

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1977

УДК 541(15+64)

### ОБ ОБРАЗОВАНИИ НЕПРИВИТОГО К ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА МИНЕРАЛЬНЫХ ПОДЛОЖКАХ

*Брук М. А., Мунд С. Л., Аксман И. Б., Абкин А. Д.*

Установлено, что при радиационной полимеризации винилацетата и акрилонитрила, адсорбированных на аэросиле из паровой фазы, уже на начальной стадии процесса образуются значительные количества полимера, экстрагируемого органическими растворителями, т. е. не образующего химической связи с подложкой. На примере ПВА показано, что вероятность перехода полимерной цепи, находящейся на поверхности, в раствор зависит не только от «качества» растворителя по отношению к данному полимеру, но и от энергии взаимодействия растворителя с адсорбционными центрами поверхности. Обнаружено, что молекулярная масса ПВА, экстрагируемого с поверхности аэросила ацетоном, в несколько раз меньше, чем у ПВА, остающегося на поверхности после обработки ацетоном. Рассмотрен вопрос о вероятном участии низкомолекулярных радикалов в образовании полимерных цепей, не образующих химической связи с поверхностью.

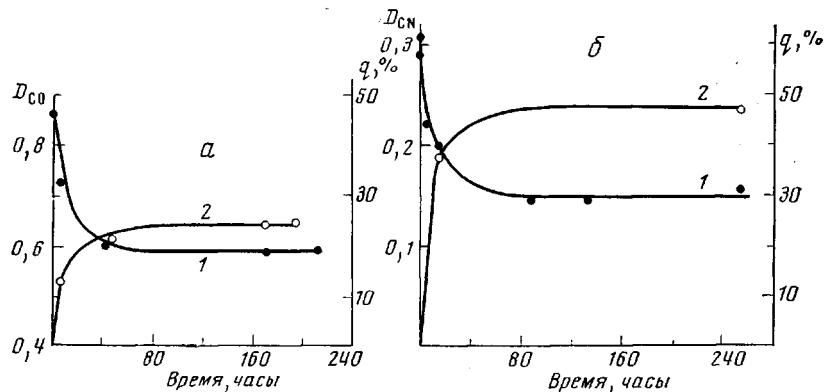
Ранее в работах по радиационной газофазной прививочной полимеризации, протекающей в слое мономера, адсорбированного на поверхности твердого тела — подложки, указывалось, что на начальных стадиях реакции практически весь полимер оказывается привитым к поверхности подложки [1]. Этот вывод касался, в частности, и радиационной прививки виниловых мономеров — стирола, акрилонитрила (АН), метилметакрилата (ММА) к минеральным подложкам (аэросил, окись магния, стекловолокна). Согласно этим данным, после обработки привитых образцов органическими растворителями количества экстрагируемого полимера на начальной стадии полимеризации не превышали 2—5% от общего количества образовавшегося полимера и несколько увеличивались с ростом конверсии.

Данные, полученные в настоящей работе, показывают, однако, что общность сделанного ранее вывода ограничена. Мы изучали полимеризацию винилацетата (ВА) и АН, адсорбированных на аэросиле из паровой фазы. Оказалось, что при соответствующем выборе растворителя, даже в случае проведения реакции на весьма малую глубину, с поверхности подложки экстрагируется 30—50% от образовавшегося полимера.

Методика опытов по полимеризации описана в [2]. Аэросил марки А-175 тренировался в вакууме при 400°. Экстракцию полимеров проводили следующим образом: таблетки аэросила 50—100  $\text{мг}/\text{см}^2$  толщиной 1—2  $\text{мм}$  после проведения полимеризации и откачки мономера заливали растворителем и выдерживали при заданной температуре определенное время. Для однократной обработки 1 г таблеток, содержащих 2—5 вес.% полимера, использовали 30  $\text{мл}$  растворителя; периодически растворитель заменяли свежим. Количество экстрагированного полимера определяли двумя методами: 1) выпариванием растворителя; 2) по убыли оптической плотности характеристических полос полимеров в ИК-спектрах откаченных в вакууме таблеток на разных стадиях экстракции. В случае ПВА анализировали поглощение валентных колебаний карбонильных групп в области 1720—1740  $\text{см}^{-1}$ , в случае ПАН — поглощение валентных колебаний нитрильных групп в области 2240  $\text{см}^{-1}$ .

Условия определения средневязкостных молекулярных масс полимеров описаны в работе [2]. Предполагали, что в изученных условиях образуются, преимущественно, линейные макромолекулы (см. также [2]).

На рисунке, а приведены результаты, относящиеся к образцу аэросила, на поверхности которого была проведена полимеризация ВА под действием  $\gamma$ -облучения при  $50^\circ$ . Концентрация адсорбированного мономера  $0,7 \text{ ммоль/г}^*$  (1 моносвой), доза облучения  $0,06 \text{ Mrad}$  при  $35 \text{ рад/сек}$ , превращение мономера  $0,48 \text{ ммоль/г}$ . Из рисунка видно, что результаты,



Результаты по экстракции ПВА ацетоном (а) и ПАН диметилформамидом (б) при  $20^\circ$ :

1 — оптическая плотность полос поглощения ПВА (а) и ПАН (б), остающихся на поверхности аэросила, в областях  $1720-1740$  и  $2240 \text{ см}^{-1}$  соответственно.  
Толщина таблеток: а —  $10$ , б —  $55 \text{ мкм}^2$ ; 2 — количество  $q$  экстрагированного полимера в процентах от исходного, полученное выпариванием растворителя

полученные двумя независимыми методами (см. выше), хорошо согласуются между собой. Таким образом, обработка ацетоном при комнатной температуре приводит к экстракции с поверхности аэросила 25—30% образовавшегося ПВА. Важно отметить, что при обработке образцов в аналогичных условиях хлороформом, который также является хорошим растворителем ПВА [3], экстрагируется всего 3—4% ПВА. Отсюда следует, что вероятность десорбции полимера с поверхности в раствор определяется не только средством растворителя к полимеру, но также и его вытесняющей способностью по отношению к системе полимер — подложка. Ацетон, карбонильные группы которого эффективно взаимодействуют с адсорбционными центрами поверхности аэросила («специфическое» взаимодействие [4]), вытесняет ПВА с поверхности в раствор. При обработке хлороформом, взаимодействующим с поверхностью аэросила значительно слабее, ПВА остается на поверхности и не переходит в раствор. Таким образом, хороший по отношению к данному полимеру растворитель может оказаться плохим вытеснителем, и растворение полимера в нем не будет иметь места.

Представляло интерес выяснить, сколь существенно зависит доля экстрагируемого полимера от температуры полимеризации. Было показано, что при понижении температуры полимеризации до  $0$  и  $-78^\circ$  доля ПВА, экстрагируемого ацетоном при комнатной температуре, составляет 30—35 и 50 вес. % соответственно. Интересно отметить, что экстрагированный с поверхности аэросила ПВА имел значительно меньшую молекулярную массу, чем полимер, оставшийся на поверхности после экстракции и выделенный затем путем растворения подложки в плавиковой кислоте (таблица).

Как уже отмечалось нами ранее [2], ПВА на поверхности аэросила имеет карбонильные группы двух типов: свободные (полосы поглощения

\* На 1 г адсорбента.

**Молекулярная масса ПВА, полученного при полимеризации ВА,  
адсорбированного на поверхности аэросила**  
(Концентрация адсорбированного мономера 0,7 ммоль/г,  
доза облучения 0,05–0,1 Мрад при 35 рад/сек)

T, °C	Количество образовавшегося полимера, ммоль/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$ ПВА		
		выделенного до экстракции	экстрагированного ацетоном при 20°	остающегося на аэросиле после экстракции
50	0,48	2,9	—	—
0	0,2	1,7	0,83; 0,85	2,95; 2,8
-78	0,2	1,5	0,74; 0,71	—

в ИК-спектре  $1740\text{ cm}^{-1}$ ) и связанные взаимодействием с адсорбционными центрами поверхности (полоса  $1720\text{ cm}^{-1}$ ). Изучение ИК-спектров образцов по ходу экстракции показало, что соотношение между количеством карбонильных групп обоих типов в процессе экстракции существенно не изменяется.

На рисунке, б представлены данные по экстракции ДМФ ПАН, полученного полимеризацией АН на аэросиле при  $50^\circ$ , концентрации мономера 0,72 ммоль/г (0,8 монослоя), превращении 0,62 ммоль/г, дозе облучения 0,07 Мрад при интенсивности 60 рад/сек. Видно, что и в этом случае результаты, полученные двумя использованными методами, хорошо согласуются между собой. Количество экстрагируемого полимера составляет при этом  $\sim 50\%$ .

Таким образом, в обеих изученных системах уже на начальной стадии полимеризации образуются значительные количества непривитого к поверхности полимера. Возникает естественный вопрос о механизме образования этого полимера. В настоящее время трудно дать на этот вопрос однозначный ответ. Наиболее вероятной причиной образования непривитого полимера является, по-видимому, возникновение в системе под действием излучения низкомолекулярных радикалов\*, химически не связанных с твердым телом-подложкой. В случае аэросила такими частицами могут быть, например, атомы H, радикалы OH и др., возникающие при радиолизе поверхности групп  $\text{Si}-\text{OH}$  или координационно-связанных с ними молекул адсорбированной воды [2]. Эти радикалы могут присоединиться к молекулам адсорбированного мономера, образуя радикалы  $M'$ , способные инициировать полимеризацию.

Определенную роль в образовании непривитого полимера могут играть радикалы, возникающие при передаче цепи к мономеру, установленной нами, в частности, для ВА [5]. Как уже отмечалось [2, 5], роль радикалов, образующихся за счет прямого поглощения энергии излучения адсорбированным мономером, по-видимому, невелика.

В работе [6] при обосновании отсутствия в изучавшихся системах непривитого полимера (гомополимера) указывалось, что низкомолекулярные радикалы не могут играть какой-либо роли в полимеризации из-за малости среднего времени их пребывания на поверхности  $\tau_a$  в сравнении со временем, необходимым для участия в полимеризации (характеристическим временем акта роста цепи  $\tau_p$ ). Действительно, обычно  $\tau_a$  весьма мало. Так, на аэросиле при  $50^\circ$  в области заполнений около одного монослоя оно имеет порядок  $10^{-4}$  сек. для молекул ВА и  $10^{-8}$  сек. для молекул АН [2], причем можно полагать, что в общем случае для радикалов  $M'$  и для молекул соответствующих мономеров значения  $\tau_a$  близки. Предположим далее, что  $\tau_a$  и в самом деле значительно меньше  $\tau_p$  (ориентируясь на значения

\* Радикальный механизм полимеризации установлен в работах [1, 2].

$\tau_p \approx 10^{-3}$  сек., известные из жидкокомпозиционной полимеризации; истинные значения  $\tau_p$  при полимеризации в адсорбционном слое пока что не определены ни для одной из систем). Однако мы полагаем, что в условиях как наших, так и анализируемых в [6] экспериментов это отнюдь не исключает возможности участия радикалов  $M^\cdot$  в процессе полимеризации на поверхности образца.

При рассмотрении «судьбы» радикалов  $M^\cdot$  после их десорбции с поверхности нужно учесть следующие возможные процессы: 1) участие радикалов в газофазной полимеризации; 2) участие их в полимеризации на поверхности образца (а) и стенок реакционного сосуда (б); 3) рекомбинацию их в газовой фазе; 4) рекомбинацию их с радикалами (главным образом, с растущими макрорадикалами) на поверхности образца (а) и стенок реакционного сосуда (б); 5) захват радикалов поверхностью жидкого мономера, сообщающейся с реакционным объемом.

Чтобы оценить возможную роль каждого из этих процессов, следует учесть следующие обстоятельства: эксперимент указывает на отсутствие полимеризации в газовой фазе даже при длительном облучении; поверхность стенок реакционного сосуда примерно на три порядка, а поверхность жидкого мономера на пять порядков меньше поверхности образца аэросила. Учет этих обстоятельств, по-видимому, позволяет исключить из рассмотрения процессы 1, 2б и 4б. Что касается процесса 4а, то его протекание должно было бы привести к уменьшению порядка скорости полимеризации по мощности доз относительно наблюдаемого на опыте для ВА значения, равного единице. Следовательно, роль этого процесса в изучавшихся системах невелика. Что касается процесса 5, то он, по-видимому, также не играет существенной роли в данном случае вследствие малой поверхности жидкого мономера и достаточно большого времени диффузии радикалов к жидкости через соединительную трубку в противотоке паров мономера.

По нашему мнению, процессом, реально конкурирующим с участием низкомолекулярных радикалов в полимеризации на поверхности образца, в изученных условиях эксперимента может быть лишь рекомбинация радикалов в газовой фазе.

Попытаемся далее оценить характеристическое время жизни радикалов в газовой фазе с учетом процесса их рекомбинации. Учтем при этом два основных пути появления радикалов в газовой фазе: 1) за счет поглощения энергии излучения мономером в газовой фазе; 2) за счет десорбции радикалов с поверхности аэросила. Для упрощения предположим, что после десорбции с поверхности радикалы мгновенно выходят в объем газовой фазы и равномерно распределяются в нем (несоблюдение этого условия, по-видимому, не внесет существенных изменений в наши оценки). Суммарная скорость обоих процессов (моль/с<sup>3</sup>·сек)

$$W_{\text{образов}} = \frac{0,01I}{V} (G_{\text{rf}} m_{\text{rf}} + G_{\text{ob}} m_{\text{ob}}) \quad (1)$$

Здесь  $G_{\text{rf}}$  и  $G_{\text{ob}}$  — радиационно-химические выходы радикалов в газовой фазе и на поверхности образца;  $m_{\text{rf}}$  и  $m_{\text{ob}}$  — массы (г) мономера в газовой фазе и образца (аэросил и адсорбированный мономер);  $I$  — мощность поглощенной дозы (эв/г·сек). Принимаем, что  $I_{\text{rf}} \approx I_{\text{ob}} \approx I$ ;  $V$  — объем газовой фазы.

Скорость гибели радикалов

$$W_{\text{гиб}} = k_{\text{рек}} n_{\text{рад}}^2 \quad (2)$$

где  $k_{\text{рек}}$  — константа скорости газофазной рекомбинации,  $n_{\text{рад}}$  — концентрация радикалов в газовой фазе.

В стационарном состоянии  $W_{\text{образов}} = W_{\text{гиб}}$ .

Отсюда

$$n_{\text{рад}} = \sqrt{\frac{W_{\text{образов}}}{k_{\text{рек}}}} \quad (3)$$

Характеристическое время жизни радикалов в газовой фазе

$$\tau_{\text{рек}}^{\text{гф}} = \frac{1}{k_{\text{рек}} n_{\text{рад}}} = \frac{1}{k_{\text{рек}} \sqrt{\frac{W_{\text{образов}}}{k_{\text{рек}}}}} = \sqrt{\frac{1}{k_{\text{рек}} W_{\text{образов}}}} \quad (4)$$

Примем, что  $k_{\text{рек}}$  близка к константе рекомбинации метильных радикалов и равна  $10^{-10} \text{ см}^3/\text{молекул}\cdot\text{сек}$  [7];  $G_{\text{гф}} \approx 3$ ;  $G_{\text{об}}$  близок к  $G$  инициирования полимеризации на поверхности, и для полимеризации ВА на аэро-силе А-175 равен 0,4 [5]. Учтем при этом, что в типичных условиях эксперимента  $V=100 \text{ см}^3$ ,  $m_{\text{гф}}=0,015 \text{ г}$  (давление 30 тор), масса таблеток аэро-сила  $\sim 1 \text{ г}$ , масса адсорбированного мономера 0,07 г,  $I=35 \text{ рад/сек}=2,1 \cdot 10^{15} \text{ эв/г}\cdot\text{сек}$ . Тогда согласно уравнению (1)

$$W_{\text{образов}} = \frac{0,01 \cdot 2,1 \cdot 10^{15}}{100} (3 \cdot 0,015 + 0,4 \cdot 1,07) = 10^{11} \text{ молекул}/\text{см}^3\cdot\text{сек}$$

Согласно уравнению (4)

$$\tau_{\text{рек}}^{\text{гф}} = \sqrt{\frac{1}{10^{-10} \cdot 10^{11}}} \approx 0,3 \text{ сек.}$$

Учитывая малое время пребывания адсорбированных молекул и радикалов на поверхности, можно принять, что в системе существует быстрый (по сравнению с  $\tau_{\text{рек}}^{\text{гф}}$ ) обмен между молекулами в газовой фазе и на поверхности. В этих условиях вероятность пребывания данной молекулы (или радикала) на поверхности равна численной доле молекул, находящихся на поверхности, по отношению к общему количеству молекул в системе (на поверхности и в газовой фазе). Эта доля равна  $0,07/(0,07+0,015)=0,8$ . Таким образом на каждые 0,3 сек. пребывания данного радикала в газовой фазе приходится  $0,3/(1,0-0,8) \cdot 0,8 = 1,2 \text{ сек. суммарного}$  (в результате многих циклов «адсорбция — десорбция») времени его пребывания в адсорбционном слое. Это время может оказаться вполне достаточным для участия радикала в полимеризации на поверхности образца.

В заключение следует отметить, что затронутые в настоящей статье вопросы, весьма важные для понимания механизма полимеризации адсорбированных мономеров, требуют дополнительного изучения. В частности, требует дополнительного подтверждения предположение о том, что остающиеся на поверхности после экстракции полимерные цепи не переходят в раствор из-за наличия химической связи с поверхностью.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
18 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 131; Б. Л. Цетлин, Диссертация, 1970.
2. С. Л. Мунд, М. А. Брук, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A18, 2631, 1976.
3. Цянь Жень-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 213.
4. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ, гл. VII, «Наука», 1972.
5. М. А. Брук, С. Л. Мунд, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A19, 889, 1977.
6. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 125.
7. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», 1970.