

УДК 541(15+64)

## О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ПАРОФАЗНОМ КАПСУЛИРОВАНИИ КРУПНОДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Брук М. А., Кирников С. В.

Предложен и обоснован адсорбционно-парофазный механизм формирования полимерных покрытий на крупнодисперсных твердых телах при их облучении в атмосфере паров мономеров, в частности ММА. Основу покрытия составляют формирующиеся в паровой фазе и захватываемые поверхностью капсулируемых частиц микронные глобулы полимера, которые при последующем росте на поверхности за счет прививочной полимеризации сорбированного ими мономера образуют сплошное покрытие с низкой диффузионной проницаемостью. Сформулированы основные особенности метода радиационного парофазного капсулирования крупнодисперсных твердых тел.

В публикации [1] был описан новый метод радиационного парофазного капсулирования (РПК) дисперсных твердых тел, суть которого состоит в том, что капсулируемый объект перемешивают в атмосфере паров мономера при одновременном воздействии ионизирующего излучения. При использовании ряда мономеров на поверхности твердых частиц формируется полимерное покрытие, которое на определенных стадиях процесса приобретает высокую сплошность и высокую эффективность капсулирования. Метод РПК был применен, в частности, для капсулирования минеральных удобрений [2]. Проведенное ранее исследование [1] касалось главным образом капсулирования гранул карбамида размером 1–3 мм при полимеризации ММА. В работе [1] приведены некоторые результаты по кинетике формирования полимерных покрытий и свойствам полученных образцов, а также описана методика экспериментов. Было показано, что оптимальные условия капсулирования реализуются при 50° и давлении паров ММА 15,3 кПа, что соответствует относительному давлению  $p_{отн} = 0,85$ .

В работе [1] предполагали, что защитное полимерное покрытие формируется за счет полимеризации ММА, адсорбированного непосредственно на поверхности капсулируемого образца и уже образованного слоя полимера. Однако экспериментальные результаты, полученные при последующем исследовании, не укладывались в представления о «чисто адсорбционном» механизме формирования покрытий. Не вполне ясными были, в частности, причины возникновения необычной глобулярной структуры образующегося покрытия из ПММА (рис. 1, а). Пленки из ПММА на карбамиде, полученные путем полимеризации ММА из паровой фазы под действием нанесенных на поверхность карбамида вещественных инициаторов радикального типа, не имеют глобулярной структуры (рис. 1, б), а их капсулирующие свойства невысоки. При содержании покрытия в образцах до 50 вес.% время полурастворения образцов не превышало получаса.

Изучение радиационной полимеризации мономеров (в том числе и ММА), адсорбированных на модельных подложках (аэросилы), показало, что по мере образования на их поверхности полимера удельная поверхность  $S_{уд}$  образцов не возрастает [3], а образующиеся при этом макромолекулы ПММА имеют преимущественно развернутые конформации [4]. В свете этих результатов в рамках «чисто адсорбционного» ме-

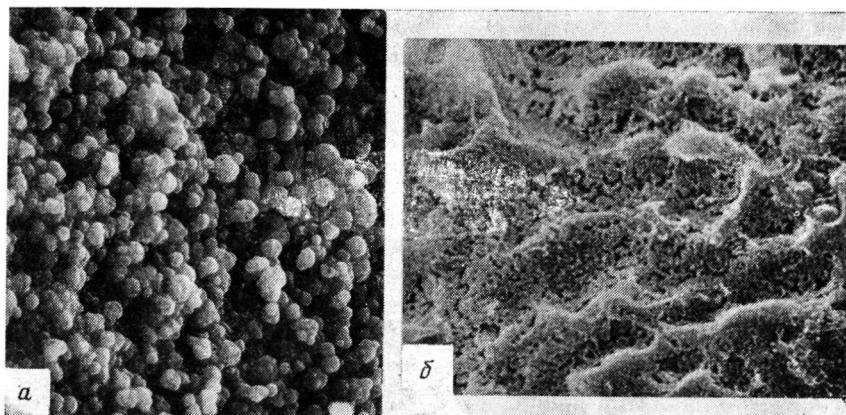


Рис. 1. Микрофотографии поверхности карбамида, капсулированного ПММА при  $p/p_s=0.8$  методами РПК (а) и парофазной полимеризации, инициированной перекисью бензоила. а:  $I=1$  Мрад/ч,  $Q=4\%$ ,  $\tau_{0,5}=24$  ч; б:  $Q=3\%$ ,  $\tau_{0,5}=7$  мин.  $\times 3000$

ханизма РПК оказывались непонятными ни резкое увеличение  $S_{\text{зд}}$  образцов на ранних стадиях капсулирования, ни четко выраженная глобулярная структура покрытий из ПММА (рис. 1, а). Было установлено, кроме того, что скорость роста полимерного покрытия из ПММА заметно возрастает при уменьшении навески карбамида в реакционных ампулах данного размера или при увеличении диаметра цилиндрической ампулы с горизонтальной осью (см. рис. 1 в работе [1]) при одной и той же навеске. Иначе говоря, скорость роста полимерного покрытия увеличивается при возрастании параметра  $\beta=V/m$ , где  $V$  — объем ампул,  $m$  — навеска карбамида (рис. 2). Следует подчеркнуть, что эти результаты получены в условиях практически полного отсутствия внешнедиффузионного торможения в транспорте паров мономера в слое гранул карбамида.

Совокупность приведенных выше (и ряд других) результатов удалось объяснить, введя представления о важной роли парофазной составляющей полимеризации и в кинетике образования полимерного покрытия и в формировании его структуры. Согласно этим представлениям (адсорбционно-парофазный механизм), полимеризация протекает одновременно и в слое мономера, адсорбированного на поверхности капсулируемого образца, и в паровой фазе. Макромолекулы, образующиеся в паровой фазе, видимо, уже на ранних стадиях роста сворачиваются в глобулы. Плотные сферические глобулы, соответствующие индивидуальным макромолекулам с  $M^1 \approx 10^6$ , должны иметь диаметр  $\sim 50$  Å. По ходу процесса эти первичные глобулы агрегируют друг с другом<sup>2</sup>, седиментируют и захватываются поверхностью капсулируемых твердых частиц в виде вторичных глобул микронных размеров. Рост глобул продолжается и после захвата поверхностью частиц за счет прививочной полимеризации сорбированного ими мономера, что на определенной стадии процесса приводит к уплотнению межглобулярных границ и образованию сплошного полимерного слоя с низкой диффузионной проницаемостью.

В соответствии с указанной моделью необходимым условием формирования сплошного покрытия является образование на поверхности капсулируемого объекта по крайней мере одного-двух монослоев вторичных глобул ПММА. При наблюдающемся в эксперименте размере этих глобул 1–2 мкм эта стадия соответствует образованию на гранулах карбамида полимерного слоя, вес которого составляет  $\approx 1\%$  от веса карбамида. Важно подчеркнуть, что, согласно имеющимся экспериментальным данным, при образовании на карбамиде  $\sim 1\%$  ПММА резко увеличивается сплошность покрытий, а на кинетических кривых растворения капсулированных образцов в воде появляются индукционные периоды, что сви-

<sup>1</sup> Реальные значения, наблюдаемые в эксперименте.

<sup>2</sup> Оценки показывают, что увеличение размера глобул в газовой фазе за счет прививочной полимеризации несущественно по сравнению с агрегированием.

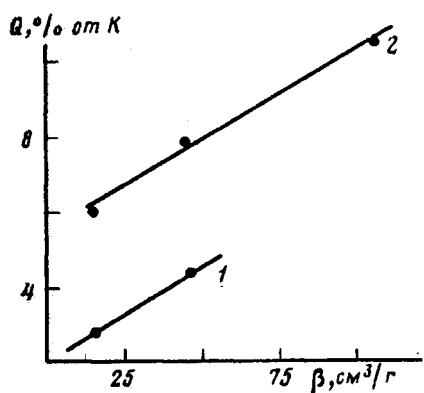


Рис. 2

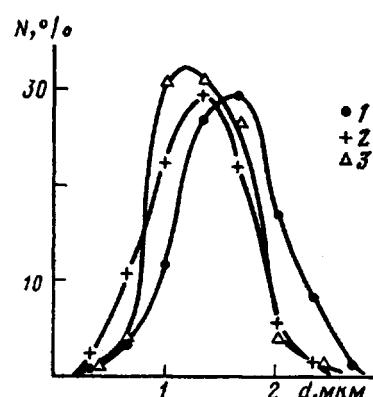


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость количества ПММА  $Q$ , образовавшегося на карбамиде за время облучения 2,5 (1) и 5 ч (2), от соотношения  $\beta$  объема реакционной ампулы и навески капсулируемого образца. К – карбамид

Рис. 3. Распределение по размерам глобул ПММА, полученных при газофазной полимеризации MMA (по результатам электронной микроскопии). Условия полимеризации: 50°, конверсия 15–30%, дозы облучения 0,5–3 Мрад, начальное давление паров MMA, кПа: 4,65 (1), 6,65 (2) и 13,3 (3)

детельствует о 100%-ной сплошности покрытий (см. рис. 3, б и 4 в работе [1]).

Представления об адсорбционно-парофазном механизме были также подтверждены модельными опытами по полимеризации паров MMA в отсутствие капсулируемого объекта. Опыты проводили в неподвижных стеклянных ампулах при различных давлениях паров (4–80 кПа) и температурах (50–130°) в условиях, аналогичных опытам по капсулированию. Было установлено, что в процессе  $\gamma$ -облучения дно ампул постепенно покрывается сферическими глобулами ПММА с характеристическим размером 1–2 мкм, причем на боковых стенках и в верхней части ампул глобулы практически отсутствуют. Эти результаты свидетельствуют о том, что глобулы ПММА зарождаются в паровой фазе и седimentируют на дно ампул. В сравнимых условиях скорость газофазной полимеризации оказывается близкой к скорости формирования полимерного покрытия в процессе РПК. Интересно, что скорость газофазной полимеризации при постоянном давлении падает с повышением температуры. При давлении 13,3 кПа в изученном интервале температур и мощности дозы  $I=1$  Мрад/ч эффективная энергия активации полимеризации составляет  $\sim -25$  кДж/моль.

В рамках адсорбционно-парофазной модели получает свое объяснение основная часть имеющихся в настоящее время экспериментальных данных по РПК крупнодисперсных частиц. Упоминавшееся выше резкое нарастание удельной поверхности образцов карбамида на ранних стадиях полимеризации обусловлено захватом поверхностью карбамида глобул ПММА. Интересно отметить, однако, что значения  $S_{уд}$  образцов карбамида<sup>3</sup>, содержащих 0,5–1% ПММА ( $\approx 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $S_{уд}$  исходного карбамида  $0,012 \text{ м}^2/\text{г}$ ), значительно превышают те, которые соответствуют геометрической поверхности наблюдаемых на электронных микрофотографиях капсулированного карбамида глобул ПММА. С другой стороны, реальные значения  $S_{уд}$  существенно меньше тех, которые должны были бы наблюдаться, если бы в роли структурных единиц при измерении удельной поверхности выступали первичные глобулы, соответствующие индивидуальным макромолекулам ПММА. Таким образом, в момент захвата поверхностью капсулируемого объекта микронные глобулы ПММА, по-видимому, представляют собой пористые образования, состоящие из зарос-

<sup>3</sup> Удельные поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции криптона.

ших полимером агрегатов первичных макромолекулярных глобул. В процессе последующей прививочной полимеризации уплотняется как внутренняя структура каждой вторичной глобулы, так и структура всего слоя глобул.

Скорость седиментации частиц  $v_s$  можно оценить по формуле [5]

$$v_s = \frac{2}{9} R^2 g \frac{(\gamma - \gamma_c)}{\eta},$$

где  $R$  — радиус частицы,  $\gamma$  и  $\gamma_c$  — плотности частиц и среды,  $\eta$  — вязкость среды,  $g$  — ускорение силы тяжести. Оценки показывают, что скорость седиментации глобул ПММА размером 1 мкм составляет приблизительно  $5 \cdot 10^{-3}$  см/с, а характеристическое время их оседания  $\tau_s$  и захвата частицами капсулируемого вещества в ампулах кинетического аппарата диаметром 3 см составляет  $\sim 5$  мин. При уменьшении размера глобул  $\tau_s$  быстро возрастает. Для глобул размером 0,1 мкм оно существенно превышает время эксперимента. Первичные глобулы практически не седimentируют и активно участвуют в процессах коагуляции. В соответствии с этим размер глобул, формирующих покрытие, должен определяться процессом их седиментации и слабо зависеть от условий полимеризации. Действительно, из рис. 3 видно, что при изменении давления паров ММА от 4,65 до 13,30 кПа, когда скорость парофазной полимеризации изменяется более чем на порядок, распределение по размерам глобул ПММА, оседающих на дно ампул, существенно не меняется. При этом следует учесть, что в условиях наших опытов  $\gamma_c \leq \gamma$  (т. е.  $\gamma - \gamma_c \approx \gamma$ ) и что вязкость газов (идеальных) не зависит от давления.

Из изложенного выше следует, что формирование полимерного покрытия при РПК крупнодисперсных частиц — достаточно сложный процесс, в котором важную роль играет целый ряд факторов. Помимо факторов, рассмотренных выше, существенным является сшивание покрытия, о котором упомянуто в работе [1]. При этом нужно учесть, что ПММА в процессе облучения деструктирует [6] и что его сшивание обусловлено присутствием мономера и полимеризацией. Определенную (и не вполне выявленную к настоящему времени) роль играет заряд элементов структуры покрытия. Важным фактором является, естественно, температура стеклования образующегося полимера. Формирование достаточно прочного сплошного покрытия с низкой диффузионной проницаемостью обусловлено оптимальным сочетанием рассмотренных факторов. Этим, вероятно, и объясняется тот факт, что для РПК крупнодисперсных объектов пригоден довольно узкий круг мономеров; из изученных нами к настоящему времени мономеров эффективны ММА, некоторые акрилаты и их смеси.

Из рассмотренного механизма следует еще одно ограничение метода РПК: когда процесс проводится так, что определяющую роль играют формирующиеся в паровой фазе полимерные глобулы, то эффективно капсулировать можно лишь сравнительно крупные частицы, размер которых  $R$  много больше размера глобул ( $R \geq 100$  мкм). Следует учитывать соотношение объема паровой фазы в реакторе и суммарной поверхности капсулируемого образца. Когда это соотношение мало, скорость формирования покрытий низка. В лабораторных опытах по капсулированию карбамида это соотношение составляло  $0,1-0,2$  см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>.

Указанные ограничения метода в значительной степени снимаются, если РПК проводить так, что формирование покрытий обусловлено полимеризацией в слое мономера, адсорбированного непосредственно на поверхности капсулируемого объекта. Возможности капсулирования по такому «чисто адсорбционному» механизму будут рассмотрены нами в специальном сообщении.

Особенности механизма РПК крупнодисперсных частиц обусловливают и ряд важных достоинств метода, например его универсальность. Этим методом можно, в частности, успешно капсулировать крупнодисперсные объекты, на которых радиационная полимеризация не протекает вовсе, например металлы и другие проводники или окислы с малой шириной

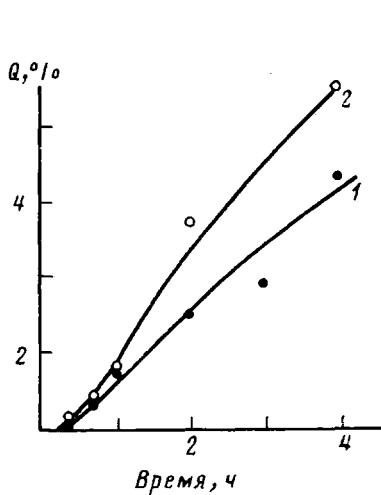


Рис. 4

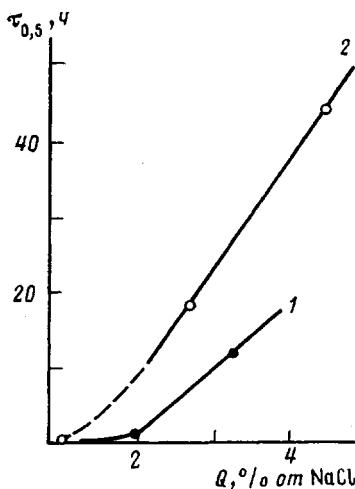


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ММА на NaCl при 50° и 14,63 кПа ( $p/p_{\infty}=0,8$ );  $I=1$  (1) и 2 Мрад/ч (2);  $\beta=32$  (1) и 16 см<sup>3</sup>/г (2)

Рис. 5. Капсулирующие свойства покрытий из ПММА на NaCl, полученных методом РПК. Растворение в воде при 22°. Обозначения кривых, как на рис. 4

запрещенной зоны [7]. В соответствии с этим метод универсален и может быть применен для капсулирования широкого круга объектов. Этот метод был использован нами для эффективного капсулирования гранул карбамоfosки, карбамида, полифосфата аммония, свинца, сплава Вуда, кристаллов хлорида натрия и других. На рис. 4 и 5 приведены данные, характеризующие скорость и эффективность РПК крупнокристаллического хлорида натрия (размер кристаллов 3–4 мм).

Проведенное исследование позволяет сформулировать основные особенности метода РПК крупнодисперсных твердых тел: универсальность (в указанном выше смысле); практический отсутствие агломерации капсулируемых частиц (при их размерах более 100 мкм); принципиальную одностадийность; отсутствие растворителей и стадии сушки; возможность реализации малоотходной и, возможно, безотходной технологии. Совокупность этих признаков существенно отличает метод РПК от большинства других методов капсулирования [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Брук М. А., Чуйко К. К., Абкин А. Д., Кирников С. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 627.
- Абкин А. Д., Брук М. А., Чуйко К. К., Якушин Ф. С., Мамин Е. Б., Черняк И. В., Исаева Г. Г., Мунд С. Л., Кузнецова Л. И., Капицыналь Ю. М., Грызлов В. П. А. с. 543250 СССР // Б. И. 1980. № 10. С. 237.
- Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2631.
- Павлов С. А. Дис.... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 163 с.
- Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М., 1955. С. 351.
- Чарльзи А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. С. 522.
- Павлов С. А., Брук М. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1126.
- Соловьев В. Д. Микрокапсулирование. М., 1980. С. 216.

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

Поступила в редакцию  
21.VII.1986

**ON MECHANISM OF FORMATION OF POLYMER COATINGS  
IN RADIATION-INDUCED VAPOR-PHASE CAPSULATION  
OF LARGE-DISPERSED SOLIDS**

**Bruk M. A., Kirpikov S. V.**

**S u m m a r y**

The adsorptional vapor-phase mechanism of formation of polymer coatings on large-dispersed solids under irradiation in medium of monomers vapors (in particular MMA) is proposed and based. The basis of the coating are the polymer globules of the microne size being formed in the vapor phase and trapped by the surface of encapsulated particles. The subsequent growth of these globules on the surface by means of graft polymerization of sorbed monomer results in formation of compact coating having low diffusional permeability. The main features of the method of radiation-induced vapor-phase capsulation of large-dispersed solids are formulated.