислоты в отсутствие ПММА (2) и в присутствии ПММА при ПММА : ТАС = 1 : 1 (3) и 1 : 0.5 (4).

цы и дочернего полимера, а комплекс матрицы и наночастиц ПКК.

Авторы благодарят Л.И. Комарову за снятие ИК-спектров и помочь в их интерпретации, а также В.С. Папкова и Б.Г. Завина за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
2. Papisov I.M., Bolyachevskaya K.I., Litmanovich A.A., Matveenko V.N., Volchkova I.L. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 2087.
3. Энциклопедия полимеров / Под ред. Кабанова В.А. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 2. С. 184.
4. Удовенко В.В., Фиалкос Ю.Я. // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. № 4. С. 905.
5. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь / Под ред. Воронкова М.Г. Новосибирск: Наука, 1976. С. 35.
6. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. // Применение УФ-, ИК-, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979. С. 216.
7. Hirai H., Toshima N. Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 2. P. 1310.

Organosoluble Complexes of Poly(methyl methacrylate) and Polysilicic Acid

**I. M. Papisov^a, V. V. Grushina^a, Ya. S. Vygodskii^b,
D. A. Sapozhnikov^b, and I. A. Gritskova^c**

^a Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125319 Russia

^b Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

^c Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 119571 Russia
e-mail: papisov@chem.madi.ru

Abstract—It has been found that, in benzene solutions of PMMA under certain conditions, the polycondensation of silicic acid prepared via the hydrolysis of tetraethoxysilane is accompanied by the formation of soluble products that are complexes of polysilicic acid nanoparticles and PMMA. Polysilicic acid formed under macromolecular matrix control is characterized by an increased content of silanol groups. Complex particles are spherical in shape, and their diameters are in the range from 20 to 50 nm.