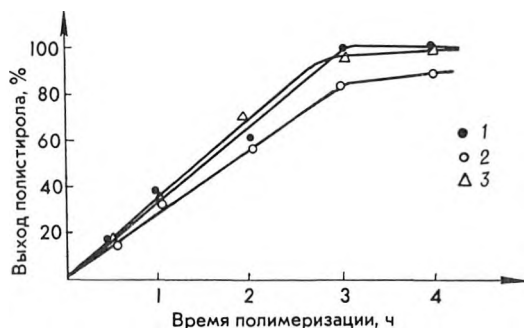


Т. С. ПРИТЫЦКАЯ, Т. К. МОРОЗОВА, Н. В. МАСАЛОВ,
В. Л. СОРОКИН, В. В. ПОРОШКОВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ СТИРОЛА АЭРОСИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ АЛКОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА, СОДЕРЖАЩИХ АЦИЛОКСИДНЫЕ И ПЕРОКСИДНЫЕ РАДИКАЛЫ

Аэросил (АЭ) широко используется для наполнения полимеров, что позволяет получить материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками [1]. В то же время АЭ ингибирует процесс полимеризации под действием пероксидных инициаторов [2, 3].



Зависимость выхода полистирола от времени полимеризации (ПБ — 1,25 масс. % Ст, $t = 80^\circ\text{C}$):

1 — полимеризация Ст без наполнителя; $\bar{M}_v \cdot 10^{-3} = 45$; 2 — полимеризация Ст в присутствии АЭ (5 масс. % Ст); $\bar{M}_v \cdot 10^{-3} = 55$; 3 — полимеризация Ст в присутствии АЭ (5 масс. % Ст), модифицированного (1) (2 масс. % АЭ); $\bar{M}_v \cdot 10^{-3} = 62$

Нами изучено влияние обработки поверхности АЭ органо-титанатными соединениями (ОТС) (изопропоксититантрипальмитат (I), диизопропоксититандипентеноат (II), бутоксититантриметакрилат (III)) на инициированную пероксидом бензоила полимеризацию стирола (Ст) на АЭ, а также полимеризационное наполнение Ст аэросилом под действием триизопропоксититан-трет-бутилмоноперсукцината (IV).

Обработка АЭ органо-титанатами, содержащими ацилоксидные радикалы, нивелирует ингибирующий эффект АЭ (см. рисунок, табл. 1). Специальные опыты по полимеризации Ст

в присутствии изопропоксититантрипальмитата показали, что органо-титанат не влияет на скорость полимеризации, т. е. действие алкоксидных соединений титана связано с модификацией поверхности АЭ. Полученные нами данные согласуются с предположением [2], что снижение скорости полимеризации Ст в присутствии АЭ может быть обусловлено адсорбцией на поверхности АЭ части инициатора и снижением его инициирующей активности.

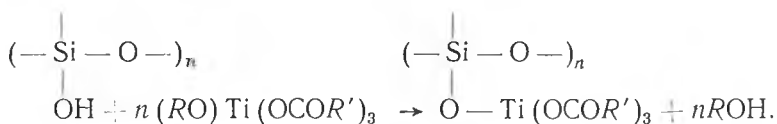
Таблица 1

Полимеризация Ст в присутствии АЭ, модифицированного ОТС *

ОТС	Время полимеризации, ч				
	0.5	1	2	3	4
Выход полистирола, %					
I	21	35	56	74	80
II	15	23	54	80	89
III	14	25	63	89	95

* Содержание АЭ — 12 масс. % Ст; ПБ — 1,25 масс. % Ст; ОТС — 2 масс. % АЭ; температура полимеризации 80°C .

Согласно [4], алкоксидные соединения титана способны химически взаимодействовать с АЭ по следующей схеме:



При использовании относительно небольшого количества органотитаната (1—2 % массы АЭ) достигается эффективное покрытие поверхности АЭ химически связанным с ним соединением [5]. Таким образом, предварительная обработка АЭ алкоксидными производными титана приводит к блокировке его поверхности для адсорбции компонентов полимеризационной системы и способствует полимеризации.

Ввиду высокой дисперсности аэросила максимальная степень наполнения стирола АЭ-380 при полимеризации в массе не превышает 8 %. Модификация АЭ алкоксидными соединениями титана с образованием на его поверхности органофильного слоя позволяет на 50 % увеличить степень наполнения (см. табл. 1).

Следует отметить, что в случае пентеноатного или метакрилатного производного титана нами не обнаружена прививка полистирола к АЭ (вес АЭ до и после полимеризации с последующей экстракцией полимера кипящим бензолом оставался практически неизменным). Это свидетельствует о большей эффективности процесса полимеризации в массе мономера по сравнению с полимеризацией вблизи поверхности АЭ.

Известно, что химическое связывание полимера с поверхностью наполнителя обеспечивает проявление лучших эксплуатационных свойств материала [6]. В связи со способностью алкоксидных соединений титана эффективно связываться и равномерно распределяться на поверхности наполнителей представляло интерес изучить возможность использования алкоксидных соединений титана, содержащих пероксидные радикалы, для инициирования полимеризации и обеспечения химического связывания полистирола с поверхностью АЭ. Реакцией тетраизопропоксититана с моно-трет-бутиловым перэфиром янтарной кислоты получен триизопропоксититан-трет-бутилмоноперсукцинат (IV), который проявил достаточно высокую активность в качестве инициатора полимеризации стирола (табл. 2). Иницирующая активность органотитаната в присутствии АЭ несколько падает, а предварительное связывание инициатора с поверхностью АЭ приводит к еще большему снижению его активности (см. табл. 2), что согласуется с данными по каталитической активности пероксида бензоила в аэросилсодержащих системах. Параллельно со снижением активности возрастает относительное количество привитого полистирола (ППС).

Таблица 2

Полимеризация Ст в присутствии АЭ под действием
триизопропоксититан-трет-бутилмоноперсукцината (IV) *

№ пп.	АЭ, масс. % Ст	(IV), масс. % Ст	Конверсия, %	ППС, % мас- сы всего по- лимера	ППС, г/г АЭ
1	—	0,9	98,2	—	—
2	8	0,9	57,5	5,1	0,38
3**	8	1,4	45,1	5,8	0,34

* Время полимеризации 27 ч, температура —110° С.

** АЭ предварительно обработан (IV).

Таким образом, алкоксидные соединения титана, содержащие фрагменты моно-трет-бутилового перэфира янтарной кислоты, могут быть использованы для инициирования полимеризационного наполнения Ст аэросилом и позволяют в процессе полимеризации формировать химиче-

ски связанный с поверхностью АЭ полимерный слой, а соединения, содержащие ацилоксидные радикалы,— для модификации поверхности АЭ с целью увеличения выхода и степени наполнения полистирола.

Экспериментальная часть

Органотитанаты (I—III) синтезировали по методике, описанной в [7], реакцией 1 эквивалента тетраизопропокси- или -бутоксититана с 3 эквивалентами карбоновой кислоты в кипящем бензоле в течение 1 ч с последующей отгонкой растворителя совместно с выделяющимся спиртом. Состав и строение полученных соединений контролировали с помощью ПМР- и ИК-спектров аналогично описанному в [8]. Триизопропоксититан-трет-бутилмоноперсукцинат (IV) синтезировали реакцией эквимолекулярных количеств тетраизопропоксититана и моно-трет-бутилового перэфира янтарной кислоты в бензоле при комнатной температуре в течение 24 ч с последующей отгонкой растворителя. Выход по пероксиду составил 100 %. Моно-трет-бутиловый перэфир янтарной кислоты получали аналогично [9].

Для удаления с поверхности аэросила марки А-380 адсорбированной влаги его вакуумировали при 100 °С в течение 10 ч. Обработку АЭ ОТС проводили, суспендируя его в четыреххлористом углероде 30 мин с добавкой ОТС (1—2 % массы АЭ); растворитель отгоняли и АЭ сушили в вакууме. В случае ОТС (IV) содержание пероксидных групп на поверхности аэросила контролировали иодометрически [10].

Стирол очищали по методике, описанной в [11]. Пероксид бензонла переосаждали из спирта. Полимеризацию проводили в массе в апмуплах в атмосфере аргона при 80—110 °С. Степень наполнения Ст аэросилом составляла 5—12 масс. %. Конверсию определяли гравиметрически. Молекулярную массу полистирола измеряли вискозиметрически при 20 °С в толуоле после отделения полимера от АЭ кипящим бензолом в аппарате Сокслета. Количество привитого полистирола определяли гравиметрически после экстракции непривитого полистирола кипящим бензолом.

Список литературы

1. Морилэнд Дж. Е., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. М., 1981. С. 172.
2. Иванчев С. С., Ениколопан Н. С., Полозов В. В. // Высокомолек. соед. 1981. Т. А23. № 9. С. 2064.
3. Сторож Г. Д., Цветков Н. С. // Вестн. Львовского ун-та. Сер. хим. 1983. Вып. 24. С. 17.
4. Monte S. J., Sugerman G., Bruins P. F. // Journ. Elastomers and Plastics. 1976. V. 8. P. 30.
5. Михальский А. И. // Итоги науки и техники: Хим. и технология высокомолек. соед. 1984. № 19. С. 203.
6. Иванчев С. С., Дмитриенко А. В. // Успехи хим. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
7. Патент США № 4098758.
8. Сосновский Г. М., Притыцкая Т. С., Астапович И. В. // ЖПХ. 1987. № 7. С. 1604.
9. Галибей В. И., Топтыгина Т. А., Иванчев С. С. // ЖОрХ. 1970. Т. 6. Вып. 8. С. 1585.
10. Антоновский В. Л., Бузланова М. М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М., 1978. С. 28.
11. Горюпцев А. М. и др. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 73.