

УДК 541(64+15)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ  
ПОКРЫТИЙ ПРИ КАПСУЛИРОВАНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ  
МЕТОДОМ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МОНОМЕРОВ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ**

*Брук М. А., Чуйко К. К., Абкин А. Д.,  
Кирников С. В.*

Разработан метод капсулирования твердых тел путем радиационной полимеризации мономеров на поверхности из паровой фазы. Найдены условия для получения покрытий высокой сплошности и эффективности. Изучен процесс формирования покрытий при полимеризации метилметакрилата на гранулах карбамида. Обнаружено, что слой ПММА, непосредственно прилегающий к подложке, имеет мелкоглобуллярную структуру (размер глобул 0,3–0,5 мкм), тогда как последующие слои состоят из более крупных глобул (2–3 мкм). Определены эффективные коэффициенты и энергия активации диффузии карбамида в водных растворах через покрытия из ПММА. Выдвинуто предположение об увеличении проницаемости покрытий в начальный период растворения капсулированных образцов, обусловленном набуханием покрытий в воде.

Известно [1], что инициированная излучениями полимеризация на границе раздела пары мономера — твердое вещество является весьма удобным способом модификации поверхностных свойств твердых тел — полимерных волокон и пленок, мембранных, неорганических наполнителей и др. В проведенных исследованиях было показано, в частности, что в изучавшихся условиях эксперимента образующийся полимер распределен на поверхности весьма неравномерно [1, 2]. Возможно, по этой причине исследования в направлении использования такого метода полимеризации для создания защитных полимерных покрытий до настоящего времени практически не проводились.

Однако по нашему мнению, этот метод обладает определенными возможностями получения полимерных слоев достаточно высокой степени сплошности. Мы полагаем, что соответствующий поиск, основанный на знании механизма полимеризации на поверхности, может привести к нахождению условий для более однородного распределения образующегося полимерного слоя на поверхности подложки. В работах [3, 4] было, например, показано, что при радиационной полимеризации винилацетата на аэросиле распределение макромолекул на поверхности и их конформация зависят от исходной концентрации адсорбированного мономера, причем при низких концентрациях мономера образующиеся макромолекулы практически полностью развернуты на поверхности подложки.

Результаты данной работы, как это будет показано ниже, свидетельствуют о возможности получения методом радиационной полимеризации из паровой фазы сплошных полимерных покрытий.

Изучение механизма формирования защитных покрытий методом радиационной полимеризации из паровой фазы проводили на примере капсулирования минеральных удобрений. Как известно [5], капсулирование минеральных удобрений является весьма перспективным приемом регулирования подвода питательных веществ к растениям в ходе их вегетации, так что разработка эффективных методов капсулирования удобрений является проблемой большого народнохозяйственного значения. В настоящем сообщении, однако, проблема капсулирования удобрений специально не рассматривается. Цель данного сообщения — показать возможности использования метода радиационной полимеризации из паровой

фазы для создания защитных полимерных покрытий на твердых телах и рассмотреть механизм протекающих при этом процессов.

Капсулированию подвергали промышленные образцы гранулированных простых и комплексных минеральных удобрений — карбамида, нитрата аммония, карбаммофоски, полифосфата аммония и др. с гранулами размером 1–4 мм и удельной поверхностью 0,012, 0,007, 0,025, 0,15 м<sup>2</sup>/г соответственно<sup>1</sup>. Как показали электронно-микроскопические снимки<sup>2</sup>, даже наиболее совершенные по форме непористые образцы удобрений имеют на поверхности множество дефектов размером несколько микрон. Гранулы карбамида, кроме того, имеют усадочную раковину размером несколько сотен микрон. Дефектность образцов, естественно, создает дополнительные трудности при их капсулировании.

Опыты по полимеризации проводили в отсутствие воздуха в условиях, когда капсулируемые гранулы подвергали  $\gamma$ -облучению во вращающемся реакторе, в который вводили пары мономера или смеси мономеров. Одним из важных параметров процесса является величина относительного давления  $p_{\text{отн}}$ , представляющая собой отношение абсолютного давления паров мономера в системе  $p$  к давлению насыщенных паров этого мономера при температуре капсулируемых гранул  $p_s$ .

Для полимеризации использовали различные мономеры: акрилонитрил, метилметакрилат (ММА), винилацетат, винил- и винилиденхлорид, метил-, этил- и бутилакрилаты, хлоропрен, стирол и др. Оказалось, что капсулирующие свойства покрытий, образующихся при использовании различных мономеров, сильно различаются. Так, например, мономеры, которые в обычных условиях полимеризации образуют полимеры с низкими (отрицательными) температурами стеклования, и в наших опытах давали каучукоподобные, липкие при комнатной температуре покрытия. Такие покрытия обладают сравнительно невысокой эффективностью капсулирования. Лучшие результаты были получены при полимеризации MMA, некоторых акрилатов и их смесей между собой. Ниже преимущественно рассматриваются результаты, полученные при полимеризации MMA на карбамиде.

Об эффективности капсулирования судили по кинетическим кривым растворения ядра капсулы в воде, из которых определяли время полурастворения образцов  $\tau_{0,5}$ . Критерием сплошности покрытия считали наличие для соответствующих образцов индукционных периодов растворения  $\tau_{\text{инд}}$ . Кинетику растворения изучали рефрактометрическим методом с помощью интерферометра ИТР-2. В 150 мл воды растворяли 0,3 г образца. Следует заметить, что полное растворение гранул исходного карбамида в воде при 22° происходило за 1 мин.

Кинетику полимеризации изучали ампульным методом в приборе, схема которого представлена на рис. 1. Капсулируемые гранулы загружали в несколько ампул, которые поочередно отпавали по мере облучения. Выход полимера определяли гравиметрически. Мономеры перед опытом перегоняли в вакууме. Перед загрузкой в прибор в них для предотвращения полимеризации под облучением в жидкой фазе вводили ингибитор (обычно *n*-оксиэозон).  $\gamma$ -Облучение проводили на установках типа К-200 000 или К-300 000 [6]. Кинетические опыты проводили в условиях, когда внешний транспорт мономера в паровой фазе и в слое гранул не лимитировал скорость полимеризации.

Было установлено, что радиационная полимеризация MMA на карбамиде протекает преимущественно по радикальному механизму и характеризуется весьма сложной кинетикой. На рис. 2, *a* приведены кинетические кривые полимеризации MMA на карбамиде при 50°. Видно, что сначала происходит значительное автоускорение процесса. В области образования 0,5–1,0% полимера (по отношению к исходному карбамиду) скорость реакции становится максимальной, после чего уменьшается и достигает некоторой стационарной величины  $v_{\text{ст}}$ .

Основной причиной, обусловливающей такой характер кинетики на начальных стадиях реакции, является, по-видимому, изменение удельной поверхности образцов  $S_{\text{уд}}$  (рис. 3, *a*). Процесс начинается в слое мономера, адсорбированного на карбамиде. Из-за низкой удельной поверхности исходного карбамида начальная скорость реакции мала. По мере образования полимера величина  $S_{\text{уд}}$  образцов быстро растет, что связано с формированием неоднородного разрыхленного слоя полимера. Последующее уменьшение величины  $S_{\text{уд}}$  связано с формированием сплошного полимерного слоя.

Такая интерпретация подтверждается данными по капсулирующим свойствам покрытий, формирующихся на разных стадиях процесса. На

<sup>1</sup> Получены Кульковой Н. В. в НИФХИ им. Л. Я. Карпова методом низкотемпературной адсорбции криктона.

<sup>2</sup> Получены Прутченко С. Г. в центре электронной микроскопии НИФХИ им. Л. Я. Карпова.

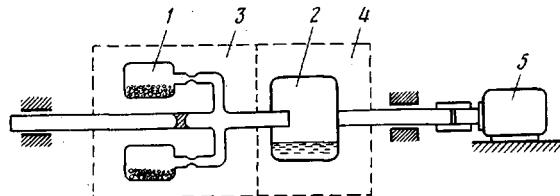


Рис. 1. Схема прибора для изучения кинетики радиационной полимеризации ММА на карбамиде: 1 – ампулы с капсулируемыми гранулами; 2 – ампула с жидким мономером; 3, 4 – цилиндрические воздушные терmostаты; 5 – электродвигатель

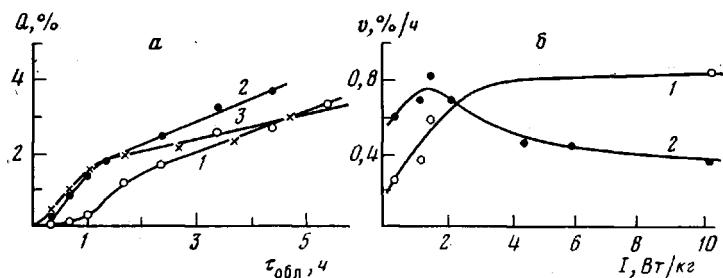


Рис. 2. Кинетика полимеризации ММА на карбамиде при  $50^\circ$  и давлении 14,6 кПа (относительное давление 0,84): а – выход полимера в вес. % от веса карбамида  $Q$  в зависимости от времени облучения  $t_{\text{обл}}$  при мощности дозы 0,4 (1), 2,1 (2), 5,8 Вт/кг (3); б – зависимость начальной (1) и стационарной (2) скоростей полимеризации  $v$  от мощности дозы облучения  $J$

рис. 4 представлена зависимость  $\tau_{0,5}$  образцов в воде от количества образовавшегося полимера. Видно, что соответствующие кривые не проходят через начало координат. Значительное улучшение капсулирующих свойств покрытий происходит на той же стадии процесса, где имеет место уменьшение удельной поверхности образцов и скорости полимеризации. У образцов, полученных на этой и более глубоких стадиях процесса, при растворении в воде обнаруживаются индукционные периоды растворения (рис. 3, б).

Как известно [7], в прививочной полимеризации распределение мономера по сечению полимерной пленки, к которой идет прививка, обычно определяется величиной безразмерного параметра  $\alpha = \left( k' \frac{J^{1/2}}{D} \right)^{1/2} \cdot l$ . Здесь

$k' = k_p / (k_0)^{1/2} G_n$ ,  $k_p$  и  $k_0$  – константы скоростей роста и квадратичного обрыва цепей полимеризации соответственно,  $G_n$  – радиационно-химический выход радикалов, инициирующих полимеризацию,  $J$  – мощность дозы излучения,  $D$  – коэффициент диффузии мономера в полимерную пленку,  $l$  – толщина пленки. При малых  $\alpha$  ( $\alpha \leq 0,3$ ) концентрация мономера в пленке практически одинакова по всему сечению и не изменяется в ходе реакции, а скорость прививки определяется обычным выражением для скорости объемной полимеризации  $v = k' c_0 (J)^{1/2}$ . Здесь  $c_0$  – равновесная концентрация мономера в пленке в отсутствие полимеризации. При больших  $\alpha$  ( $\alpha \geq 3$ ), распределение мономера по сечению пленки существенно неравномерно, и скорость полимеризации определяется выражением  $v = -k' D c_n (J)^{1/2}$ . Таким образом, скорость процесса на той стадии, когда определяющую роль в кинетике играет диффузия мономера в полимерную пленку, должна очень слабо зависеть от мощности дозы излучения.

На рис. 2, б представлена зависимость начальной  $v_0$  и стационарной  $v_{\text{ст}}$  скоростей полимеризации MMA на карбамиде от мощности дозы. За начальную скорость принимали среднюю скорость образования первых 0,25 % полимера. Оказалось, что в интервале мощностей доз 0,3–1,9 Вт/кг порядок скорости по мощности дозы составляет  $\sim 0,5$  для  $v_0$  и  $\sim 0,15$  для

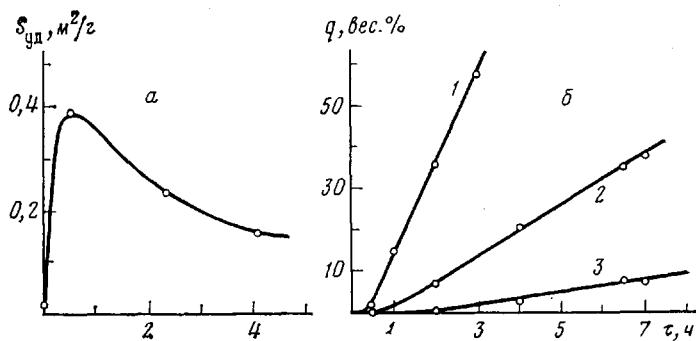


Рис. 3

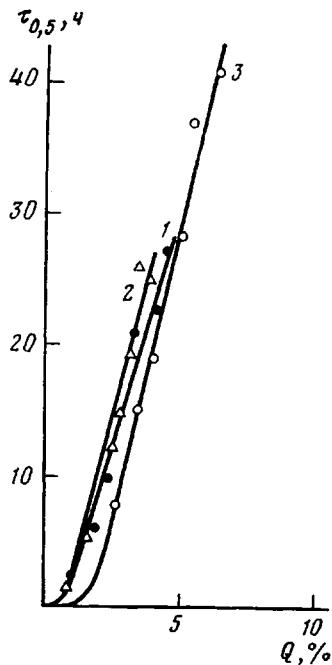


Рис. 4

$v_{ct}$ . Таким образом, в этом интервале мощностей доз по мере утолщения полимерной пленки в ходе полимеризации на стадии образования около 1% полимера происходит переход реакции из области кинетического в область диффузионного контроля. При мощностях дозы 2,8 Вт/кг и выше этот переход осуществляется на более ранних стадиях процесса (0,25% полимера и менее).

При высоких мощностях дозы наблюдается также непредсказываемое теорией падение скорости с ростом мощности дозы. Этот эффект, по-видимому, обусловлен эффективным спшиванием и частичной деструкцией макромолекул ПММА под действием радиации. Об эффективном спшивании ПММА свидетельствует тот факт, что образующиеся капсулы не растворяются в органических растворителях. Мы полагаем, что радиационное структурирование ПММА при полимеризации играет весьма важную роль в снижении проницаемости и в увеличении прочности образующихся покрытий.

Радиационно-химический выход полимеризации ММА на карбамиде при 50° и при мощности дозы ~2,1 Вт/кг и  $p_{отв}=0,8$  в расчете на энергию, поглощенную всей системой, близок к 100. Изменение температуры полимеризации в интервале от 40 до 60° при мощности дозы ~2,1 Вт/кг и  $p_{отв}=0,8$  (при соответствующем изменении  $p$  от 8,0 до 21,3 кПа) слабо влияет

Рис. 3. Характеристика образцов карбамида, получаемых на различных стадиях полимеризации в условиях, соответствующих кривой 2 на рис. 2. а:  $a$  – удельная поверхность образцов  $S_{уд}$  в зависимости от количества нанесенного полимера  $Q$  в процентах от количества карбамида; б – кинетические кривые растворения в воде при 22° образцов с содержанием покрытия 1,4 (1), 2,5 (2), 3,8 вес. % (3)

Рис. 4. Зависимость времени полурастворения в воде  $\tau_{0.5}$  при 22° образцов капсулированного карбамида от количества нанесенного ПММА в процентах от количества карбамида при температуре полимеризации 40 (1), 50 (2) и 60° (3); относительное давление 0,84; мощность дозы 2,1 Вт/кг

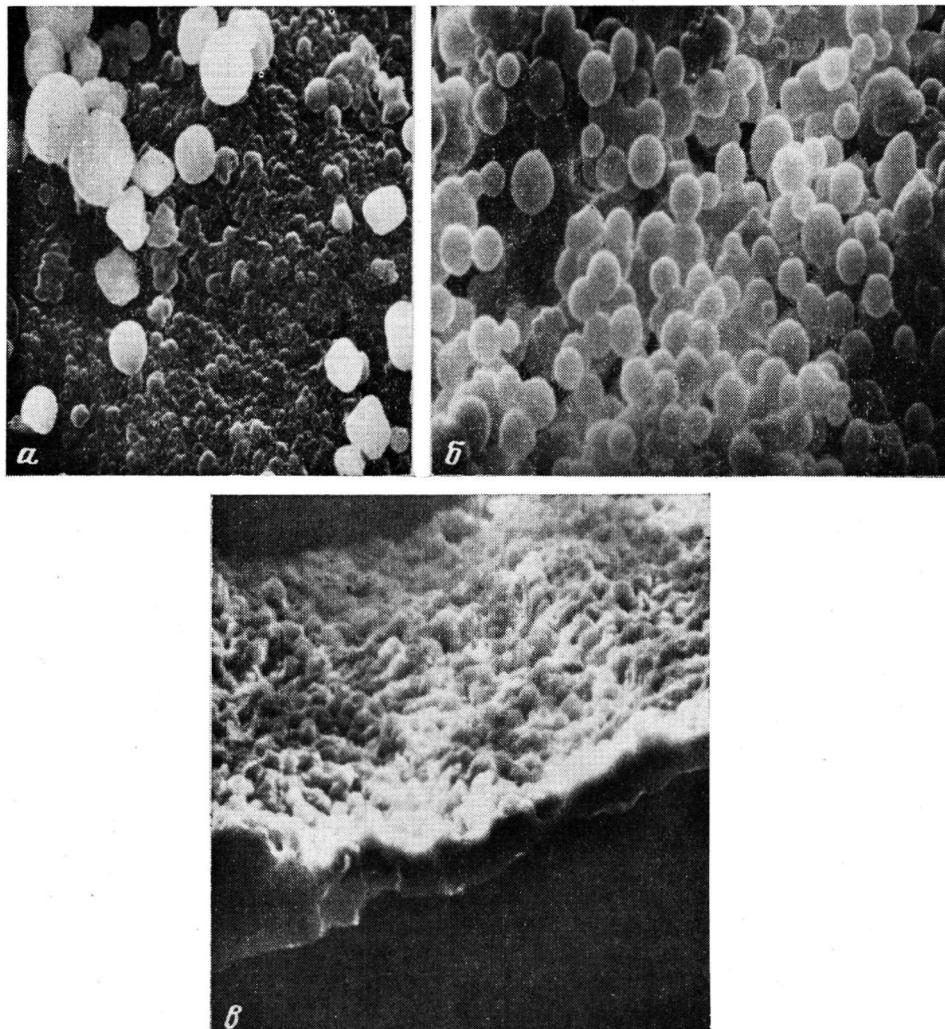


Рис. 5. Микрофотографии поверхности (а, б) и скола (с) карбамида, капсулированного ПММА при  $50^\circ$  и мощности дозы 10 Вт/кг. Содержание покрытия 0,8 (а); 1,9 (б), 5,6 вес.% (с).  $\times 2500$  (а, б) и  $\times 1000$  (с)

на скорость процесса и капсулирующие свойства образующихся покрытий. При уменьшении  $p_{\text{отн}}$  до 0,3 скорость процесса существенно понижается.

Ниже приведены данные исследования капсулирующих свойств ПММА-покрытий, полученных полимеризацией при  $50^\circ$ , относительном давлении 0,84 и различных мощностях дозы облучения (содержание покрытия в образцах 2,5 вес. %).

Мощность дозы облучения, Вт/кг	0,4	1,4	2,1	3,0	4,3	5,8	10,0
Время полурастворения образцов в воде при $22^\circ$ , ч	8,0	8,5	13,5	9,5	11,0	11,0	11,0

Видно, что капсулирующие свойства покрытий из ПММА, полученных при различных мощностях дозы в изученном интервале, близки.

Электронные микрофотографии образцов показали, что образующийся слой ПММА имеет глобулярную структуру. Интересно, что в первом, прилегающем к подложке, слое полимера глобулы имеют размер 0,3–0,5 мкм (рис. 5, а), тогда как на более глубоких стадиях размер глобул составляет 2–3 мкм (рис. 5, а, б). Таким образом, подложка оказывает существенное влияние на структуру образующегося полимерного слоя. Распределение слоя ПММА на поверхности гранул карбамида видно из рис. 5, с, где приведена микрофотография скола капсулированного образца.

Образующиеся покрытия из ПММА вполне стабильны. Прогревание капсулированных образцов при 40° в течение нескольких суток и их хранение при комнатной температуре в течение полугода практически не изменили эффективности капсулирования.

По стационарным участкам кинетических кривых выделения карбамида из капсулированных образцов в воде были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии карбамида  $D$  через капсулирующие полимерные пленки. Расчет проводили по формуле  $p = (c_1 - c_2)/l$ , где  $p$  — проницаемость пленки,  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации карбамида в водном растворе у внутренней и внешней границ пленки соответственно,  $l$  — средняя толщина пленки. В таблице приведены значения  $D$  для пленок из ПММА различной толщины. Видно, что  $D$  при комнатной температуре имеет порядок  $10^{-10}$ — $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с, причем по мере увеличения толщины пленки с ростом дозы облучения значения  $D$  заметно уменьшаются. Это уменьшение связано, по всей вероятности, с повышением степени сшивания полимера в ходе облучения и полимеризации. Немонотонное падение в области толщин 3—3,5 мкм обусловлено, по-видимому, завершением формирования второго слоя глобул ПММА.

**Эффективные коэффициенты диффузии карбамида через покрытия из ПММА**  
(Рассчитаны по стационарным участкам кривых растворения в воде  
образцов карбамида, капсулированного МА при 50° и  $p_{\text{отв}}=0,8$ )

Температура растворения, °C	Толщина покрытия, мкм	$D_{\text{эфф}} \cdot 10^{11}$ , см <sup>2</sup> /с	Температура растворения, °C	Толщина покрытия, мкм	$D_{\text{эфф}} \cdot 10^{11}$ , см <sup>2</sup> /с
18	2	5,2	22	2,9	7,3
23	2	5,4	22	3,5	5,1
40	2	13,6	22	4,4	4,3
55	2	33,9	22	5,4	4,0
22	1,3	8,4	22	5,9	3,1

Интересно отметить, что эффективные коэффициенты диффузии карбамида, рассчитанные из начальных индукционных периодов растворения ( $D' = l^2/(6\tau_{\text{инд}})$ ) оказались значительно (в 20—60 раз) меньше тех, которые были получены по стационарным участкам кривых растворения. Этот результат означает, что на начальной стадии растворения капсулированного карбамида при различных температурах была определена температурная зависимость коэффициентов диффузии (таблица). В интервале температур 20—55° эффективная энергия активации диффузии составила 84 кДж/моль.

Результаты, приведенные в настоящей статье, показывают, таким образом, что метод радиационной полимеризации из паровой фазы позволяет получать полимерные покрытия высокой сплошности и с успехом может быть использован для капсулирования твердых тел. Этот метод был применен нами для разработки способа получения медленно действующих удобрений [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973.
- Блыскош Г. С. Дис. на соискании уч. ст. канд. химич. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1971.
- Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2631.
- Брук М. А., Юницкая Е. Я., Изюмников А. Л., Величко Т. Т. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 138.
- Малоносова И. А., Фролова Г. В. Агрохимия, 1977, № 3, с. 149.
- Брегер А. Х., Гольдин В. А. В кн.: Изотопы в СССР, 1979, № 55, с. 14.
- Odian G., Hengy R., Koenig R., Mangatay D., Trung Le D., Chao B., Derman A. J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed., 1975, v. 13, № 3, p. 623.
- Абкин А. Д., Брук М. А., Чуйко К. К. А. с. 543250 (СССР).—Опубл. в Б. И. 1980, № 10, с. 237.

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

Поступила в редакцию  
25.XI.1980

STUDY OF THE PROCESS OF THE FORMATION  
OF POLYMER COATINGS UNDER CAPSULATION  
OF SOLIDS BY RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF MONOMERS  
FROM THE VAPOR PHASE

*Brusk M. A., Tchuiko K. K., Abkin A. D.,  
Kirpikov S. V.*

S u m m a r y

The method of the capsulation of solids by means of the radiation-induced polymerization of monomers onto the surface from the vapor phase has been worked out. The conditions of the formation of coatings of high continuity and efficiency were found. The process of coatings formation was studied for the polymerization of methyl methacrylate on carbamide granules. The fine-globular structure (with the size of globulae being equal to 0.3-0.5 mcm) of the layer immediately bearing against the carrier was found, while the next layers consisted of the larger globulae (2-3 mcm). The effective coefficients and activation energy of diffusion of carbamide in aqueous solutions through PMMA coatings were determined. An increase of the permeability of coatings at the initial stage of the dissolution of encapsulated samples due to the swelling of coatings in water was proposed.