

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A)XXVI

1984

№ 2

УДК 541(64+15)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РАДИАЦИОННОГО ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ

*Брук М. А., Исаева Г. Г., Павлов С. А.,  
Баранов А. О., Абкин А. Д.*

Тремя различными методами определены скорости радиационного инициирования радикальной полимеризации  $v_i$  винилацетата и метилметакрилата, адсорбированных на аэросиле. Установлено, что при монослойном заполнении поверхности значения  $v_i$  для обоих мономеров на аэросиле близки и составляют  $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^7$  молекул/см<sup>2</sup>·с. При полимеризации винилацетата на метилированном аэросиле  $v_i = (5,8 \pm 1,5) \cdot 10^7$  молекул/см<sup>2</sup>·с. Изучена зависимость  $v_i$  от концентрации адсорбированного мономера и температуры. Показано, что при заполнении поверхности около монослоя и ниже инициирующие полимеризацию активные центры образуются преимущественно за счет энергии излучения, поглощаемой адсорбентом.

Определение скоростей инициирования полимеризации  $v_i$  мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел, является довольно сложной задачей. Использование наиболее распространенных методов определения  $v_i$  в жидкой фазе, основанных на измерении расхода эффективных ингибиторов [1], при проведении полимеризации в адсорбированном состоянии существенно затруднено. Основная трудность обусловлена пониженной диффузионной подвижностью на поверхности обычно используемых ингибиторов, связанной либо с их большими молекулярными размерами, либо с наличием в молекулах функциональных групп, приводящих к сильному адсорбционному взаимодействию. Вследствие этого реакции ингибиторов с активными центрами полимеризации на поверхности контролируются диффузией, скорости их уменьшаются, что затрудняет количественный анализ полученных результатов.

В данной работе приведены результаты определения скоростей радиационного инициирования радикальной полимеризации винилацетата (ВА) и метилметакрилата (ММА) на аэросиле и метилированном аэросиле (МАС) тремя различными методами. Полимеризацию мономеров в указанных системах изучали ранее [2–6].

Аэросил (АС) марки А-175 тренировали в токе кислорода при 400–450° для выжигания примесей, а затем в вакууме при 200° (АС-200) или 400° (АС-400). При подготовке АС-200 тренировку в вакууме предшествовала регидратация поверхности образцов в насыщенных парах воды. Метилированный АС тренировали в вакууме при 250°. Методика проведения опытов по полимеризации описана в работах [2–6].

**Метод определения индукционного периода ингибиции полимеризации (метод I).** Главной проблемой в использовании этого метода является подбор ингибитора, который должен эффективно ингибировать полимеризацию до практически полного своего исчерпания. По соображениям, указанным во введении, мы выбрали практически неадсорбирующийся на аэросиле при комнатной температуре газообразный ингибитор – кислород. На рис. 1 и 2 приведены некоторые кинетические кривые полимеризации ВА и MMA на АС-400 в присутствии дозированных количеств кислорода. По этим данным, из продолжительности индукционного

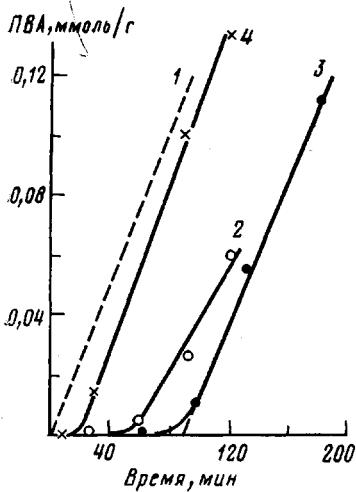


Рис. 1

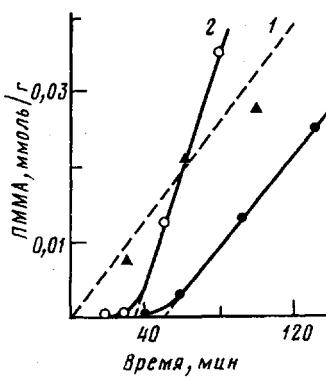


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА на АС-400: 1 – без ингибитора; 2, 3 – в присутствии кислорода ( $0,3 \cdot 10^{17}$  и  $0,6 \cdot 10^{17}$  молекул/г соответственно); 4 – в присутствии бензохинона ( $1,8 \cdot 10^{17}$  молекул/г). Концентрация адсорбированного мономера 0,35 ммоль/г; мощность дозы облучения 0,18 Гр/с;  $-20^\circ$

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА на АС-400: 1 – без ингибитора; 2, 3 – в присутствии кислорода ( $0,6 \cdot 10^{17}$  молекул/г). Концентрация адсорбированного мономера 0,25 (1, 3) и 0,35 ммоль/г (2). Мощность дозы облучения 0,35 Гр/с;  $0^\circ$

периода  $t_{\text{инд}}$  были определены значения скоростей  $v_i$  и радиационно-химических выходов  $G_i$  инициирования полимеризации. Здесь и ниже  $G_i$  рассчитывали на энергию, поглощенную всей системой (адсорбент – мономер). При расчете полагали, что в момент окончания индукционного периода введенный в систему кислород расходуется практически полностью. Уместно отметить, что «химическая» константа скорости присоединения  $O_2$  к алкильным радикалам составляет  $10^7$  л/моль·с [1, 7]. Стехиометрическое число ингибирования принимали равным единице. Расчет проводили по формулам

$$v_i = \frac{[O_2]}{s \cdot t_{\text{инд}}} \quad (1)$$

$$G_i = \frac{[O_2]}{D_{\text{инд}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $[O_2]$  – количество молекул введенного кислорода на 1 г адсорбента,  $s$  – удельная поверхность адсорбента,  $D_{\text{инд}}$  – доза, поглощенная образцом к моменту окончания индукционного периода, эВ/г. Результаты расчета представлены в табл. 1. В проведенных опытах наблюдали примерную пропорциональность значений  $t_{\text{инд}}$  количеству введенного кислорода и обратную пропорциональность мощности дозы облучения (табл. 1).

Следует отметить, что при увеличении концентрации адсорбированного мономера до монослоя ( $\sim 0,7$  ммоль/г) и выше использованный метод дает заниженные значения  $t_{\text{инд}}$ . По-видимому, образующиеся активные центры экранируются адсорбированным мономером. Сильно заниженные значения  $t_{\text{инд}}$  наблюдаются при проведении полимеризации на таблетках аэросила в условиях, когда основная часть введенного кислорода находится вне таблетки в свободном объеме ампулы. Можно полагать, что это обусловлено диффузионными задержками в транспорте кислорода в объем таблетки. Опыты (табл. 1) проведены на непрессованных порошках аэросила в условиях, при которых практически весь кислород находился в межчастичном поровом пространстве (порошок заполнял весь объем ампулы для полимеризации).

**Кинетический метод (метод II).** Этот метод основан на использовании известных из теории радикальной полимеризации выражений, связывающих среднюю степень полимеризации с кинетическими параметрами процесса [1]. Для начальной стадии полимеризации в системах с линейным обрывом кинетических цепей, предполагая, что невырожденная передача цепи происходит только на мономер, можно записать

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_m}{k_p} + \beta \frac{k_x}{k_p} \cdot \frac{[X]}{[M]} \quad (3)$$

$$\dot{v}_n = \frac{\alpha k_x}{k_p} \cdot \frac{[X]}{[M]} \cdot v_c \quad (4)$$

Здесь  $\bar{P}$  — средняя степень полимеризации;  $k_p$ ,  $k_m$ ,  $k_x$  — константы скоростей роста, передачи на мономер и линейного обрыва за счет вырожден-

**Таблица 1**  
**Результаты опытов по ингибираванию полимеризации ВА и ММА**  
на АС-400 кислородом

Температура опыта, °C	Концентрация адсорбированного мономера, ммоль/г	Мощность дозы облучения, Гр/с	Концентрация введенного кислорода $[O_2] \cdot 10^{-17}$ , молекул/г	$t_{\text{инд}}$ , мин	$G_n$ , 1/100 эВ
<b>Винилацетат</b>					
-20	0,35 0,35 0,35 0,35	0,35 0,18 0,18 0,35	0,6 0,6 0,3 0,14	43 90 55 15	1,1 1,1 0,8 0,7
0	0,35	0,18	0,6	65	1,4
20	0,25 0,35	0,35	0,6	33	1,4
<b>Метилметакрилат</b>					
0	0,20 0,35	0,35 0,35	0,6 0,6	50 40	1,0 1,2
20	0,35	0,35	0,6	60	0,8

ной передачи цепи;  $v_c$  и  $v_n$  — стационарная скорость и скорость инициирования полимеризации;  $[M]$  и  $[X]$  — концентрация мономера и агента обрыва цепей;  $\beta$  — коэффициент, показывающий, сколько полимерных молекул образуется в результате одного акта передачи цепи (обычно  $\beta=1-2$ );  $\alpha$  — показывает, сколько кинетических цепей обрывает одна молекула ингибитора (обычно  $\alpha=1-2$ ). Определение экспериментальной зависимости  $1/\bar{P}$  от  $1/[M]$  при изменении  $[M]$  позволяет по уравнению (3) определить значение  $k_x[X]/k_p$  с точностью до величины  $\beta$ , а затем по уравнению (4) с точностью до величины  $\alpha$  значение  $v_n$ . Использование этого метода для системы с линейным обрывом кинетических цепей осложняется возможной зависимостью  $k_p$ ,  $k_m$  и  $k_x$  от  $[M]$  [3]. Однако если найдена область  $[M]$ , в которой эти параметры при изменении концентрации мономера меняются слабо или симбатно, то этот метод можно использовать для приближенного определения  $v_n$ .

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по зависимости значений  $1/\bar{P}$  (рассчитанных из средневзвешенных молекулярных масс) от  $1/[M]$  для систем ВА — АС-400, ММА — АС-400 и ММА — АС-200, характеризующихся [2, 3] линейным обрывом кинетических цепей за счет реакции вырожденной передачи цепи на гидроксильные группы поверхности аэросила. Из этих данных для области  $[M]$  от 0,4 до 1,5 ммоль/г по уравнениям (3) и (4) можно рассчитать значения  $v_n (G_n)$  и  $C_m = k_m/k_p$ . Более правильно, однако, использовать для таких расчетов величины среднечисленных степеней полимеризации  $\bar{P}_n$ . Было показано [4, 5], что для образцов ПВА, полученного полимеризацией в адсорбционном слое, отношение  $M_w/M_n \approx 1,8$ , а для ПММА  $M_w/M_n \approx 1,6$ . Рассчитанные с использованием этих соотношений значения  $v_n$ ,  $G_n$  и  $C_m$  приведены в табл. 2. При расчетах принимали  $\alpha=1,5$  и  $\beta=1,5$ . Точность определения

$v_n(G_n)$  рассмотренным методом для систем с линейным обрывом кинетических цепей можно оценить коэффициентом 1,5–2.

Более строгим является применение аналогичного кинетического метода для систем с квадратичным обрывом цепей. Например, для системы ВА – МАС используются известные выражения

$$\frac{1}{P} = \frac{k_0}{k_p^2} \cdot \frac{v_c}{[M]^2} + \frac{k_m}{k_p} + \beta \frac{k_s}{k_p} \cdot \frac{[S]}{[M]} \quad (5)$$

$$v_c = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} \cdot v_n^{1/2} \cdot [M], \quad (6)$$

где  $k_s$  и  $[S]$  – соответствующая константа скорости и концентрация агента невырожденной передачи (для полимеризации ВА на МАС невы-

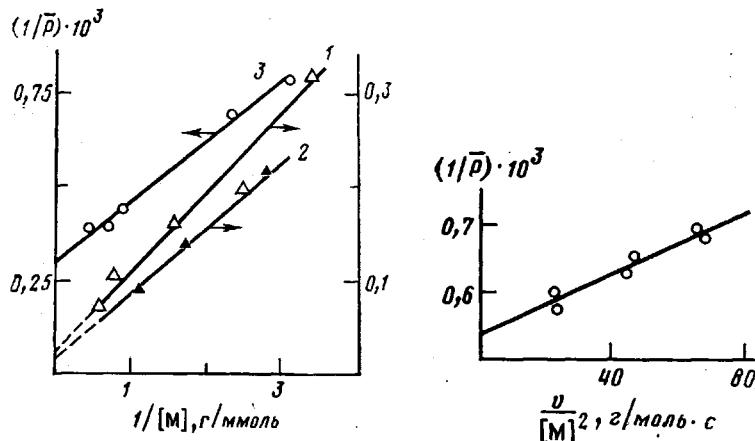


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $1/\bar{P}$  от  $1/[M]$  при полимеризации MMA на АС-400 (1), MMA на АС-200 (2), ВА на АС-400 (3). Мощность дозы 0,35 Гр/с; 50°

Рис. 4. Зависимость  $1/\bar{P}$  от  $v/[M]^2$  при полимеризации ВА на МАС при 50°. Концентрация мономера 0,2 ммоль/г

рожденная передача цепи на метильные группы поверхности играет существенную роль [6].

Из экспериментальной зависимости  $1/\bar{P}$  от  $v_c/[M]^2$  при различных мощностях дозы облучения по уравнению (5) определяется параметр  $k_0/k_p^2$  и далее по уравнению (6) – значения  $v_n$ . На рис. 4 приведена зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $v_c/[M]^2$  для системы ВА – МАС. По этой зависимости с учетом соотношения  $\bar{M}_n/\bar{M}_w \approx 1,8$  были рассчитаны значения  $v_n(G_n)$ , приведенные в табл. 2. Удельную поверхность МАС принимали равной  $60 \text{ м}^2/\text{г}$  [5]. Большое значение  $v_n$  при полимеризации ВА на МАС (существенно превышающее  $v_n$  для других изученных систем) является одной из причин высокой общей скорости полимеризации в этой системе [2].

Метод, основанный на определении числа образующихся полимерных молекул в системах с низкой эффективной константой невырожденной передачи цепи (метод III). Из табл. 2 видно, что значения  $v_n(G_n)$  для ВА и MMA на одном адсорбенте (АС-400), определенные методом II, практически одинаковы. Они мало отличаются от величин, определенных методом I. Кроме того, для всех трех изученных систем с линейным обрывом кинетических цепей значения  $C_m$  близки к известным из литературы [7] для полимеризации этих мономеров в жидкой фазе. По нашему мнению, эти результаты указывают на правильность определения как  $C_m$ , так и  $v_n$ , т. е. на применимость использованного для расчетов по методу II выражения (3), учитывающего лишь невырожденную передачу цепи к мономеру (и не учитывающего каких-либо других реакций невырожденной передачи цепи). Применимость выражения (3) дает основание считать, что в изученных системах при полимеризации на аэросиле не происходит сколько-нибудь значительной невырожденной передачи цепи

Таблица 2

**Скорости и радиационно-химические выходы инициирования полимеризации, полученные методом II**  
 (Концентрация мономера 0,4–1,5 монослоя; мощность дозы 0,35 Гр/с; 50°)

Система	$v_i$ , молекул/см <sup>2</sup> ·с	$G_i$ , 1/100 эВ	$C_m$
ВА – АС-400	$7,7 \cdot 10^6$	0,71	$5 \cdot 10^{-4}$
MMA – АС-400	$7,1 \cdot 10^6$	0,63	$5 \cdot 10^{-5}$
MMA – АС-200	$1,2 \cdot 10^7$	1,1	$4 \cdot 10^{-5}$
ВА – МАС *	$5,8 \cdot 10^7$	1,8	—

\*  $v_i$  и  $G_i$  пересчитаны от значений, полученных при 0,6 Гр/с.

Таблица 3

**Радиационно-химические выходы полимерных молекул при различных концентрациях адсорбированных мономеров**  
 (Температура полимеризации 50°, мощность дозы 0,35 Гр/с)

Система	[M], ммоль/г	Доза облучения, Гр	$\bar{P}_v^* \cdot 10^{-3}$	$G_{pm}^v$ , 1/100 эВ	$G_{pm}^n$
MMA на АС-400	0,3	462	3,1	0,67	1,07
	0,4	273	5,0	0,70	1,12
	0,6	178	6,4	0,82	1,31
	1,3	88	9,5	1,05	1,68
	1,5	59	13,0	1,13	1,81
MMA на АС-200	0,4	259	4,4	0,84	1,34
	0,6	162	7,0	0,84	1,34
	0,9	71	11,2	1,17	1,87
ВА на АС-400	0,3	630	1,3	2,30	4,45
	0,7	357	2,1	2,30	4,45

\*  $\bar{P}_v$  ПММА рассчитаны по вязкости растворов в бензоле.

Примечание. Выход полимера при полимеризации ВА на АС-400 0,20 ммоль/г, в остальных случаях — 0,1 ммоль/г.

к поверхности адсорбента. Это подтверждается также тем обстоятельством, что выражение (3) справедливо при полимеризации двух мономеров, у которых реакционные способности растущих радикалов в реакции передачи цепи обычно значительно различаются [1].

В соответствии со сказанным выше в тех системах, где величина  $C_m$  настолько мала, что за время роста кинетической цепи практически не происходит передачи цепи на мономер, длины кинетических и материальных цепей должны совпадать. Именно так обстоит дело при полимеризации MMA на АС-200 и АС-400. В самом деле, один акт передачи цепи на мономер происходит в среднем на  $k_p/k_m=1/C_m=2 \cdot 10^4$  актов роста цепи (табл. 2). В то же время значение  $\bar{P}_v$  образующегося ПММА при монослоином заполнении поверхности мономером и 50° составляет  $\sim 4 \cdot 10^3$  (табл. 3)<sup>1</sup>, т. е. существенно (в 5 раз) меньше указанной величины. Эти представления лежат в основе рассматриваемого метода определения  $v_i$  и  $G_i$  (метод III). Для систем MMA – АС-200 и MMA – АС-400 было рассчитано количество молекул ПММА, образующихся в единицу времени, а также радиационно-химические выходы полимерных молекул  $G_{pm}$ . Значения  $G_{pm}^v$  рассчитаны из средневязкостных, а  $G_{pm}^n$  – из среднечисленных молекулярных масс (табл. 3 и 4). В соответствии с изложенным выше в этих системах  $G_i=G_{pm}^v$ . Из табл. 3 и 4 видно, что полученные методом III значения  $G_i$  довольно близки к величинам  $G_i$ , полученным методами I и II для полимеризации MMA и ВА на АС-400.

<sup>1</sup> С учетом того, что отношение  $\bar{M}_v/\bar{M}_n \approx 1,6$ .

Таблица 4

**Радиационно-химические выходы полимерных молекул при различных температурах полимеризации**  
(Система ММА – АС-400; мощность дозы 0,35 Гр/с)

T°	Выход полимера, ммоль/г	Доза облучения, Гр	$\bar{P}_v^* \cdot 10^{-3}$	$G_{\text{ПМ}}^v, 1/100 \text{ эВ}$	$G_{\text{ПМ}}^n, 1/100 \text{ эВ}$
0	0,12	2520	0,68	0,70	1,1
0	0,31	4410	0,84	0,83	1,3
20	0,14	1890	1,2	0,63	1,0
50	0,21	987	2,0	1,08	1,7
0	0,19	1260	1,5	1,0	1,6
0	0,19	1260	1,4	1,10	1,7
20	0,10	315	3,1	1,0	1,6
50	0,12	147	11,0	0,74	1,2

\*  $\bar{P}_v$  рассчитаны по вязкости растворов в ацетоне.

Примечание. Концентрация мономера в первых четырех случаях 0,35; в остальных — 0,65 ммоль/г.

Таблица 5

**Средние значения  $v_n$  и  $G_n$  (по результатам определения различными методами) радиационной полимеризации ММА и ВА при 0,35 Гр/с**

Адсорбент	Заполнение поверхности мономером, эффективные монослои	$v_n \cdot 10^{-3}, \text{ молекул/см}^2 \cdot \text{с}$	$G_n, 1/100 \text{ эВ}$
AC-400	0,4	1,1	1,0
	1,0	1,2	1,1
	1,5	1,3	1,2
AC-200	0,4	1,3	1,2
	1,0	1,4	1,3
	1,5	1,6	1,5

Аналогичный расчет был сделан для системы ВА – АС-400 (табл. 3). Видно, что для ВА величина  $G_{\text{ПМ}}$  значительно выше, чем для ММА. Кроме того, она превышает значения  $G_n$ , полученные методами I и II. Это обусловлено тем, что при полимеризации ВА на АС-400 длина материальной цепи определяется преимущественно реакцией передачи цепи на мономер и оказывается существенно меньше длины кинетической цепи.

Методами I и III были изучены температурная и концентрационная зависимости  $G_n$ . Как видно из табл. 1 и 4, в интервале температур  $-20 - +50^\circ$  величина  $G_n$  практически не зависит от температуры.

При увеличении заполнения поверхности мономером в интервале 0,3–2 монослоя значения  $G_n$  монотонно возрастают в  $\sim 1,5$  раза (табл. 3).

В табл. 5 приведены средние (по результатам, полученным различными методами) значения  $v_n$  и  $G_n$  радиационной полимеризации ММА и ВА на аэросиле, определенные приблизительно с точностью  $\pm 30$  отн. %.

Из данных табл. 5 следует, что при заполнении поверхности мономером около монослоя активные центры, инициирующие полимеризацию, образуются преимущественно за счет энергии, поглощаемой адсорбентом. В самом деле, если рассчитать выход инициирования, относя его к энергии, поглощенной мономером, то получаемые значения  $G_n$  оказываются аномально высокими (35 и 15 при заполнениях 0,4 и 1 монослоем соответственно). Этот результат непосредственно указывает на наличие эффективных механизмов миграции энергии, поглощаемой адсорбентом, к поверхности частиц.

В заключение отметим, что определение  $v_n(G_n)$  методом I для ВА на АС-400 с использованием в качестве ингибитора бензохинона дает, как видно из рис. 1, заниженные в 5–6 раз значения  $t_{\text{над}}$  и соответственно завышенные величины  $v_n(G_n)$ . Это наглядно иллюстрирует соображения, изложенные в вводной части статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 300.
2. Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2634.
3. Павлов С. А., Брук М. А., Исаева Г. Г., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 1, с. 159.
4. Брук М. А., Юницкая Е. Я., Изюмников А. Л., Величко Т. Т. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 138.
5. Павлов С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981.
6. Мунд С. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1979.
7. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.

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

Поступила в редакцию  
7.VI.1982

## POLYMERIZATION OF ADSORBED MONOMERS: DETERMINATION OF THE RATES OF RADIATION INITIATION

*Bruck M. A., Isaeva G. G., Pavlov S. A.,  
Baranov A. O., | Abkin A. D.*

### Summary

The rates of radiation initiation of radical polymerization  $v_1$  of vinylacetate and methyl methacrylate adsorbed on aerosil were determined by three various methods. At a monolayer packing on aerosil surface,  $v_1$  were found to be close for both monomers and constituted the value of  $(1.2 \pm 1.3) \cdot 10^7$  molecules/cm<sup>2</sup>·s. On polymerization of vinylacetate on a methylated aerosil  $v_1 = (5.8 \pm 1.5) \cdot 10^7$  molecules/cm<sup>2</sup>·s. The dependences of  $v_1$  on the concentration of absorbed monomer and on temperature were studied. It was found that for a monolayer and lesser degrees of surface occupation the initiating active sites were formed predominantly due to irradiation energy absorbed by the adsorbent.