

УДК 541(15+64)

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ СО СЛАБОЙ АДСОРБИЦИОННОЙ СВЯЗЬЮ

Брук М. А., Павлов С. А., Исаева Г. Г., Юницкая Е. Я.

Проведено количественное изучение закономерностей радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров на поверхности двуокиси кремния и ее модификаций при инициировании процесса радиацией. Определены значения констант скорости элементарных стадий и других кинетических параметров полимеризации в системах со слабой адсорбционной связью.

Ранее в результате изучения адсорбции широкого круга мономеров на образцах гидроксилированной и модифицированной двуокиси кремния нами было предложено разделение изученных систем на системы с сильной и слабой адсорбционной связью [1]. В системах со слабой связью значения теплот адсорбции $-\Delta H_a$ составляют 30–80 кДж/моль, адсорбция не локализована, обратима и характеризуется высокой поверхностной подвижностью мономеров (коэффициенты поверхностной диффузии мономеров $D_s \approx 10^{-6} - 10^{-3}$ см²/с). Для систем с сильной связью характерны более высокие значения $-\Delta H_a$ (обычно 100–200 кДж/моль), необратимость адсорбции и существенно более низкие значения D_s ($< 10^{-8}$ см²/с). Несмотря на условность такой классификации, она оказывается весьма полезной прежде всего вследствие значительных различий в закономерностях процессов полимеризации в системах с сильной и слабой связью. Следует подчеркнуть, что здесь речь идет о системах, в которых «специфическое» адсорбционное взаимодействие полимеризующейся группы мономера (связь $>\text{C}=\text{C}<$) с твердым телом отсутствует, так что определяющий вклад во взаимодействие мономера с поверхностью обычно вносит заместитель при двойной связи. В настоящее время радикальная полимеризация в системах со слабой связью, инициированная радиацией, изучена в наибольшей степени. В данной работе рассматриваются результаты изучения механизма элементарных стадий полимеризации в таких системах, проведенного в НИФХИ им. Л. Я. Карпова в последние годы.

К системам со слабой связью, радиационная полимеризация в которых протекает преимущественно по радикальному механизму, из изученных нами относятся винилацетат (ВА), метилметакрилат (ММА), *n*-бутилметакрилат (БМА), метилакрилат (МА), адсорбированные на аэросиле А-175, тренированном в вакууме при различных температурах (АС/200 – при 200°, АС/400 – при 400° и т. д.), ВА на метилированном аэросиле, ТФЭ на силикагеле КСК-2 и т. п. Радикальный механизм полимеризации в этих системах доказывается ингибирующим действием кислорода и бензохинона, данными по совместной полимеризации (кинетике и составам сополимеров), а также по микроструктуре образующихся полимерных цепей.

Подготовку адсорбентов и мономеров, опыты по полимеризации проводили по методике [2]. Стационарную кинетику полимеризации изучали различными методами [2], нестационарную кинетику – методом адиабатического подъема температу-

ры [1]. Кинетические опыты проводили в условиях, когда неизотермичность процесса и диффузионные задержки в транспорте мономеров в образцах были несущественны. Основная часть кинетических измерений проведена для начальной стадии полимеризации, когда количество образовавшегося полимера не превышало 1/3 эффективного монослоя.

Общая характеристика процессов полимеризации. Установлено, что во всех изученных системах полимеризация протекает по «адсорбционному», а не «ударному» механизму. Иначе говоря, молекулы мономера присоединяются к находящемуся на поверхности активному центру из адсорбированного состояния, а не при соударении из газовой фазы. Из доказательств адсорбционного механизма, полученных в нашей работе, упомянем следующие: зависимость констант скорости роста цепей k_p от механизма адсорбции и природы адсорбционной связи мономера; описание температурной зависимости k_p уравнением Аррениуса и получение «нормальных» значений E_p при использовании в качестве рабочей концентрации величины концентрации мономера в адсорбционном слое. Аналогичные расчеты с использованием концентрации в паровой фазе дают отрицательные или аномально низкие значения E_p . Заметим, что представления об адсорбционном механизме полимеризации в некоторых аналогичных системах были выдвинуты ранее Цетлиным с сотр., однако вопрос оставался дискуссионным [3, 4].

Было показано, что при полимеризации на поверхности в отличие от процессов в жидкой фазе весьма распространен линейный обрыв кинетических цепей (порядок скорости по мощности дозы облучения $n_u=1$). Причины этого будут рассмотрены ниже. Конкретные механизмы линейного обрыва в различных системах могут быть разными. При полимеризации ВА и некоторых других мономеров на аэросиле реализуется, по-видимому, механизм, связанный с вырожденной передачей цепи к гидроксильным группам поверхности и образованием радикалов, активность которых значительно ниже, чем активность растущих макрорадикалов, что кинетически проявляется как обрыв цепей [2, 5]. Этот механизм подтверждается, в частности, тем, что при уменьшении на поверхности аэросила содержания гидроксильных групп, например, за счет повышения температуры тренировки до 900° скорость обрыва падает, а n_u отклоняется от единицы в сторону меньших значений. На метилированном аэросиле, не содержащем гидроксильных групп, $n_u=0,5$, т. е. реализуется квадратичный обрыв.

Анализ значений стационарных скоростей и радиационно-химических выходов полимеризации в различных системах при заполнениях, близких к эффективному монослою, показал, что значения радиационно-химических выходов G_u^* в расчете на энергию, поглощенную мономером, весьма велики и составляют 10^5 – 10^6 . Для большинства систем это существенно выше, чем значения G_u при радиационной полимеризации соответствующих мономеров в массе в сравнимых условиях, что позволяет говорить о сенсибилизирующем действии подложек при полимеризации (природа этого эффекта раскрыта ниже). Более подробно эффект сенсибилизации и его механизм будут рассмотрены в специальном сообщении.

Изучение температурной зависимости общей скорости полимеризации показало, что соответствующая энергия активации в различных системах колеблется от 5 до 30 кДж/моль и обычно уменьшается с ростом степени заполнения поверхности мономером. Было установлено, что последнее связано с соответствующим уменьшением E_p .

Рассмотрение вопроса об эффективности прививки показало, что в изученных системах (ВА, акрилонитрил, ММА на аэросиле) количество непривитого полимера, определяемое в результате экстракции соответствующими растворителями, составляет обычно от 10 до 50% от общего количества образовавшегося полимера. Образование непривитого полимера обусловлено преимущественно участием в полимеризации на поверхности низкомолекулярных радикалов («первичных» и образующихся в результате реакций передачи цепи на мономер), а также процессами радиолиза полимера на поверхности [6].

Традиционными методами были изучены молекулярные характеристики полимеров, образующихся на поверхности. Было показано, в частности, что на начальной стадии полимеризации образуются преимущественно линейные макромолекулы [7]. Было установлено также что ПВА и ПММА, синтезированные на аэросиле, имеют атактическую структуру, близкую к структуре полимеров, получаемых при радикальной полимеризации в жидкой фазе. В то же время ПММА, полученный при малых заполнениях с поверхности мономером ($\sim 1/4$ монослоя), содержит более высокую долю изотактических триад. Можно полагать, что это обусловлено более сильной адсорбционной связью как мономера, так и полимера с поверхностью при малых и более жестким стереоконтролем актов роста цепи. Обогащен «изотактикой» по сравнению с жидкофазным радикальным полимером и поли-*n*-бутилметакрилат, синтезированный на аэросиле.

Особенности элементарных стадий. Нами, по-видимому, впервые достаточно достоверно определены численные значения констант скорости элементарных стадий и других кинетических параметров радикальной полимеризации на поверхности. Основной трудностью при решении этой задачи является надежное определение скоростей инициирования v_i и времен жизни τ кинетических цепей полимеризации. Использованные нами методы определения v_i рассмотрены в работе [8]. τ определяли путем измерения продолжительности начального нестационарного периода t_{nc} методами вакуумной гравиметрии и адиабатического подъема температуры. Гравиметрическое определение t_{nc} в реальных экспериментальных условиях требует внесения поправки, связанной главным образом с диффузионными задержками в транспорте мономера в образце, и дает невысокую точность. Анализ этого вопроса дан в работе [9]. Более удобен и точен метод адиабатического подъема температуры. Использованный вариант метода описан в работе [1]. Полученные с его использованием кинетические параметры в некоторых из изученных нами систем приведены в табл. 1 и 2. Для пересчета значений констант скорости в объемную размерность (табл. 2) использовали модель, в которой адсорбированный монослой рассматривали как реакционный объем толщиной 4 Å. Адекватность принятой модели реальной физической картины подтверждается хорошей корреляцией полученных значений k_p со значениями удельных (в расчете на 1 активный центр) скоростей роста $v_{p\text{ уд}}$, не зависящими от способа выражения концентраций.

Рассмотрим основные особенности каждой из элементарных стадий полимеризации на поверхности.

Инициирование цепей. Для радиационной полимеризации мономеров на поверхности частиц двуокиси кремния и ее модификаций характерны высокие скорости инициирования радикальной полимеризации v_i . В адсорбированном монослое на АС/400 скорость инициирования, рассчитанная на единицу объема или массы мономера, в ~ 3 –4 раза выше, чем при полимеризации мономеров (ВА и ММА) в массе при той же мощности дозы облучения. При мощности дозы 0,35 Гр/с она составляет $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, или $1,2 \cdot 10^7$ молекул/см²·с. На метилированном аэросиле она еще в ~ 5 раз выше.

При увеличении размера частиц кремнезема (или уменьшении удельной поверхности образцов) значения v_i возрастают. Этот вывод вытекает, в частности, из результатов сравнительного изучения полимеризации ММА на АС/400 и силохроме С-40, не отличающимся от аэросила по химическому составу и содержанию примесей, но имеющем в $\sim 4,5$ раза меньшую удельную поверхность (~ 45 м²/г). Оказалось, что скорости полимеризации на силохроме в $\sim 2,5$ раза выше, тогда как ММ полимеров на обоих адсорбентах практически одинаковы. Учитывая отсутствие сколько-нибудь существенной передачи цепи в этих системах, наблюдаемые различия следует отнести к соответствующим различиям в v_i .

Столь высокие скорости образования активных центров полимеризации на поверхности двуокиси кремния обусловлены эффективной миграцией энергии излучения, поглощаемой объемом частиц кремнезема, к их

Таблица 1

Константы скорости элементарных стадий и некоторые кинетические параметры полимеризации ВА и ММА на аэросиле и метилированном аэросиле (МАС)
(Монослойное заполнение, мощность дозы 0,35 Гр/с, 50°)

Система	$k_p \cdot 10^{12}$	$k_o \cdot 10^{10}$	$k_M \cdot 10^{17}$	$n_{ст} \cdot 10^{-6},$ см ⁻²	$\bar{P}_n \cdot 10^{-3}$	$v_p \cdot 10^{-4}$	$\tau, с$
	см ² /молекул·с						
ВА - АС/400	3,6	—	180	0,72	1,3	0,44	6
ВА - МАС	7,1	2,4	—	4,9	0,45	1,2	8,5
MMA - АС/400	1,0	—	1,6	3,0	4,0	0,5	25
MMA - АС/200	0,67	—	1,1	8,4	4,4	0,8	60

Примечание. $n_{ст}$ — стационарная концентрация растущих радикалов; \bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации; v_p — средняя длина кинетических цепей полимеризации; для системы ВА — МАС значения параметров пересчитаны из экспериментальных данных, полученных при мощности дозы 0,6 Гр/с.

Таблица 2

Некоторые кинетические параметры полимеризации ВА и ММА на поверхности (монослойное заполнение) и в жидкой фазе (в массе) при 50°

Система	k_p л/моль·с	$k_p \cdot 10^{12},$ см ² /молекул· с	$k_o,$ л/моль·с	$k_o \cdot 10^{10},$ см ² /молекул· с	$v_p \text{ уд} \cdot 10^{-3}$	$v_o \text{ уд}$
					$v_p \text{ уд} \cdot 10^{-3}$ с ⁻¹	
ВА - АС/400	84	1,4	—	—	0,73	0,16
ВА - МАС	160	2,7	5,4·10 ³	0,9	1,4	0,12
ВА в массе	1500-2600	25-43	2,5·10 ⁷	4,2·10 ³	16-28	—
MMA - АС/400	22	0,39	—	—	0,2	0,04
MMA - АС/200	15,4	0,26	—	—	0,15	0,017
MMA в массе	350-410	5,8-6,8	2·10 ⁷	3,3·10 ³	3,5	1*

* При радиационной полимеризации MMA в массе на начальной стадии; мощность дозы 0,35 Гр/с.

поверхности и передачей этой энергии адсорбату. По всей вероятности, возможность и интенсивность процессов передачи энергии связана с электронными свойствами твердого тела, в частности с шириной запрещенной зоны, и в диэлектриках типа кремнезема эти процессы протекают весьма эффективно [6, 10, 11].

Таким образом, можно говорить о весьма высокой скорости инициирования радиационной полимеризации на поверхности диэлектриков типа кремнезема, о существенной зависимости v_p от размера частиц твердых тел такого типа (естественно, в определенном интервале размеров, который подлежит уточнению), о значительной зависимости v_p от электронной природы твердого тела, содержания примесей и природы его поверхности.

Важно отметить, что для полимеризации различных мономеров (таких как ВА, ММА, МАС и т. п.) на одном адсорбенте при не слишком малых и не слишком больших заполнениях поверхности мономерами (в интервале 0,2-2 монослоя) скорости инициирования полимеризации оказываются близкими и слабо зависят от заполнения. Этот результат — естественное следствие того, что в указанных условиях эксперимента основная часть активных центров, инициирующих полимеризацию, образуется за счет энергии излучения, поглощаемой адсорбентом, и что все образующиеся на поверхности активные центры инициируют полимеризацию, не успевая дезактивироваться. Заметим, что гипотеза о возможной независимости v_p на одном адсорбенте от природы мономера была выдвинута ранее в работе [3].

При увеличении толщины адсорбционного слоя доля инициирующих центров, возникающих за счет прямого поглощения энергии излучения,

адсорбированным мономером, растет пропорционально увеличению электронной доли мономера в системе [12]. В модельном «толстом» адсорбционном слое MMA на АС/400 (10–15 эффективных монослоев), когда весовое содержание мономера по отношению к адсорбенту составляет 50 вес.%, ~3/4 инициирующих центров образуется за счет энергии, поглощаемой мономером. В этих условиях зависимость v_p от природы мономера должна быть более сильной, а от природы адсорбента более слабой, чем при радиационной полимеризации в области заполнений, близких к монослою.

Рост цепей. Полученные данные показывают, что во всех изученных системах со слабой связью реакция радикального роста цепей полимеризации на поверхности протекает в кинетической области [13]. Константа скорости роста k_p в значительной мере определяется природой адсорбционной связи мономера и полимера с поверхностью твердого тела. В случае усиления адсорбционной связи k_p уменьшается. В соответствии с этим при уменьшении степени заполнения поверхности адсорбированным мономером k_p падает¹. Это падение k_p обусловлено главным образом соответствующим увеличением энергии активации роста E_p . При полимеризации таких мономеров, как ВА и MMA, на гидроксилированной поверхности кремнезема $k_p^{\text{п}}$ при заполнениях ~1/3 монослоя в ~3–4 раза меньше, а E_p на 5–7 кДж/моль больше, чем при монослойном заполнении поверхности [16]. В то же время $k_p^{\text{п}}$ при монослойном заполнении в 15–20 раз меньше, чем $k_p^{\text{об}}$ при полимеризации указанных мономеров в жидкой фазе (табл. 2). В зависимости от системы это различие может быть обусловлено как увеличением E_p , так и падением предэкспоненциального множителя константы роста A_p . Преобладание того или иного фактора обусловлено характером адсорбционной связи мономера и образующегося полимера с поверхностью.

Следует отметить, что по реакционной способности при полимеризации на поверхности одного адсорбента мономеры, близкие по характеру адсорбционной связи, располагаются примерно в такой же ряд, как и при полимеризации в жидкой фазе. В самом деле, константы скоростей роста цепей полимеризации при 50° в адсорбированном монослое на кремнеземе (аэросил или силохром), подготовленном при 200 или 400°, составляют $3,6 \cdot 10^{-12}$, $1,6 \cdot 10^{-12}$, $(0,7-1,0) \cdot 10^{-12}$ см²/молекул·с для ВА, MAK и MMA соответственно, т. е. располагаются в ряд $k_p^{\text{VA}} > k_p^{\text{MAK}} > k_p^{\text{MMA}}$. По-видимому, реакционная способность мономеров при радикальной полимеризации в жидкой фазе может быть принята за некую точку отсчета, от которой следует «отмерять» влияние специфических поверхностных факторов.

Важно подчеркнуть, однако, что влияние этих факторов может быть весьма существенно и приводить, в частности, к значительному падению констант скорости роста цепей. Оно, конечно, особенно значительно в системах с сильной связью, где падение k_p , по-видимому, может достигать 2–3 порядков величины и более. Однако и в изученных системах со слабой связью при заполнениях поверхности ~1/3 монослоя k_p в 50 раз меньше, чем при полимеризации соответствующих мономеров в жидкой фазе. При значительном варьировании силы адсорбционной связи ряды радикальной реакционной способности мономеров, характерные для жидкок-фазной полимеризации, могут существенно нарушаться.

По мере увеличения толщины слоя адсорбированного мономера эффективная константа скорости роста цепей обычно быстро возрастает, достигая значений, близких к $k_p^{\text{об}}$, при толщине слоя 4–5 монослоев.

Передача цепи на мономер. Факторы, определяющие протекание реакции роста цепей полимеризации на поверхности, примерно в равной степени сказываются и на реакции передачи цепи на мономер. Экспериментальные значения относительных констант передачи цепи на мономер

¹ В общем виде представления о зависимости k_p от характера адсорбционной связи мономера с поверхностью и от степени заполнения поверхности мономером были выдвинуты ранее Д. А. Крицкой и А. Н. Пономаревым [14, 15].

при полимеризации ММА и ВА на аэросиле C_m^n оказались [8] близкими к значениям $C_m^{\text{об}}$ при полимеризации в жидкой фазе.

Обрыв кинетических цепей. Фундаментальной особенностью этой элементарной стадии процессов радикальной полимеризации на поверхности является значительная подавленность квадратичного обрыва кинетических цепей. Значения констант скорости квадратичного обрыва на поверхности k_o^n на 3–4 и более порядков ниже, чем $k_o^{\text{об}}$ при полимеризации в массе на начальных стадиях процесса. Это связано с диффузионной природой k_o и резко пониженной по сравнению с жидкой фазой трансляционной подвижностью растущих макрорадикалов на поверхности.

Подавленность квадратичного обрыва цепей полимеризации на поверхности обуславливает весьма низкие удельные скорости обрыва $v_{\text{o,уд}}$ и высокую продолжительность жизни кинетических цепей полимеризации τ . Этот же фактор приводит к преобладанию линейного обрыва в большинстве изученных систем. При увеличении концентрации адсорбированного мономера значения $v_{\text{o,уд}}$ возрастают, при этом увеличивается роль квадратичного обрыва. Важно подчеркнуть, однако, что даже в толстых адсорбционных слоях (10–15 монослоев) значения $v_{\text{o,уд}}$ остаются заметно ниже, чем при полимеризации в жидкой фазе [12], что является одной из причин сенсибилизирующего эффекта.

Вопрос о конкретных механизмах линейного обрыва в различных системах требует дополнительного изучения. Помимо отмеченного выше механизма, связанного с вырожденной передачей цепи на функциональные группы поверхности, реализующегося, по-видимому, в системах с высокоактивными растущими радикалами, представляются возможными обрыв за счет окклюзии и самоокклюзии растущих радикалов (особенно на сорбентах, содержащих мелкие и тупиковые поры), обрыв на примесях и др.

Квадратичный обрыв на поверхности при встрече двух растущих радикалов в зависимости от конкретной системы, по-видимому, может осуществляться как за счет тепловой трансляционной диффузии макрорадикалов, так и за счет «реакционной диффузии», обусловленной перемещением конца макрорадикала в процессе реакции роста цепей. Этот вопрос также требует дальнейшего изучения.

В заключение отметим, что если изложенные выше особенности стадии инициирования характерны лишь для полимеризации под действием ионизирующих излучений, то основные особенности других элементарных реакций (роста, передачи и обрыва цепей) в равной степени характерны для радикальной полимеризации на поверхности и при других способах инициирования.

ЛИТЕРАТУРА

- Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. думка, 1982, вып. 9, с. 61.
- Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2631.
- Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108.
- Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 184.
- Брук М. А., Мунд С. Л., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 889.
- Брук М. А., Исаева Г. Г., Юницкая Е. Я., Павлов С. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1518.
- Брук М. А., Юницкая Е. Я., Изюмников А. Л., Величко Т. Т. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, с. 138.
- Брук М. А., Исаева Г. Г., Павлов С. А., Баранов А. О., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 26, № 2, с. 276.
- Павлов С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1979.
- Sutherland J., Allen A. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 9, p. 1040.
- Владимирова В. И., Жаброва Г. М., Каденаци Б. М., Кривенкова П. Г., Неймарк И. Е., Чертков В. М., Шейнфайн Р. Ю. Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 3, с. 629.
- Брук М. А., Юницкая Е. Я., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1283.
- Павлов С. А., Брук М. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 2, с. 387.
- Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 1, с. 67.

15. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Тальрозе В. Л. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 5, с. 1148.
16. Pavlov S. A., Bruk M. A., Isaeva G. G., Abkin A. D. Europ. Polymer J., 1983, v. 19, № 3, p. 273.

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

Поступила в редакцию
12.III.1984

FEATURES OF ELEMENTARY STAGES OF RADIATION-INDUCED
POLYMERIZATION ON THE SURFACE OF SOLIDS: RADICAL
POLYMERIZATION IN THE SYSTEMS WITH WEAK
ADSORPTIONAL BONDS

Bruk M. A., Pavlov S. A., Isaeva G. G., Yunitskaya Ye. Ya.

S u m m a r y

The regularities of radical radiation-induced polymerization of some vinyl monomers on the surface of silica and its modifications has been quantitatively studied. The values of rate constants and other kinetic parameters of polymerization in systems with the weak adsorptional bonds were evaluated.