

УДК 541(127+64)

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КВАДРАТИЧНОГО ОБРЫВА
КИНЕТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ,
АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Павлов С. А., Брук М. А.

На основе представлений теории диффузионно-контролируемых бимолекулярных реакций в адсорбционных слоях рассмотрена кинетика квадратичного обрыва кинетических цепей полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел. Установлено, что константа скорости квадратичного обрыва на радиационном участке кинетической кривой зависит от скорости инициирования, а на пострадиационном участке монотонно падает во времени. Развитые представления применены для анализа нестационарной кинетики полимеризации винил-ацетата, адсорбированного на поверхности метилированного аэросила.

Известно, что квадратичный (бимолекулярный) обрыв кинетических цепей при радикальной полимеризации в жидкой фазе является диффузионно-контролируемым процессом даже на начальной стадии реакции [1, 2]. Обрыв кинетических цепей при полимеризации адсорбированных на поверхности твердых тел мономеров также лимитируется диффузией и обычно характеризуется константами скорости, существенно более низкими (на 3–4 порядка и более), чем при полимеризации тех же мономеров в жидкости на начальной стадии реакции [3]. Этот эффект обусловлен уменьшением диффузионной подвижности растущих макрорадикалов за счет адсорбционного взаимодействия с поверхностью и соответственно уменьшением вероятности их встречи. Такое уменьшение скорости квадратичного обрыва на поверхности по сравнению с реакцией в жидкой фазе — одна из основных особенностей процесса полимеризации адсорбированных мономеров. Подавление квадратичного обрыва приводит к тому, что значительно больший вклад в кинетику начинают вносить процессы линейного обрыва. Отметим, что большая часть систем, в которых изучена полимеризация на поверхности, характеризуются первым или смешанным, лежащем между 0,5 и 1, порядком общей скорости полимеризации по скорости инициирования. Анализ кинетики полимеризации в таких системах был проведен нами ранее [4].

В данной статье рассматриваются процессы квадратичного обрыва цепей на поверхности, связанные с взаимодействием растущих макрорадикалов друг с другом (рекомбинация и диспропорционирование). Рассмотрение проводится на основе современных представлений теории диффузионной кинетики бимолекулярных реакций в адсорбционном слое [5–8]. Как будет показано ниже, в данном случае теория предсказывает ряд интересных закономерностей, не имеющих аналогий в кинетике реакций, протекающих в объеме.

В случае протекания процесса полимеризации на неограниченной плоской поверхности распределение концентрации радикалов вблизи данного растущего центра описывается уравнением [6]

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left[\mathbf{r} D_s \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right] - j(t) n(\mathbf{r}, t) + v_n, \quad (1)$$

где первый член в правой части представляет собой лапласиан $D \nabla^2 n$, записанный для двумерной реакционной зоны с круговой симметрией;

D_s — коэффициент поверхностной диффузии активных центров; v_a — скорость инициирования; $j(t)$ — поверхностный поток, отнесенный к одному активному центру,

$$j(t) = 2\pi D_s \left[r \frac{\partial n}{\partial r} \right]_{r=\rho}, \quad (2)$$

где ρ — радиус реакционного центра.

В стационарных условиях уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r D_s \frac{dn(r)}{dr} \right] - jn(r) + v_a = 0 \quad (3)$$

Это уравнение является уравнением Бесселя нулевого порядка для мнимого аргумента. Его решение при граничных условиях $n(r)=0$ при $r=\rho$, $n(r)=n_{ct}$ при $r \rightarrow \infty$ (n_{ct} — стационарная концентрация радикалов) известно из литературы [6]

$$n(r) = \frac{v_a}{j} [1 - K_0(r\sqrt{j/D_s})/K_0(\rho\sqrt{j/D_s})], \quad (4)$$

где K_0 — функция Бесселя нулевого порядка второго рода. Это решение позволяет получить приближенное выражение для n_{ct} [6]

$$n_{ct} \approx \left[\frac{v_a}{2\pi D_s} \ln \frac{1}{\rho} \left(\frac{D_s}{8\pi v_a} \right)^{1/4} \right]^{1/4} \quad (5)$$

Сравнивая это выражение с соответствующей формулой для полимеризации в объеме $n_{ct} = (v_a/k_o)^{1/4}$, где $k_o = 4\pi D\rho$, нетрудно видеть, по аналогии, что константа скорости квадратичного обрыва на поверхности

$$k_o \approx 2\pi D_s \left[\ln \frac{1}{\rho} \left(\frac{D_s}{8\pi v_a} \right)^{1/4} \right]^{-1} \quad (6)$$

Стационарное решение (4) уравнения (1), которое позволило определить не зависящие от времени n_{ct} и k_o , стало возможным в связи с присутствием в правой части уравнения (1) скорости инициирования v_a . В условиях, когда $v_a=0$, стационарный градиент концентрации в системе не устанавливается и зависимость потока через границу реакционного центра от времени подчиняется следующему закону [9]:

$$\begin{aligned} -j(t) &= 2\pi D_s \left[r \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right]_{r=\rho} = \frac{16D_s}{\pi} n_{ct} \int_0^\infty \exp(-y^2 D_s(t)) [J_0^2(\rho y) + \\ &+ Y_0^2(\rho y)]^{-1} \frac{dy}{y} = \frac{16}{\pi} D_s n_{ct} J_s(t), \end{aligned} \quad (7)$$

где J_0 и Y_0 — функции Бесселя нулевого порядка первого и второго рода от мнимого аргумента. Для сравнения приведем соответствующие выражения для реакции в объеме [10]

$$-j(t) = 4\pi D \left[r^2 \frac{\partial r(r, t)}{\partial r} \right]_{r=\rho} = 4\pi D \rho n_{ct} \left(1 + \frac{\rho}{\sqrt{4\pi D t}} \right) = 4\pi D \rho n_{ct} J_v(t) \quad (8)$$

Из этих формул видно, что в отличие от полимеризации в объеме, когда диффузионная константа скорости определяется формулой

$$k_d(t) = \frac{16}{\pi} D_s J_s(t) \quad (9)$$

В формулах (7)–(9) $J_s(t)$ — обозначение интеграла в выражении (7)

и $J_v(t)$ — обозначение множителя, зависящего от времени в выражении (8) соответственно. Зависимость функций $J_s(t)$ и $J_v(t)$ от безразмерного параметра Dt/ρ^2 приведена на рис. 1. Видно, что $J_v(t)$ достигает стационарного значения при $Dt/\rho^2 \approx 10 - 10^2$, что в реальном масштабе времени при характерном для макромолекул, находящихся в разбавленном растворе невязкого растворителя, коэффициенте диффузии $\sim 10^{-8} - 10^{-7}$ см²/с составляет $10^{-7} - 10^{-6}$ с. Функция $J_s(t)$ к этому времени про-

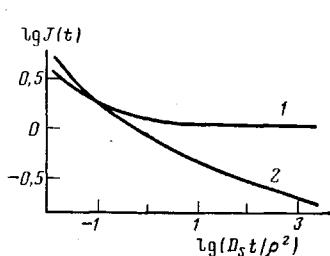


Рис. 1

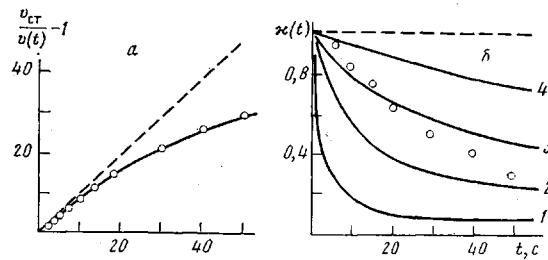


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости функций $J_v(t)$ (1) и $J_s(t)$ (2) от параметра Dt/ρ^2 в билогарифмических координатах

Рис. 2. Кинетическая кривая спада скорости в пострадиационный нестационарный период полимеризации винилацетата при 20° и мощности дозы 0,3 Гр/с в координатах реакции второго порядка (a) и расчетные кривые зависимости параметра $x(t)$ от времени для значений $D_s = 10^{-7}$ (1), 10^{-10} (2), 10^{-12} (3) и 10^{-14} см²/с (4) (б). Точки — экспериментальные данные, штриховые прямые соответствуют постоянству k_0 во времени

должает монотонно падать практически пропорционально $(\ln t)^{-1}$, согласно следующему приближенному выражению [5]:

$$J_s(t) \approx \frac{1}{2} \left[x^{-1} - \gamma x^{-2} - \left(-\frac{1}{6} \pi^2 - \gamma^2 \right) x^{-3} + \dots \right], \quad (10)$$

где $x = \ln(4D_s t / \rho^2) - 2\gamma$, γ — постоянная Эйлера.

Таким образом, квадратичный обрыв кинетических цепей при полимеризации на поверхности в условиях, когда на поверхности не происходит генерирования новых радикалов, должен протекать, согласно выражениям (9) и (10), с зависящей от времени константой скорости. На практике в таких условиях протекает процесс спада скорости полимеризации после прекращения инициирования (постэффект). Закон убыли концентрации свободных радикалов $n(t)$ во времени для объемной полимеризации в период постэффекта хорошо известен [2]

$$n_1(t) = n_{ct} / (1 + k_o n_{ct} t) \quad (11)$$

В случае пострадиационного периода полимеризации на поверхности, протекающего с зависящей от времени константой скорости квадратично-го обрыва $k_o(t)$, имеет место соотношение

$$n_2(t) = n_{ct} \left[1 + n_{ct} \int_0^t k_o(t) dt \right]^{-1} = n_{ct} \left[1 - \frac{16}{\pi} D_s n_{ct} \int_0^t J_s(t) dt \right]^{-1} \quad (12)$$

Используя приближенное выражение (9) для $J_s(t)$ и ограничиваясь первым членом этого разложения, получим

$$n(t) \approx n_{ct} \left[1 + \frac{4}{\pi} \rho^2 C n_{ct} \operatorname{Ei} \left(\ln \frac{D_s t}{\rho^2} \cdot \frac{4}{C} \right) \right]^{-1}, \quad (13)$$

где $C = \ln 2\gamma$, Ei — интегральная показательная функция. Таблицы значений функции Ei , необходимые для практического использования формулы (13), можно найти в любом справочнике по специальным функциям (см., например, [11]).

Рассмотренные представления были применены нами для обработки результатов изучения начальной и постстационарной нестационарной кинетики радиационно-ионизированной полимеризации винилацетата, адсорбированного на метилированном аэросиле. Ранее было показано, что эта система характеризуется квадратичным обрывом кинетических цепей [12]. Нестационарную кинетику изучали методом адиабатического подъема температуры аналогично работе [3]. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2, а. Кинетическая кривая на этом рисунке представлена в координатах реакции обрыва второго порядка $[v_{ct}/v(t) - 1]$ — время, где v_{ct} — скорость на стационарном участке кинетической кривой полимеризации; $v(t)$ — текущее значение скорости. Видно, что экспериментальные точки отклоняются от штриховой прямой, соответствующей случаю $k_o = \text{const}$. Расчеты показывают, что наблюдаемые отклонения вполне могут быть обусловлены указанной выше причиной, а именно протеканием процесса с зависящей от времени константой скорости квадратичного обрыва. Результаты расчетов приведены на рис. 2, б, на котором представлены значения параметра $\kappa(t)$, характеризующего степень отклонения наблюдаемой кинетики от случая $k_o = \text{const}$

$$\kappa(t) = n_1(t)/n_2(t),$$

где $n_1(t)$ определяется выражением (11), а $n_2(t)$ — выражением (13) с использованием величины $v_a = 10^8$ молекул/см²·с, экспериментально определенной в этой системе [12].

Далее следует коротко коснуться природы поверхностной подвижности активного центра, приводящей к квадратичному обрыву кинетических цепей. Исходя из общих соображений можно ожидать, что активный центр может мигрировать не только за счет тепловой подвижности полимерных цепей на поверхности, но и за счет присоединения к растущему макрорадикалу новых мономерных звеньев. Рассмотрим этот последний процесс несколько подробнее. Величина среднеквадратичного смещения $\langle r^2 \rangle$ при случайному блуждании на плоскости определяется следующим образом [5]:

$$\langle r^2 \rangle = 4D_s t = 2m\lambda^2, \quad (14)$$

где t — число шагов за время t ; λ — длина одного шага. В нашем случае за время, равное среднему времени жизни кинетической цепи τ , произойдет $m=v$ актов присоединения молекул мономера к растущему активному центру. Таким образом, коэффициент диффузии активного центра за счет реакции роста цепи («реакционный» коэффициент диффузии D_s^p) может быть определен в виде

$$D_s^p = v l^2 / (2\tau) = \frac{1}{2} \omega \lambda_{\text{эфф}}^2 = \frac{1}{2} k_p \sigma \lambda_{\text{эфф}}^2, \quad (15)$$

где v — длина кинетической цепи; ω — частота элементарного акта роста кинетической цепи; σ — концентрация адсорбированного мономера; k_p — константа скорости роста, $\lambda_{\text{эфф}}$ — эффективная длина мономерного звена, которая с учетом валентного угла составит

$$\lambda_{\text{эфф}} = \lambda' \sqrt{(1 + \cos \varphi) / (1 - \cos \varphi)},$$

здесь φ — угол, дополнительный к валентному до π . Соответствующее выражение для k_o в этом случае имеет вид

$$k_o^p = \pi \lambda^2 k_p \sigma \left[\ln \frac{1}{\rho} \left(\frac{k_p \sigma \lambda^2}{8 \pi v_a} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad (16)$$

Вводя в формулы (15) и (16) опытные значения $k_p = 7 \cdot 10^{-12}$ см²/с, $v_a = 10^8$ молекул/см²·с, $\omega = 1,3 \cdot 10^3$ с⁻¹, полученные для полимеризации винилацетата, адсорбированного на аэросиле [3, 12], а также принимая длину молекулы мономера (и соответственно длину элементарного скачка активного центра по поверхности) $\lambda_p' = 5 \cdot 10^{-8}$ см, получим следующую оценку порядка величин D_s^p и k_o^p : $D_s^p = 10^{-12}$ см²/с, $k_o^p = 3 \cdot 10^{-12}$ см²/мо-

лекул·с. Полученное значение k_o на ~2 порядка меньше, чем экспериментально найденное значение $k_o = 2 \cdot 10^{-10}$ см²/молекул·с, что, видимо, указывает на несущественную роль «реакционного» механизма диффузии в процессе квадратичного обрыва кинетических цепей при полимеризации в данной системе. Однако в общем случае можно представить себе такое соотношение скорости роста и диффузионной подвижности макрорадикалов, при котором обрыв будет происходить по реакционному механизму.

В заключение отметим, что результаты данной работы показывают наличие специфических закономерностей протекания квадратичного обрыва кинетических цепей радикальной полимеризации на поверхности твердых тел, которые не имеют аналогий при протекании реакции в объеме жидкой фазы: обрыв на поверхности протекает с зависящей от времени (точнее падающей во времени) константой скорости на пострадиационном участке кинетической кривой, а на радиационном участке константа скорости обрыва оказывается зависящей от скорости инициирования. При протекании реакции на поверхности неплоской геометрии, например на поверхности частиц сферической или цилиндрической формы, следует ожидать зависимости констант скорости обрыва от размеров частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- Норт А. В кн.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 162.
- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 299 с.
- Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. думка, 1981, вып. 9, с. 61.
- Павлов С. А., Брук М. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2425.
- Torney D. C., Mc'Connel H. M. Proc. Roy. Soc. (London), 1983, v. A387, № 1792, p. 147.
- Белый А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1970. 132 с.
- Врунов П. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1973. 125 с.
- Naqvi K. R. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 28, № 2, p. 280.
- Карслуу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.
- Noyes R. M. In: Progress in reaction kinetics. N. Y.: Pergamon Press, 1961, p. 128.
- Справочник по специальным функциям / Под ред. Абрамович М., Стриган И. М.: Наука, 1979, с. 63.
- Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 19, № 12, с. 2631.

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

Поступила в редакцию
24.XI.1983

FEATURES OF KINETICS OF SQUARE TERMINATION OF KINETIC CHAINS DURING POLYMERIZATION OF MONOMERS ADSORBED ON THE SOLID SURFACE

Pavlov S. A., Bruk M. A.

Summary

The kinetics of square termination of kinetic chains of polymerization of monomers adsorbed on the solid surface has been described from the viewpoint of the theory of diffusion-controlled bimolecular reactions in adsorptional layers. The rate constant of square termination on the radiation part of the kinetic curve was found to depend on the rate of initiation, while on the postradiation part to decrease monotonically with time. The proposed concepts were applied to analyse nonstationary kinetics of polymerization of vinyl acetate adsorbed on the surface of methylated aerosil.