

УДК 541(64+15)

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ  
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В СИСТЕМАХ  
С СИЛЬНОЙ АДСОРБИЦИОННОЙ СВЯЗЬЮ**

Павлов С. А., Брук М. А.

Изучены механизмы адсорбции и брутто-кинетика полимеризации некоторых виниловых мономеров, обладающих основным или кислым характером (2- и 4-винилпиридины, N-винилпирролидон, акриловая кислота), на аэросиле и модифицированных аэросилах, имеющих на поверхности кислые или основные адсорбционные центры (в системах с сильной адсорбционной связью). Установлено, что скорости полимеризации и ММ образующихся на поверхности полимеров существенно ниже, чем в системах со «слабой связью» в сопоставимых экспериментальных условиях. Установлена кинетическая природа наблюдаемых эффектов, которые объясняны падением констант скоростей роста цепей за счет усиления адсорбционной связи молекул мономеров с поверхностью твердого тела.

При изучении полимеризации адсорбированных мономеров одним из центральных является вопрос о влиянии на кинетику полимеризации природы адсорбционной связи мономеров и образующихся на поверхности полимеров. Ранее [1–5] были подробно изучены закономерности радиальной полимеризации в системах со слабой адсорбционной связью. Было установлено, что адсорбция в таких системах носит нелокализованный, подвижный характер и при температурах, близких к комнатной, является обратимой и неактивированной. Молекулы мономера в этих системах имеют высокие коэффициенты поверхностной диффузии, по порядку величины близкие к коэффициентам диффузии в невязкой жидкости ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с). Для этих систем была обнаружена связь между константами скорости роста и теплотой адсорбции мономеров [2, 4].

Особый интерес с этой точки зрения представляет изучение полимеризации в условиях, когда молекулы мономера связаны с поверхностью сильными связями – водородными или ионными. В таких системах, видимо, следует ожидать более сильных эффектов влияния особенностей адсорбции мономеров на кинетику полимеризации, чем в изученных ранее системах со слабой связью. В настоящей работе изучена адсорбция и полимеризация некоторых виниловых мономеров, имеющих основной или кислый характер, таких как 2-, 4-винилпиридины (2-ВП, 4-ВП), N-винилпирролидон (N-ВП), акриловая кислота (АК) на поверхности аэросила (АС) и модифицированных АС, содержащих на поверхности кислые или основные адсорбционные центры – карбоксилированный АС (КАС) и аминированный АС (АМАС).

В работе использовали АС марки А-175 с удельной поверхностью по азоту 190 м<sup>2</sup>/г. КАС и АМАС были получены обработкой АС соответственно  $\alpha$ -оксипропионовой кислотой и моноэтаноламином. Перед опытами по адсорбции и полимеризации КАС и АМАС прокаливали в вакууме при 250° в течение 2–3 ч. Условия подготовки АС описаны в работе [3]. Перед использованием АС прокаливали в вакууме при 200 (АС/200) или 400° (АС/400).

Мономеры очищали по общепринятым методикам (см., например, [6, 7]).

Полимеризацию инициировали  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$  на установке К-200 000 (НИФХИ им. Л. Я. Карпова). Кинетику полимеризации и адсорбцию мономеров изучали методами ИК-спектроскопии в специально сконструированной кварцевой кювете с оптическими окнами из флюорита и KPS-5. ИК-спектры снимали на спектрометрах UR-10 и «Perkin – Elmer-580». Электронные спектры в ближней УФ-области снимали:

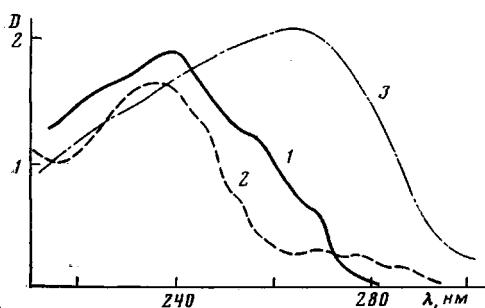


Рис. 1

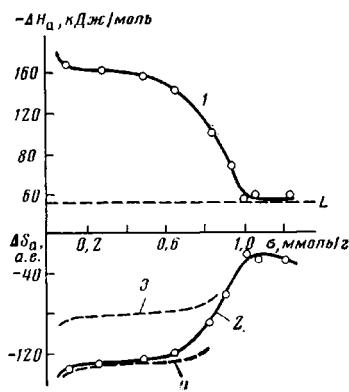


Рис. 3

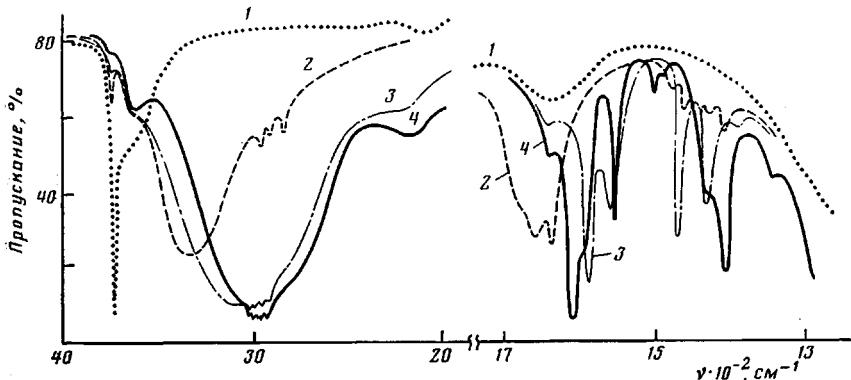


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры 4-ВП, адсорбированного на АС/400 (1) и находящегося в газовой фазе (2), а также 4-ВП, адсорбированного на КАС (3)

Рис. 2. ИК-спектры мономеров, адсорбированных на АС/400: 1 — спектр исходного образца АС/400; 2—4 — адсорбция N-ВП, 2-ВП, и 4-ВП при заполнении поверхности, близком к монослойному

Рис. 3. Калориметрические теплоты (1) и энтропии адсорбции (2) 4-ВП на АС/400 в зависимости от заполнения поверхности мономером. 3 — вычислено в предположении потери адсорбированной молекулой трех поступательных степеней свободы; 4 — потери трех поступательных и вращательных степеней свободы относительно трех главных осей инерции молекулы 4-ВП.  $L$  — теплота конденсации

«на просвет» в кювете с кварцевыми окнами на спектрометре «Shimadzu UV-365». Для ИК-спектроскопических измерений адсорбенты прессовали в таблетки при давлении 30 МПа, содержание вещества 10–15 мг/см<sup>2</sup>; для УФ-измерений таблетки прессовали при давлении 75 МПа (2–3 мг/см<sup>2</sup>).

Выход полиакриловой кислоты (ПАК) определяли путем выделения полимера при селективном растворении материала подложки в растворе НF. Кинетику полимеризации 2- и 4-ВП, N-ВП изучали спектроскопически без выделения полимеров с поверхности подложки. Выделение полимеров 2- и 4-ВП для определения ММ проводили путем экстракции в течение 18 ч пиридином в аппарате Сокслета с последующей отгонкой растворителя в вакууме или осаждением полимера ацетоном. ММ поли-2- и поли-4-ВП определяли по характеристической вязкости их растворов в метаноле при 30° [8].

Теплоты адсорбции 4-ВП на аэросиле измеряли на дифференциальном микрокалориметре ДАК-1,1.

**Адсорбция мономеров.** Для изученных систем характерно образование на поверхности твердого тела прочных адсорбционных комплексов, в которых молекулы мономеров связаны с адсорбционными центрами ионными или сильными Н-связями.

Изучение ИК- и УФ-спектров 2- и 4-ВП, адсорбированных на поверхности АС, показало (рис. 1, 2), что адсорбция происходит главным образом в молекулярной форме за счет достаточно сильного взаимодействия  $p$ -электронов, локализованных на атоме азота пиридинового кольца, с про-

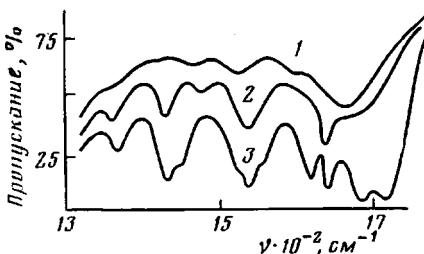


Рис. 4

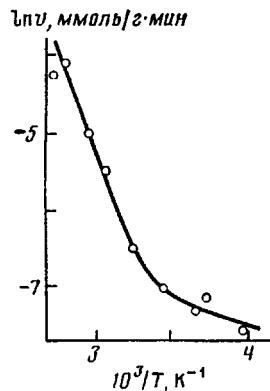


Рис. 5

Рис. 4. ИК-спектры АК, адсорбированной на АМАС: 1 – исходный образец, АМАС; 2 – спектр АК после удаления физически адсорбированной формы при 20°; 3 – спектр АК до удаления слабо связанной формы, давление паров в газовой фазе 70 Па, температура таблетки 33°

Рис. 5. Температурная зависимость скорости полимеризации 4-ВП на АС/400. Мощность дозы 30 рад/с, заполнение 0,8 ммоль/г

тоном поверхностной НО-группы. Подробный анализ нормальных колебаний пиридинового цикла, наблюдавшихся в области 1400–1600 см<sup>-1</sup>, а также сдвигов максимумов полос переходов π→π\* и n→π\* в УФ-спектрах (рис. 1) позволил установить, что при степенях заполнения поверхности до монослоя молекулы 4-ВП ориентированы плоскостью кольца перпендикулярно к поверхности твердого тела.

Калориметрические теплоты и энтропии адсорбции 4-ВП на АС/400 приведены на рис. 3. Следует отметить существенно более высокие значения теплот адсорбции 4-ВП на АС, чем в ранее изученных системах со слабой связью, для которых характерны теплоты 40–80 кДж/моль [3, 4]. По экспериментальным изотермам была определена эффективная емкость монослоя по БЭТ для 4-ВП на АС-400, составившая 0,8 ммоль/г.

По данным ИК-спектроскопии, адсорбция 4-ВП на КАС происходит главным образом в молекулярной форме. Однако УФ-спектр адсорбированного на КАС 4-ВП (рис. 1, кривая 5) напоминает спектр 4-ВП в подкисленном водном растворе, что подтверждает существенно более сильное взаимодействие 4-ВП с поверхностью КАС, чем гидроксилированного АС. Эффективное образование катиона винилпиридиния в этой системе происходит при напуске на образец паров воды (табл. 1).

Таблица 1

Отнесение частот полос поглощения в области 1400–1700 см<sup>-1</sup> 2- и 4-винилпиридинов и их полимеров в некоторых исследованных системах

Система	Волновые числа *, см <sup>-1</sup>					
	v <sub>8a</sub>	v <sub>86</sub>	v <sub>19a</sub>	v <sub>196</sub>	v(C=C)	δ(CH <sub>2</sub> )
4-ВП – АС/400	1597 1607 **	1550 1501 **	1492 1480	1415 1435	1635 1640	–
2-ВП – АС/400	1600	1570	1480	1435	1640	–
4-ВП – КАС – H <sub>2</sub> O	1610	1600	1490	1480	1635	–
	1640 ***		1540 ***			
Поли-4-ВП – АС/400	1597 1606 **	1560 1501	1490	1415	–	1450
Поли-2-ВП – АС/400	1600	1572	1480	1437	–	1450
Поли-4-ВП – МАС ****	1596	1558	1490	1415	–	1450

\* Обозначения нормальных колебаний замещенного шестичленного цикла приведено в соответствии с обозначениями, принятыми в работе [9].

\*\* Волновые числа, относящиеся к колебаниям, взаимодействующим с поверхностными ОН-группами.

\*\*\* Волновые числа, относящиеся к катиону винилпиридиния.

\*\*\*\* МАС – метилированный аэросил.

Изучение ИК-спектров и изотерм адсорбции АК, адсорбированной на АМАС (рис. 4, а, б), показало, что АК находится на поверхности в двух формах: в виде акрилат-аниона и в молекулярной форме. Адсорбция в виде ионизированной формы происходит при малых заполнениях поверхности (менее 0,5 ммоль/г). В этой области заполнений в ИК-спектре адсорбированной АК присутствуют полосы 1535 и 1440 см<sup>-1</sup>, характерные для ионизированной формы АК, которые относятся к валентным колебаниям  $\nu_{\alpha}$  и  $\nu_{\beta}$  группы COO<sup>-</sup>. При увеличении заполнения более 0,5 ммоль/г, когда NH<sub>2</sub>-группы, способные к образованию ионной связи, заняты, на поверхности появляется электрически нейтральная форма АК с характерным карбонильным поглощением при 1690–1720 см<sup>-1</sup>. Изотермы адсорбции также показывают, что адсорбция при заполнениях менее 0,5 ммоль/г необратима и носит активированный характер.

Изучение адсорбции N-ВП на АС показало, что, несмотря на относительно небольшое смещение частоты колебаний свободных гидроксилов  $\Delta\nu_{\text{ок}}$  (~300 см<sup>-1</sup> (спектр на рис. 2)), эту систему также следует отнести к системам с сильной связью [4]. Природа возникновения сильной связи в данном случае окончательно не ясна, однако можно предположить, что адсорбция сопровождается образованием двухцентровых комплексов, в которых с поверхностными HO-группами взаимодействует как карбонил, так и атом азота лактамного цикла [4].

**Полимеризация.** Изучение концентрационной зависимости скорости полимеризации АК на АМАС показало, что в области заполнений менее 0,5 ммоль/г, где происходит хемосорбция, полимеризация практически не протекает. Однако при увеличении степени заполнения поверхности мономером сверх хемосорбированного слоя, когда в системе появляется физически адсорбированный мономер, полимеризация протекает с весьма высокой скоростью. С очень низкой скоростью протекает полимеризация в системе 4-ВП – КАС, где молекулы 4-ВП, обладающие основным характером, достаточно сильно взаимодействуют с кислыми поверхностными карбоксилами. По данным УФ-спектроскопии, облучение дозой до 0,2 Мрад практически не приводит к убыли мономера в этой системе.

При изучении полимеризации винилпиридинов на поверхности аэrosила было обнаружено, что традиционные методы изучения кинетики, основанные на селективном растворении двукиси кремния в растворе HF с последующим выделением полимера, в данном случае непригодны по той причине, что поливинилпиридины растворимы в кислых средах. Поэтому в настоящей работе степень конверсии мономера при полимеризации определяли методами ИК-спектроскопии без выделения полимера с поверхности. Убыль мономера наблюдали по убыли оптической плотности полосы 1550 см<sup>-1</sup>, накопление полимера по возрастанию плотности полосы 1450 см<sup>-1</sup>, относящейся к колебаниям  $\delta_{\text{Sn}}$  в поливинилпиридинах (табл. 1).

Изучение кинетики полимеризации в системе 4-ВП – АС/400 показало, что 4-ВП полимеризуется на поверхности АС со скоростью, в 5–10 раз меньшей, чем, например, MMA и винилацетат (ВА) в типичных системах со слабой связью в сравнимых экспериментальных условиях [3]. Существенно более низкими оказываются также и ММ полимеров 2-ВП и 4-ВП, выделенных с поверхности АС экстракцией пиридином. Интересно отметить, что обработка водой практически не приводит к экстракции этих полимеров с поверхности, этанол экстрагирует лишь 10% поли-4-ВП, обработка пиридином приводит к экстракции 60% поли-2-ВП и 40% поли-4-ВП. Это обстоятельство подтверждает вывод, сделанный ранее о том [10], что эффективность десорбции полимера с поверхности в раствор определяется не только термодинамическим качеством растворителя по отношению к данному полимеру, но также и его вытесняющей способностью по отношению к системе полимер – подложка (т. е. молекулы растворителя должны сильнее взаимодействовать с поверхностными адсорбционными центрами, чем звенья полимерной цепи). Средневязкостные ММ выделенных таким образом полимеров, синтезированных на поверхности АС/400 при 20° и мощности дозы 30 рад/с, имеют величину  $\sim 5 \cdot 10^3$ ,

что значительно меньше, чем при радикальной полимеризации винилпиридинов в массе в сравнимых условиях ( $\sim 10^3$ ).

Результаты изучения температурной зависимости общей скорости полимеризации 4-ВП на АС/400 приведены на рис. 5. Эта зависимость имеет сложный характер; наклон кривой в интервале температур 30–90° соответствует энергии активации  $E=46,3$  кДж/моль, а при температурах ниже 20°  $E=7,4$  кДж/моль. Столь сильное уменьшение  $E$  с понижением температуры, видимо, связано с изменением механизма полимеризации от радикального при высоких температурах к ионному при пониженных. Ослабление ингибирующего действия кислорода с понижением температуры ниже 20° подтверждает это предположение. Полимеризация адсорбированных мономеров по ионному механизму представляет самостоятельный интерес и требует дополнительного изучения. В настоящей работе мы рассматриваем лишь радикальную полимеризацию.

Вычисления по уравнениям, приведенным ранее в работе [5], с учетом экспериментально определенных коэффициентов диффузии, позволили установить, что реакция роста цепей в системе 4-ВП – АС/400 лежит в кинетической области и, следовательно, наблюдаемые низкие скорости полимеризации и высокие значения  $E$  не связаны с диффузионными эффектами.

Рассмотрим далее возможные причины наблюдаемых явлений. Отметим, что полученное значение  $E$  для полимеризации 4-ВП на АС/400 (46 кДж/моль) заметно превышает значения  $E$ , полученные нами для систем со слабой связью (табл. 2). Из табл. 2 видно также, что с возрастанием теплот  $-\Delta H_a$  адсорбции мономеров  $E$  имеет тенденцию возрастать. Возрастание общей энергии активации в случае полимеризации ВА и ММА обусловлено главным образом возрастанием энергии активации роста  $E_p$  кинетических цепей [2, 4]. Можно предположить, что и в случае полимеризации 4-ВП возрастание  $E$  обусловлено увеличением  $E_p$ , и это возрастание является причиной падения скоростей полимеризации, а также ММ образующихся полимеров. Если допустить, что в случае полимеризации 4-ВП реализуется линейный обрыв кинетических цепей и энергия активации реакции обрыва  $E_o$  не слишком отличается от соответствующих значений для полимеризации ВА и ММА на АС, т. е. составляет  $\sim 10$  кДж/моль, то для  $E_p$  4-ВП на АС получим значение 56 кДж/моль. Это существенно выше, чем  $E_p$ , характерное для радикальной полимеризации 4-ВП, 2-ВП и 2-метил-5-винилпиридина в массе или растворе [11, 12].

Методами ИК-спектроскопии были изучены конформационные особенности синтезированных на поверхности полимеров 2- и 4-ВП. ИК-спектры в области валентных колебаний поверхностных НО-групп 2500–4000 см<sup>-1</sup> показали, что по мере протекания полимеризации 4-ВП происходит частичное освобождение поверхностных гидроксилов, ранее возмущенных водородной связью с адсорбированными молекулами мономера. При этом на каждые две молекулы мономера, вступившие в реакцию, освобождается

Таблица 2

Энергии активации элементарных реакций радиационной полимеризации мономеров, адсорбированных на аэросиле АС/400

Мономер	Заполнение, ммоль/г	Энергия активации *, кДж/моль			$-\Delta H_a$ , кДж/моль
		$E$	$E_o$	$E_p$	
ВА	0,25	8	14	22	74
	0,7	4	11	19	53
ММА	0,25	28	9,4	37	86
	0,65	21	9,4	31	49
4-ВП	0,8	46	—	—	140

\*  $E$  — общая энергия активации полимеризации;  $E_o$  и  $E_p$  — энергии активации обрыва и роста цепей.

ся примерно одна НО-группа и, таким образом, можно полагать, что лишь ~50% мономерных единиц в полимерной цепи связано с поверхностью твердого тела сильной связью. Аналогичная картина наблюдается и при полимеризации 2-ВП на АС.

Таким образом, при полимеризации в этих системах энергия адсорбционного взаимодействия в расчете на одно мономерное звено существенно понижается. Наблюдаемое при адсорбции 4-ВП  $\Delta v_{\text{ов}} = 840 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2) соответствует энергии Н-связи ~34 кДж/моль [13]. При вхождении в полимерную цепь двух молекул мономера разрушается одна такая связь, что соответствует поглощению тепла ~17 кДж/моль. Можно полагать, что это должно приводить, в частности, к соответствующему понижению эффективной теплоты полимеризации в этих системах по сравнению с полимеризацией в жидкой фазе.

Имеющиеся данные позволяют также предположить, что при полимеризации винилпиридинов на поверхности АС существенно иной оказывается и энтропия полимеризации  $\Delta S_n$ . Оценка энтропии адсорбированного 4-ВП по полученным нами изотермам и калориметрическим теплотам адсорбции показала, что она низка и соответствует энтропии локализованной адсорбции, сопровождающейся потерей молекулой трех поступательных и вращательных степеней свободы относительно главных осей инерции (рис. 3, б). В соответствии с этим обстоятельством, а также с учетом рассмотренного выше ослабления адсорбционного взаимодействия мономерного звена в макромолекуле можно полагать, что процесс полимеризации винилпиридинов на АС сопровождается весьма незначительным уменьшением  $\Delta S_n$  (возможно даже, что  $\Delta S_n$  близка к 0). Учитывая корреляцию значений  $\Delta S_n$  и энтропии активации полимеризации  $\Delta S^*$  можно считать, что в рассматриваемых системах предэкспонента константы скорости роста  $A_p$  существенно выше, чем при полимеризации в типичных системах со слабой связью или при радикальной полимеризации винилпиридинов в жидкой фазе. Следовательно, низкая скорость полимеризации в рассматриваемых системах реализуется вопреки высоким значениям  $A_p$  и обусловлена, видимо, высоким значением  $E_p$ .

Таким образом, увеличение энергии связи адсорбированных мономеров с поверхностью достаточно сложным образом влияет на константу скорости реакции роста  $k_p$ . С одной стороны, оно приводит к значительному увеличению высоты потенциального барьера, преодолеваемого реагирующими молекулами и соответственно возрастанию  $E_p$ , с другой — приводит к понижению энтропии адсорбированного мономера и к уменьшению падения энтропии в ходе полимеризации, что увеличивает предэкспоненту  $A_p$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. думка, 1981, № 9, с. 61.
2. Павлов С. А., Брук М. А., Исаева Г. Г., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 1, с. 159.
3. Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 2631.
4. Павлов С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1981. 163 с.
5. Павлов С. А., Брук М. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 2, с. 387.
6. Браун Д., Шердрон В., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976. 256 с.
7. Фриш Г. В кн.: Полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 108.
8. Hirai Y., Yanagida T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, № 8, p. 2421.
9. Физические методы в химии гетероциклических соединений/Под ред. Катрицкого А. Р. М.-Л.: Химия, 1966, с. 470.
10. Брук М. А., Мунд С. Л., Аксман И. Б., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1692.
11. Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Жовнировская А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 1, с. 7.
12. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 126.
13. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972, с. 173.

**RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF MONOMERS  
ON THE SOLID SURFACE IN SYSTEMS WITH STRONG  
ADSORPTIONAL BOND**

**Pavlov S. A., Bruk M. A.**

**S u m m a r y**

The mechanism of adsorption and brutto-kinetics of polymerization of some vinyl monomers of the basic or acidic type (2- and 4-vinylpyridines, N-vinylpyrrolidone, acrylic acid) on aerosil and modified aerosils having acidic or basic adsorptional centres on a surface (in systems with strong adsorptional bond) have been studied. The rates of polymerization and MM of polymers being formed on a surface are shown to be essentially lower than in systems with the «weak bond» in comparable experimental conditions. The kinetic nature of observed effects has been proved, these effects are explained by decrease of rate constants of chain propagation as a result of strengthening of the adsorptional bond of monomers molecules with the solid surface.