

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) Г.Х

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 8

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКАХ

*Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков,
Б. Л. Цетлин*

Ранее было показано, что проведение реакции привитой полимеризации путем облучения различных твердых материалов в присутствии мономеров, находящихся в газообразном состоянии, существенно расширяет возможности этого процесса и позволяет осуществлять привитую полимеризацию не только на органических, но и на минеральных подложках [1, 2]. Таким методом были получены новые материалы — минерально-органические ионообменные сорбенты [3] и механически прочные полупроводниковые волокна [4]. Близкий по своему характеру процесс, основанный на облучении минеральных порошков в присутствии двухкомпонентной газовой смеси, был применен для синтеза высших карбоновых кислот [5]. Однако сам процесс полимеризации из газовой фазы на минеральных поверхностях был исследован недостаточно, не были, в частности, выяснены его основные кинетические закономерности, знание которых необходимо как для выбора оптимальных технологических условий его проведения, так и для понимания его особенностей и механизма. С кинетической точки зрения рассматриваемый процесс представляет и самостоятельный интерес, так как по существу здесь имеет место новый случай гетерогенной полимеризации, отличающийся тем, что активные центры, инициирующие полимеризацию, непрерывно генерируются в ходе реакции во всем объеме твердой фазы как в объеме исходных минеральных частиц, так и во вновь образующемся на их поверхности полимерном слое.

Это исследование и посвящено выяснению основных кинетических закономерностей процесса радиационной привитой полимеризации из газовой фазы на минеральных поверхностях. Исследование было выполнено на примерах полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст) на окиси магния и аэросиле. В этих четырех системах была исследована зависимость скорости реакции от мощности дозы, температуры, упругости пара мономера и величины его сорбции на облучаемой подложке. Была также исследована зависимость скорости реакции от количества полимера, образовавшегося на исходном минеральном порошке, вплоть до формирования на поверхности минеральных частиц достаточно толстых полимерных слоев, отвечающих толщине привитых слоев в упомянутых выше минерально-органических привитых материалах.

Методика эксперимента

Мономеры MMA и Ст сушили над прокаленным хлористым кальцием, затем перегоняли под вакуумом. Показатели преломления Ст n_D^{25} 1544 и MMA n_D^{25} 1412 соответствовали литературным данным.

Кинетическое исследование проводили при помощи прибора типа весов Мак-Бена, позволявшего следить за процессом полимеризации непосредственно под пучком

(рис. 1). В качестве источника излучения использовали рентгеновскую установку АРХ-80-200 с разборной трубкой типа ТРЦ-За, установленной в вертикальном положении. Для ввода пучка в дно кинетического прибора была впаяна берилиевая пластина 1. Образец весом около 50 мг помещали в очень тонкую стеклянную чашечку 2, подвешиваемую к пружине весов 3. Концентрацию паров мономера в приборе задавали температурой жидкого мономера, залитого в припаянную к прибору колбочку 4. Температуру прибора (температуру опыта) устанавливали с помощью термостата 5, во всех случаях она на 30—40° превышала температуру жидкого мономера для исключения капиллярной конденсации. Для предотвращения конденсации мономера на стенах прибора их подогревали электронагревателями 6. Вольфрамовую пружину во избежание полимеризации на ней мономера защищали от действия рентгеновского пучка свинцовым экраном 7. Перед опытом прибор откачивали до остаточного давления 10^{-4} — 10^{-5} мм при многократном замораживании и размораживании мономера. Удлинение пружины измеряли катетометром с точностью $\pm 0,005$ мм, что отвечало точности взвешивания $\pm 0,01$ мг*.

В качестве подложек были взяты обычный препарат оксида магния марки х. ч. с удельной поверхностью, определенной методом БЭТ, $21,5 \text{ м}^2/\text{г}$ и аэросила фирмы «Дегусса» с удельной поверхностью по БЭТ $320 \text{ м}^2/\text{г}$.

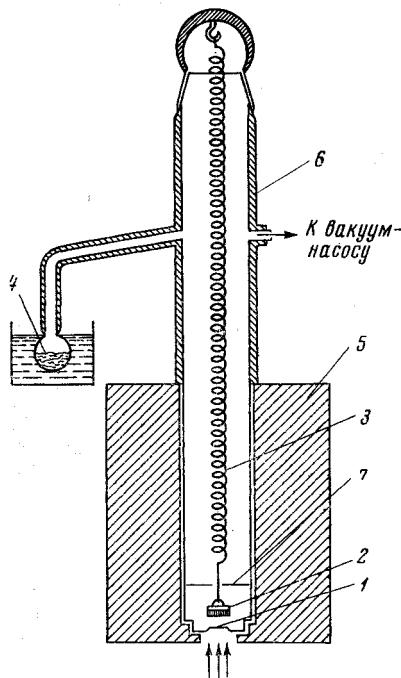


Рис. 1. Прибор для изучения кинетики радиационной газофазной привитой полимеризации. Объяснения см. в тексте

во времени может быть связано с двумя основными факторами: 1) с изменением адсорбционных характеристик системы, связанным с возможным изменением величины удельной поверхности подложки и 2) с изменением скорости полимеризации в результате изменения химической природы подложки, которое в первую очередь должно сказаться на скорости реакции инициирования.

С целью разделения двух указанных факторов для всех четырех изученных систем были сняты изотермы адсорбции как для чистых окисей магния и аэросила, так и для порошков, содержащих различные количества привитых полимеров, и построены кривые зависимости величины равновесной адсорбции мономера от количества привитого полимера (для 80°). Полученные кривые приведены на рис. 3. Рассмотрение этих кривых показывает, что адсорбция мономера в ходе реакции уменьшается, т. е. уменьшается реальная «рабочая» поверхность порошка, по-видимому, вследствие уменьшения ее «шероховатости».

* Ранее [1, 2] было установлено, что в условиях газофазного процесса вплоть до образования 15—20 вес.% привитого полимера (по отношению к исходной плавске минерального порошка) гомополимеризация практически отсутствует, поэтому привес образца непосредственно характеризует количество образовавшегося привитого полимера.

Результаты исследования

Изменение скорости полимеризации во времени. На рис. 2 в качестве отдельных примеров приведены некоторые типичные для исследованных систем кривые накопления привитого полимера, непосредственно получаемые при помощи описанного выше кинетического прибора. Рассмотрение этих кривых показывает, что по мере образования на подложке слоя привитого полимера скорость реакции, как правило, изменяется, причем характер ее изменения существенно зависит от природы изучаемой системы. Изменение скорости привитой полимеризации

Для учета этого фактора непосредственно наблюдаемые значения скорости полимеризации были отнесены к соответствующим значениям адсорбции мономера (пропорциональным реальной рабочей поверхности), и построены кривые зависимости полученной «приведенной» скорости полимеризации от количества образовавшегося на подложке привитого полимера (рис. 4 и 5). Для сопоставления на рис. 4 приведена также кривая зависимости приведенной скорости полимеризации от количества вновь образующегося полимера для полистирола, полученного полимеризацией Ст на окиси магния и снятого с подложки растворением последней в соляной кислоте.

Рассмотрение кривых рис. 4 и 5 показывает, что приведенная скорость реакции по мере образования на подложке привитого полимера увеличи-

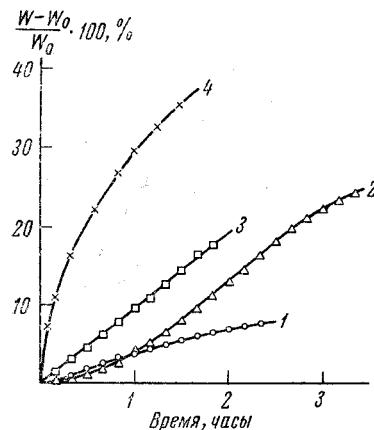


Рис. 2

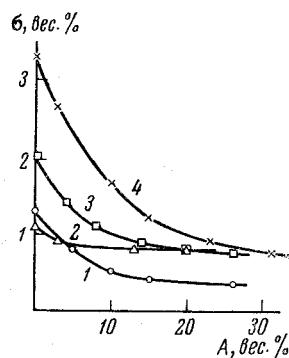


Рис. 3

Рис. 2. Типичные кривые накопления привитого полимера

Системы: 1 — MgO + MMA; 2 — MgO + Ст; 3 — аэросил + Ст; 4 — аэросил + MMA.
Мощность дозы 500 рад/сек, 80°, упругость пара мономера — 16 мм рт. ст.

Рис. 3. Зависимость величины адсорбции σ мономера от количества привитого полимера (A)

Системы: 1 — MgO + MMA; 2 — MgO + Ст; 3 — аэросил + Ст; 4 — аэросил + MMA.
Температура — 80°; $p/p_s = 0,17 \div 0,20$ (относительная упругость пара мономера)

вается до некоторой предельной величины, отвечающей, очевидно, полному покрытию полимером поверхности порошка. При этом предельная величина приведенной скорости реакции при заданных условиях проведения процесса зависит только от природы подложки. При прививке на полимер, снятый с подложки, приведенная скорость, как и следовало ожидать, в ходе реакции не изменяется.

Влияние температуры. Сопоставление кривых накопления для всех четырех исследованных систем, снятых при разных температурах и заданных значениях упругости пара мономера и мощности дозы показало, что в этих условиях скорость реакции с повышением температуры понижается (в качестве примера на рис. 6 приведены такого рода кривые для системы окись магния — MMA). Такую аномальную температурную зависимость скорости реакции естественно было объяснить уменьшением равновесной величины адсорбции мономера с ростом температуры подложки. Для вычисления истинной величины полной энергии активации процесса были сняты кривые накопления при разных температурах и таких величинах упругости пара мономера, которые обеспечивали одинаковую величину равновесной адсорбции. На рис. 7, а и б в координатах Аррениуса приведены кривые зависимости начальной скорости полимеризации от температуры, снятые в условиях одинаковой адсорбции мономера для двух крайних случаев — для полимеризации на чистой исходной минеральной по-

верхности и для полимеризации на порошке, поверхность которого полностью покрыта полимером (этот случай отвечает предельному значению приведенной скорости полимеризации). Значения полной энергии активации процесса, полученные из этих кривых, для случая полимеризации на исходных минеральных порошках для систем $MgO - Ст$, $MgO - MMA$ и аэросил — Ст составляют 6,9, 7,0 и 4,5 ккал/моль, соответственно — величины, близкие к значениям энергии активации радиационной полимеризации этих мономеров в массе. В то же время полная энергия активации полимеризации MMA на чистом аэросиле оказалась близкой нулю. В случае же полимеризации на порошках, покрытых слоем привитого полимера (рис. 7, б), полная энергия активации полимеризации во всех четырех системах мало отличается от величин полной энергии активации радиационной полимеризации этих мономеров в массе (для систем $MgO - Ст$, $MgO - MMA$, аэросил — Ст и аэросил — MMA $E_{акт}$ равна соответственно 10, 9, 4,5 и 5 ккал/моль).

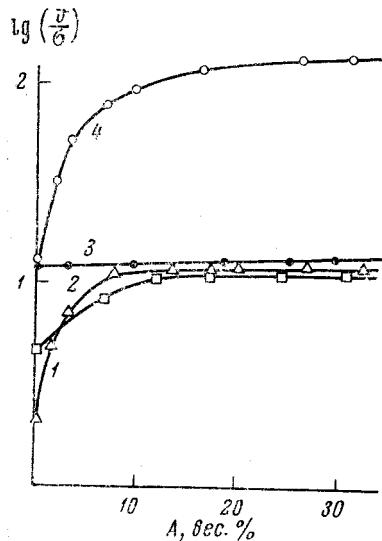


Рис. 4. Зависимость приведенной скорости полимеризации (v/v_0) от количества привитого полимера (A)

Системы: 1 — $MgO + Ст$; 2 — аэросил + Ст; 3 — привитый полистирол + Ст; 4 — $MgO + MMA$. Температура — 80°, мощность дозы — 500 рад/сек

случай — полимеризация MMA на чистом аэросиле, скорость которой связана с мощностью дозы линейной зависимостью.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера. Из приведенных выше данных видно, что определяющую роль в процессе радиационной привитой полимеризации из газовой фазы играет концентрация мономера в адсорбционном слое. Поэтому при исследовании порядка реакции по мономеру были сняты кривые зависимости скорости полимеризации от концентрации адсорбированного мономера. Результаты исследования приведены на рис. 8, б, в виде кривых $v = v_0$, построенных в логарифмическом масштабе (для начальных скоростей полимеризации). Приведенные данные показывают, что рассматриваемая реакция имеет необычно высокий порядок по мономеру: скорость полимеризации пропорциональна концентрации адсорбированного мономера в степени 2—5, причем порядок реакции в ряде случаев увеличивается с ростом концентрации мономера.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать ряд заключений, касающихся особенностей рассматриваемого процесса, и высказать некоторые предположения о его механизме.

* Ранее было установлено, что при полимеризации MMA на MgO и акрилонитрила на стекловолокне $v = k \cdot P_m^{0.5}$ при P_m , достигающих значений $5 \cdot 10^5$ рад/сек.

Сохранение характера кинетических закономерностей в весьма широком диапазоне изменения мощности дозы показывает, что процесс полностью протекает в кинетической области даже при образовании достаточно толстых слоев привитого полимера. Следовательно, набухание привитого полимера в парах мономера при принятых условиях не играет сколько-нибудь заметной роли, и мономер полимеризуется на поверхности растущей частицы, не успевая диффундировать в объем привитого слоя. Это связано с тем, что концентрация радикалов на поверхности частицы, непрерывно генери-

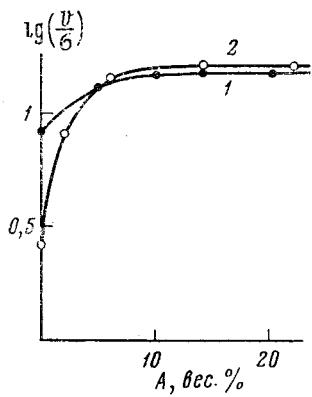


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость приведенной скорости полимеризации (v / σ) от количества привитого полимера (A)

Системы: 1 — аэросил + MMA; 2 — MgO + MMA. Температура — 80°; мощность дозы — 125 рад/сек

Рис. 6. Кривые накопления привитого полиметилметакрилата на MgO. Мощность дозы 500 рад/сек. Упругость пара мономера 17 мм рт. ст.

Температура образца °С: 1 — 80, 2 — 60, 3 — 40

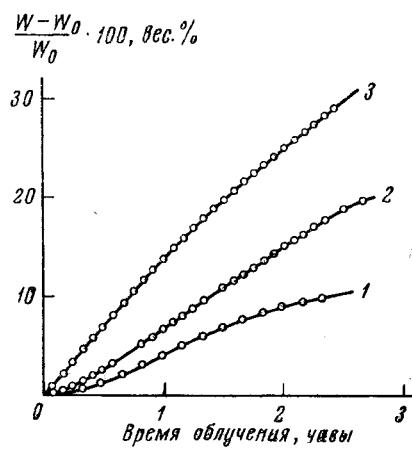


Рис. 6

руемых излучением, достаточна для связывания практически всех молекул мономера, адсорбируемых на этой поверхности. Аналогичное явление наблюдалось в случае проведения процесса радиационной привитой полимеризации из газовой фазы на синтетических волокнах, где факт протекания реакции на поверхности облучаемой полимерной подложки был установлен как кинетическим методом, так и непосредственным микроскопическим исследованием поперечных срезов привитых волокон [6]. Переход такого рода реакции из кинетической области в диффузионную наблюдался при переходе от реакции, протекающей непосредственно под пучком, к реакции, протекающей после прекращения облучения за счет захваченных полимером радикалов, причем в последнем случае фронт реакции постепенно перемещается от поверхности волокна к его центру [7].

Результаты, относящиеся к зависимости приведенной скорости реакции от глубины протекания процесса, показывают, что приведенная скорость существенно зависит от природы поверхности, на которой протекает полимеризация. Приведенная скорость возрастает при переходе от полимеризации на исходной неорганической поверхности к полимеризации на привитом полимерном слое. Это связано, по-видимому, с тем, что радиационный выход активных центров, способных инициировать полимеризацию, в случае полиметилметакрилата и полистирола выше, чем в случае исследованных минеральных веществ. Начальная приведенная скорость полимеризации MMA и Ст на аэросиле выше, чем скорость полимеризации этих мономеров на окси магния, что можно объяснить наличием на поверхности аэросила большого количества химически связанных гидроксильных групп,

радиационно-химический распад которых повышает выход активных центров.

Существенно также, что приведенная скорость полимеризации Ст как на аэросиле, так и на окиси магния ниже приведенной скорости полимеризации MMA на этих же подложках; возможно это связано с частичным рассеянием энергии излучения, поглощенной подложкой, адсорбированными на ней ароматическими молекулами Ст. Пропорциональность скорости полимеризации корню квадратному

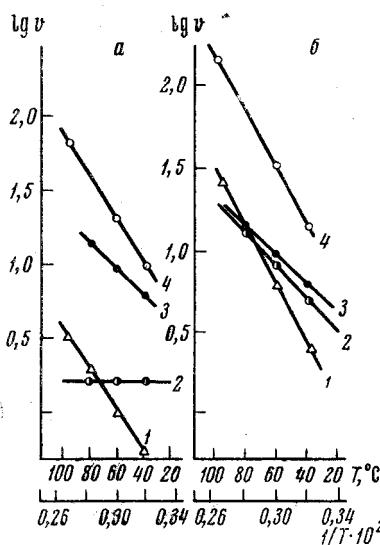


Рис. 7. а — Зависимость начальной скорости привитой полимеризации от температуры; б — зависимость скорости привитой полимеризации (на минеральной поверхности, покрытой привитым полимером) от температуры

Системы: 1 — MgO + Ст; 2 — аэросил + MMA; 3 — аэросил + Ст; 4 — MgO + MMA

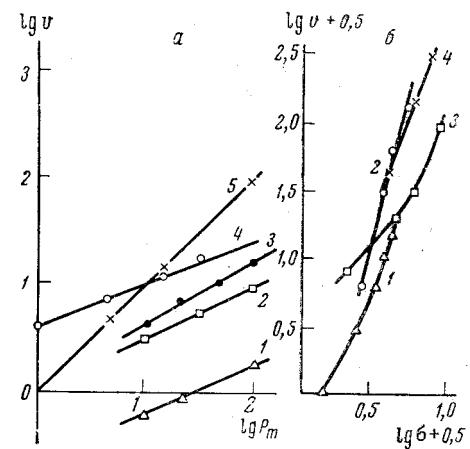


Рис. 8. Зависимость начальной скорости привитой полимеризации:

а — от мощности дозы: 1 — MgO + Ст, 2 — аэросил + Ст, 3 — MgO + MMA, 4 — аэросил + MMA (1—4 — скорость, отвечающая количеству привитого ПММА, равному 20%), 5 — аэросил + MMA (начальная скорость). Температура 80°;

б — от величины адсорбции мономера: 1 — MgO + Ст, 2 — аэросил + Ст, 3 — MgO + MMA, 4 — аэросил + MMA; 1, 2, 4 — 80°, 3 — 60°. Мощность дозы 500 рад/сек

му из мощности дозы свидетельствует о том, что в большинстве исследованных систем обрыв кинетических цепей осуществляется путем взаимодействия двух растущих на поверхности активных полимерных цепей. Такой характер обрыва сохраняется при весьма высоких значениях мощности дозы, во много раз превосходящих мощности дозы, при которых начинает наблюдаться отклонение от этого закона при радиационной полимеризации этих мономеров в массе. В случае системы аэросил — MMA, составляющей исключение, начальная скорость реакции прямо пропорциональна мощности дозы, т. е. имеет место мономолекулярный (по отношению к генерированному излучением активным частицам) характер обрыва. Это явление связано, по-видимому, с взаимодействием растущих активных цепей полиметилметакрилата, отличающихся высокой реакционной способностью, с гидроксильными группами аэросила. В случае полимеризации Ст этого явления не наблюдается из-за недостаточной реакционной способности его растущих цепей. При переходе от полимеризации MMA на исходном аэросиле к его полимеризации на привитом полимерном слое, как и следовало ожидать, наблюдается переход от линейной зависимости, характеризуемой пропорциональностью скорости полимеризации мости, характеризуемой пропорциональностью скорости полимеризации корню квадратному из мощности дозы. Предложенный механизм обрыва цепной реакции для полимеризации MMA на чистом аэросиле может объяснить и аномально низкое для этого случая значение полной энергии активации: энергия активации элементарной реакции обрыва кинетической

цепи в случае взаимодействия растущей полимерной цепочки с гидроксильными группами должна быть существенно больше, чем в случае взаимодействия двух активных полимерных цепочек друг с другом.

Данные, касающиеся изменения скорости реакции с температурой, а также результаты, относящиеся к закономерностям в изменении приведенной скорости реакции, однозначно свидетельствуют о том, что в рассматриваемом случае полимеризация протекает в адсорбционном слое. Аномально высокий порядок реакции по мономеру и связан, по-видимому, с особенностями распределения молекул в сорбционном слое — образованием по мере его заполнения различного рода ассоциатов, отличающихся высокой скоростью роста в них новых полимерных цепей.

Полученные экспериментальные данные позволяют высказать соображения относительно механизма радиационной привитой полимеризации из газовой фазы на минеральных поверхностях. Бимолекулярный обрыв кинетических цепей, положительное значение энергии активации и сам факт протекания процесса при высоких температурах (при 100° и выше) свидетельствуют в пользу радикального механизма реакции. Однако указанных данных недостаточно для однозначного вывода, так как в своеобразных условиях рассматриваемого гетерогенного процесса в принципе нельзя исключить и возможность протекания ионного процесса, подчиняющегося тем же закономерностям. С целью более четкого суждения о механизме реакции были поставлены специальные опыты по проверке эффективности действия различных ингибиторов. Эти опыты показали, что ингибиторы — акцепторы радикалов (дифенилпикрилгидразил, кислород) практически полностью подавляют полимеризацию. Этот факт также говорит о радикальном механизме процесса. Само инициирование реакции связано, по-видимому, как было предположено ранее [1], с образованием под действием излучения в кристаллической решетке подложки ион-радикала кислорода O^- . Образование такого рода активных центров может быть следствием воздействия излучения на ион кислорода O^{2-} , находящийся в кристаллической решетке окислов [8], а также следствием отрыва водорода от гидроксильной группы.

В таблице приведены результаты расчета радиационных выходов полимеризации, отнесенных к энергии, поглощенной всей системой ($G_{\text{гет}}$) и энергии, поглощенной одним лишь адсорбированным мономером ($G_{\text{адс}}$). Для сопоставления приведены радиационные выходы полимеризации Ст и MMA в массе ($G_{\text{ром}}$) при тех же условиях (температура 40°, мощность дозы 1 рад/сек). Рассмотрение таблицы показывает, что величина $G_{\text{адс}}$ во много раз превышает величину $G_{\text{ром}}$, что свидетельствует о том, что здесь имеет место достаточно эффективная передача энергии, поглощенной в объеме минеральной частицы к ее поверхности, как это наблюдалось и в других случаях радиационно-гетерогенных процессов [10—12]. Катализическое действие минеральных поверхностей на реакцию роста полимерных цепей в исследованном нами случае маловероятно, так как значение полной энергии активации процесса близко по величине полной энергии активации радиационной полимеризации соответствующих мономеров в массе. Следует отметить, что $G_{\text{гет}}$ имеют сами по себе достаточно высокие значения, в случае полимеризации Ст даже превышающие значение $G_{\text{ром}}$. Это показывает возможность проведения процесса радиационной привитой полимеризации из газовой фазы на минеральных порошках с достаточно большими скоростями и реальность его осуществления в крупных масштабах.

Радиационные выходы полимеризации MMA и Ст в гетерогенных условиях и в блоке при 40°

Мономер	Адсорбент	$G_{\text{гет}}$	$G_{\text{адс}}$	$G_{\text{ром}}$
MMA	MgO	4500	320000 200000	47000
	SiO ₂	10000		
Ст	MgO	1400	140000 190000	2000
	SiO ₂	6700		

Выводы

1. Исследованы кинетические закономерности радиационной привитой полимеризации из газовой фазы на минеральных порошках на примерах полимеризации метилметакрилата и стирола на окиси магния и аэросиле. Установлена зависимость скорости процесса от температуры, мощности дозы излучения, упругости пара мономера и величины его адсорбции на порошке, а также от количества привитого полимера, образовавшегося на подложке.

2. Показано, что процесс протекает в кинетической области вплоть до образования достаточно толстых слоев привитого полимера. Решающую роль в процессе играет адсорбция мономера на облучаемой поверхности. Приведенная скорость реакции (отношение скорости процесса к величине адсорбции мономера) по мере образования привитого полимера увеличивается, достигая при полном «зарастании» исходной минеральной поверхности полимером предельной величины, зависящей только от природы привитого полимера.

3. Обрыв кинетических цепей осуществляется, как правило, взаимодействием растущих полимерных цепей друг с другом, но в отдельных случаях реакция обрыва может происходить и взаимодействием растущей цепочки с функциональными группами минеральной поверхности (случай полимеризации метилметакрилата на аэросиле); тот или другой характер обрыва сохраняется вплоть до очень высоких значений мощности дозы.

4. Приведены соображения в пользу того, что радиационная привитая полимеризация из газовой фазы на минеральных поверхностях протекает по радикальному механизму.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Л. Цетлин, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, П. Я. Глазунов, Тр. Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 497.
- Б. Л. Цетлин, Industrial uses of large radiation sources International atomic energy, Vienna, 1963, vol. 1, p. 289.
- Е. В. Егоров, П. Д. Новиков, Д. Р. Разгон, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 146, 1360, 1962.
- А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Ю. Л. Морозов, И. И. Паталах, Л. С. Полак, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 158, 141, 1964.
- В. Е. Глушнев, Ю. А. Колбановский, И. И. Паталах, Л. С. Полак, В. Г. Попов, В. А. Шахрай, Кинетика и катализ, 5, 196, 1964.
- А. В. Власов, Диссертация, 1965.
- А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Е. П. Данилов, Э. Р. Клинишонт, В. Л. Карпов, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 143.
- I. H. Lansford, J. Phys. Chem., 68, 2312, 1964.
- В. Б. Казанский, Г. В. Парийский, В. В. Воеводский, Disc. Faraday Soc., 31, 203, 1961.
- Радиометаллы углеводородов, под ред. Л. С. Полака, Изд-во АН СССР, 1962.
- Ю. А. Сорокин, А. Г. Котов, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 159, 1385, 1964.
- C. Mechelynck-David, F. Provoost, International G. Appl. Radiation and Isotops, 10, 191, 1961.

KINETIC STUDY OF RADIATION VAPOUR PHASE GRAFT-COPOLYMERIZATION ON MINERAL POWDERS

Yu. L. Morozov, L. I. Plotnikova, S. R. Rafikov, B. L. Tsetlin

Summary

Kinetics of vinyl monomers polymerization on mineral surfaces under the conditions of continuous irradiation of the systems solids-vapourous monomers has been studied on the example of methylmethacrylate and styrene polymerization on magnesium oxide and airosil. The rate of the process has been studied in dependence on the monomer sorption on the powder, its vapour pressure, temperature, dose rate and the amount at the formed grafted polymers. Up to relatively thick layers of the grafted polymer the process takes place in kinetic region. The desissive role belongs to the monomer sorption on the irradiated surface.