

УДК 541(64+515):542.952

© 1990 г. Е. Г. Сангина, С. А. Павлов, М. А. Брук

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЛИНЕЙНОГО И КВАДРАТИЧНОГО ОБРЫВА ЦЕПЕЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Изучено влияние концентрации растущих цепей, скорости роста, природы поверхности на соотношение процессов линейного и квадратичного обрыва цепей при радикальной полимеризации метилметакрилата на аэросиле и метилированном аэросиле. Полученные данные позволяют прогнозировать механизм обрыва цепей в различных экспериментальных условиях. Оценен эффективный размер макромолекулярного клубка на поверхности. Разработан метод модификации поверхности, позволяющий значительно повысить эффективность пострадиационной полимеризации мономеров на кремнеземе.

При радикальной полимеризации на поверхности твердых тел квадратичный обрыв кинетических цепей, связанный с взаимодействием макрорадикалов, практически отсутствует [1]. Это приводит к тому, что во многих системах реализуются альтернативные механизмы обрыва. В ряде случаев такие механизмы характеризуются первым порядком реакции обрыва по концентрации растущих макрорадикалов и линейностью между общей скоростью полимеризации и скоростью инициирования (так называемый линейный или мономолекулярный по макрорадикалам обрыв цепей). Достаточно часто реализуется смешанный обрыв, когда часть растущих цепей обрывается по мономолекульному механизму, а другая часть — по квадратичному.

В данной работе с целью получения информации о процессах обрыва кинетических цепей полимеризации ММА на поверхности проведено экспериментальное изучение условий, изменяющих соотношение линейного и квадратичного обрыва. Основными факторами, обусловливающими такое изменение, были варьирование концентрации растущих радикалов (и соответственно среднего расстояния между ними), скорости роста цепей и природы поверхности.

В качестве подложек для пострадиационной полимеризации (ПРП) ММА использовали образцы дюксида кремния в виде гидроксилированного и метилированного аэросила (AC и MAC соответственно) с удельной поверхностью по азоту  $S=190$  и  $60 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. AC, прессованный при давлении 76 МПа, тренировали при 670 К на воздухе, а затем в вакууме. Поверхность гидроксилированного AC после тренировки в вакууме модифицировали метакриловой кислотой (МАК) в парах при 298 К, избыток кислоты откачивали в вакууме при 570 К. Образцы MAC, полученного обработкой AC триметилхлорсиланом, тренировали только в вакууме при 470 К.  $\gamma$ -Облучение проводили в вакууме в ампулах из стекла «Луч» при 298 К и мощности дозы 2,0–1,7 Гр/с. Терmostатированные при 250–298 К ампулы с облученным адсорбентом заполняли мономером по изотерме в пределах заполнений поверхности  $\theta_m=0,8$ –3,0 эффективных монослоев. Упругость паров мономера определялась температурой питателя с мономером  $T_m$  (250, 273 и 283 К). Спектры ЭПР записывали на спектрометре РА-100 на частоте модуляции 100 КГц при 77 и 298 К в условиях, далеких от насыщения. Концентрации парамагнитных центров определяли сравнением сигналов ЭПР с угольным эталоном.

Ранее [2] было показано, что при облучении аэросила в вакууме при 298 К на поверхности частиц стабилизируется очень небольшая часть (2–3%) генерируемых излучением избыточных носителей заряда [3], способных при последующей адсорбции мономера инициировать радикальную полимеризацию. При этом ( $\theta_m=1,5$  монослоя) в системе появлялись

растущие концевые радикалы ПММА, концентрация которых в течение нескольких минут нарастала и затем практически не изменялась в процессе многочасовой ПРП. Было установлено, что обрыв кинетических цепей полимеризации обусловлен «окклюзионной иммобилизацией» растущих радикалов и не сопровождается их гибелю за счет химических реакций [2, 4]. При больших дозах предварительного облучения концентрация стабилизованных носителей заряда достигает предельного значения так, что концентрация макрорадикалов на поверхности в различных условиях эксперимента не превышала  $(1-2) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Было также показано, что при изменении дозы облучения от 2 до 50 кГр, а концентрации растущих цепей  $n$  от  $0,3 \cdot 10^{14}$  до  $1,1 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  сохраняется преимущественно линейный обрыв кинетических цепей так, что длина цепей практически не зависит от  $n$ .

Нами был разработан метод, позволяющий значительно (на 1–2 порядка) повысить выход полимерных цепей при ПРП, а также варьировать их концентрацию в довольно широком интервале  $1 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$  (соответственно  $5 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$ ) при сравнительно небольших дозах облучения от 0,1 до 150 кГр. Суть метода состоит в этерификации поверхности аэросила небольшим количеством МАК. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что в результате хемосорбции МАК на поверхностных гидроксильных группах образуется эфир структуры  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} - \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2$ , кон-

центрация которого в указанных условиях составляет  $(1-2) \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$  или 0,05–0,07 эффективного монослоя. После  $\gamma$ -облучения образцов АС, этерифицированного МАК ( $\text{AC}_m$ ), в системе образуется практически один вид парамагнитных центров – радикалы МАК, характеризующиеся семилиней-

ным спектром ЭПР, обусловленным радикалами вида  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} - \text{C} - \overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$ ,

очень активными в процессах ПРП. После адсорбции MMA этот семилинейный спектр превращается в девятилинейный, характерный для концевых ПММА-радикалов  $\sim \text{CH}_2 - \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} / \text{COOCH}_3$ . Заметим, что центры, инициирующие ПРП виниловых мономеров на облученном АС, не проявляются в спектрах ЭПР [2].

Было показано, что при адсорбции MMA на облученных образцах  $\text{AC}_m$  соотношение концентраций иммобилизованных радикалов ПММА  $[R]$  и исходных радикалов МАК  $[R]_0$ , т. е. величина  $[R]/[R]_0 = \alpha$  зависит от условий эксперимента, прежде всего от  $[R]_0$ . Из рис. 1 видно, что в изученных условиях  $\alpha = 1$  при  $[R]_0 \leq (2-1,5) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ; при увеличении  $[R]_0$  выше этого «критического» значения  $\alpha$  монотонно уменьшается.

Рассмотрим вопрос о соотношении  $[R]_0$  и  $n$ . По существу оно определяется соотношением продолжительности роста полимерных цепей  $\tau_n$  и характеристическим временем диффузии мономера  $\tau_g$  в слое адсорбента толщиной, не превышающей контурную длину макромолекулы, т. е.  $< 1 \text{ мкм}$ . Значение  $\tau_g$  в таком слое не превышает нескольких секунд, а значение  $\tau_n = 10-30 \text{ с}$  [5]. Можно полагать, что в этих условиях выполняется соотношение  $n \approx [R]_0$ .

Таким образом, процесс взаимодействия растущих цепей друг с другом (квадратичный обрыв), являющийся причиной монотонного уменьшения  $\alpha$ , начинает конкурировать с процессом линейного обрыва при значениях  $n \approx (1,5-2) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , что соответствует среднему расстоянию между растущими цепями  $\sim (0,7-0,5) \cdot 10^2 \text{ нм}$ . Полученное значение дает представление о размерах макромолекуллярного клубка на поверхности. Оно по порядку величины соответствует размерам, которые имел бы клубок при данных ММ в приближении модели двумерного клубка [6], оцененным по формуле [7]

$$\langle R_g^2 \rangle \sim aN^{2v},$$

где  $a$  – размер мономерного звена MMA ( $\sim 0,5 \text{ нм}$ );  $N$  – степень полимеризации;  $v$  – «критический показатель», равный 0,75 для размерности  $D_i =$

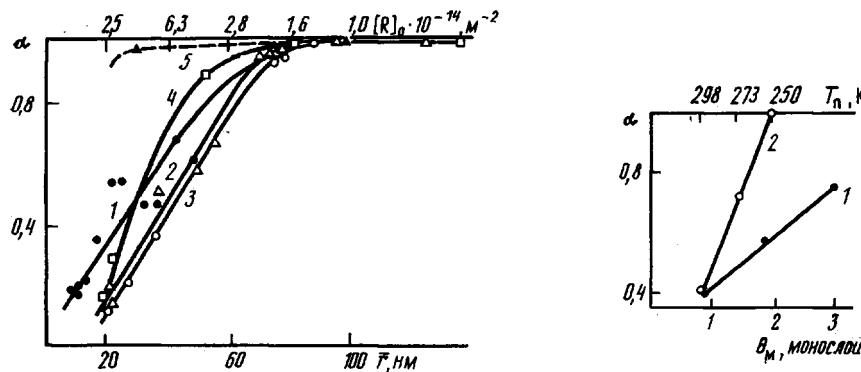


Рис. 1

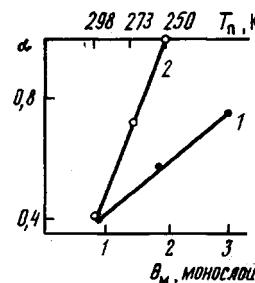


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость доли  $\alpha$  иммобилизованных ПММА-радикалов от среднего расстояния между ними  $\bar{r}=1/\sqrt{[R]_0}$  в различных экспериментальных условиях. 1–3:  $T_p=298$  К,  $\theta_m=3$ ; 1,8; 0,8 монослоя соответственно; 4:  $T_p=273$  К,  $\theta_m=1,4$  монослоя; 5:  $T_p=250$  К,  $T_m=250$  К

Рис. 2. Зависимость  $\alpha$  от заполнения поверхности АС<sub>м</sub> мономером  $\theta_m$  при  $T_p=298$  К (1) и от температуры полимеризации  $T_p$  при  $T_m=250$  К (2) в области смешанного обрыва при  $n=2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$

$=2$  ( $v=3/(2+D_i)$ ). Таким образом, в изученных экспериментальных условиях макромолекулы с  $M_i \approx (0,2-1) \cdot 10^5$  представляют собой клубки, близкие к двумерным, с характерным размером  $(0,5-0,7) \cdot 10^2$  нм.

Приведенные данные подтверждают сделанные ранее выводы о линейном характере обрыва кинетических цепей полимеризации ММА «под пучком» [8], когда значения стационарной концентрации растущих радикалов  $n_{ct}$  не превышали  $5 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$ ; а также при ПРП [2, 4], когда значения  $n \leq 1 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Они показывают, однако, что при увеличении  $n$  выше  $1,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  цепи частично взаимодействуют друг с другом, что соответствует смешанному обрыву. При значениях  $n=10^{16} \text{ м}^{-2}$  процессы квадратичного обрыва преобладают.

Было изучено влияние на соотношение линейного и квадратичного обрыва таких факторов, как температура полимеризации  $T_p$  и концентрация адсорбированного мономера  $\theta_m$ , в области смешанного обрыва при  $n \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Результаты приведены на рис. 2. Оказалось, что  $\alpha$  увеличивается при увеличении концентрации адсорбированного мономера  $\theta_m$  (кривая 1). Согласно данным работы [9], при возрастании  $\theta_m$  в изученном интервале 0,8–3,0 монослоя происходит резкое (в 10–12 раз) увеличение удельной скорости роста цепей  $v_p$ . С другой стороны, к увеличению  $\alpha$  также приводит снижение  $T_p$  при одновременном росте  $\theta_m$  (кривая 2);  $v_p$  при этом практически не изменяется, поскольку снижение константы скорости роста с температурой компенсируется увеличением  $\theta_m$ , а интенсивность тепловой трансляционной диффузии макрорадикалов по поверхности снижается.

Рассмотрим вопрос о вероятных механизмах квадратичного и линейного обрыва цепей на поверхности. Квадратичный обрыв контролируется трансляционной диффузией макрорадикалов на поверхности, определяющей вероятность встречи двух активных центров и их гибели путем рекомбинации или диспропорционирования. Данные, приведенные в работах [10, 11], по-видимому, свидетельствуют о том, что в системах рассматриваемого типа коэффициент тепловой диффузии  $D_t$  превосходит коэффициент «химической» диффузии  $D_x$ , обусловленной перемещением активного центра за счет реакции роста цепи. Соответственно трансляционное перемещение концевых фрагментов макрорадикалов на поверхности определяется в основном тепловой диффузией. Механизм линейного обрыва кинетической цепи в настоящее время не вполне ясен и требует дополнительного изучения. Повышение температуры (при прочих равных условиях) увеличивает вероятность квадратичного обрыва, с чем и связано уменьшение  $\alpha$  с ростом температуры (рис. 3, кривая 2). Вероятность окклюзии

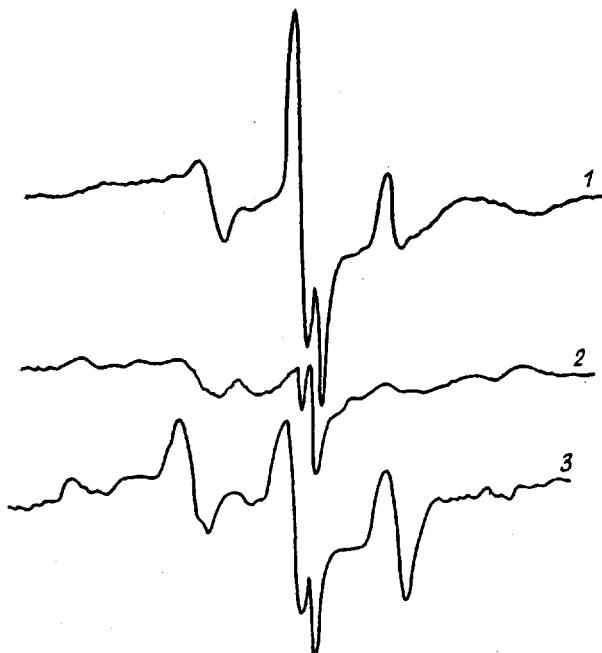
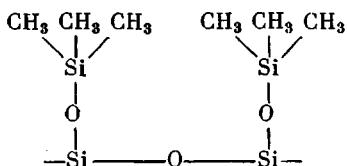


Рис. 3. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного МАС дозой 5 КГр при 298 К (1) после адсорбции на нем MMA ( $\theta_m=1$  моносвой) (2) и после дополнительного облучения образца дозой 0,6 КГр (3)

активных центров по-видимому, зависит также от  $v_p^{ул}$ , возрастаая с увеличением  $v_p^{ул}$  (при прочих равных условиях). Можно полагать, что с этим обстоятельством и связано увеличение  $\alpha$  при существенном возрастании  $v_p^{ул}$  (рис. 3, кривая 1).

Влияние природы поверхности твердого тела на соотношение линейного и квадратичного обрыва цепей было установлено при переходе от АС к МАС. Химическое строение поверхности МАС можно представить следующим образом:



Удельная поверхность этого адсорбента значительно меньше, чем у исходного АС, по-видимому, вследствие частичного «зарастания» микропор (зазоров между частицами) при модификации. При  $\gamma$ -облучении МАС на поверхности возникают радикалы  $-\text{Si}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  (рис. 3), а при последующей адсорбции MMA в системе эффективно протекает ПРП. Было установлено, однако, что при этом не происходит стабилизации растущих ПММА-радикалов, концентрация растущих цепей не превышает  $2 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Нет ПММА-радикалов и в спектрах ЭПР образцов МАС, облученных вместе с адсорбированным MMA, когда в системе образуется значительное количество полимера<sup>1</sup>.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при полимеризации MMA на МАС в изученных условиях практически все растущие радикалы гибнут путем взаимодействия друг с другом, т. е. реализуется квадратичный обрыв кинетических цепей. Этот результат хорошо согла-

<sup>1</sup> При больших дозах облучения таких образцов в спектрах ЭПР проявляются концевые ПММА-радикалы, образовавшиеся вследствие радиолиза синтезированного ранее полимера.

суется с данными работы [13], в которой было показано, что радиационная полимеризация «под пучком» винилацетата на МАС характеризуется порядком по скорости инициирования, равным 0,5, тогда как на АС в сравнимых условиях этот порядок равен единице. Важно подчеркнуть, что при переходе к МАС несколько увеличивается стационарная концентрация растущих цепей  $n_{ct}$ , а удельная скорость обрыва цепей  $v_0$  существенно не изменяется [1]. Можно полагать, что при полимеризации MMA на МАС и АС ситуация аналогична.

Изменение механизма обрыва при переходе от АС к МАС вызывают, по-видимому, два основных фактора. Прежде всего это увеличение константы скорости квадратичного обрыва  $k_{02}$ , которое вызвано увеличением  $D_t$  макрорадикалов, обусловленным существенным ослаблением адсорбционного взаимодействия цепей ПММА с поверхностью твердого тела. Но если бы этот фактор был единственным, то при переходе к МАС должны были бы существенно возрастать значения  $v_0$  и падать значения  $n_{ct}$ , чего, по-видимому, не происходит. Следовательно, при переходе к МАС происходит также уменьшение константы скорости линейного обрыва  $k_{01}$ , что вполне вероятно вследствие снижения содержания микропор в образцах и ослабления адсорбционного взаимодействия цепей с поверхностью [4, 12].

Полученные результаты позволяют, в частности, прогнозировать механизм обрыва при радиационной полимеризации на поверхности в зависимости от мощности дозы облучения. Можно подумать, например, что при полимеризации MMA на АС при комнатной температуре линейный обрыв будет сохраняться до значений мощности дозы  $\sim 10$  Гр/с ( $n_{ct} \leq 10^{14}$  м<sup>-2</sup>), тогда как при мощностях дозы  $\sim 10^3$  Гр/с будет преобладать квадратичный обрыв.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М. А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 148.
2. Юницкая Е. Я. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1986. 150 с.
3. Павлов С. А., Брук М. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1126.
4. Брук М. А. Радиационное парофазное капсулирование твердых тел. М., 1988.
5. Павлов С. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 163 с.
6. Павлова Л. В., Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 940.
7. Де Жени П. Идея скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
8. Павлов С. А., Брук М. А., Исаева Г. Г., Абкин А. Д. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 1. С. 159.
9. Брук М. А., Юницкая Е. Я., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1283.
10. Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1458.
11. Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2425.
12. Сангина Е. Г., Юницкая Е. Я., Павлов С. А., Брук М. А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 222.
13. Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2631.

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

Поступила в редакцию  
23.01.89

Ye. G. Sangina, S. A. Pavlov, M. A. Bruk

#### EXPERIMENTAL STUDY OF LINEAR AND SQUARE CHAIN TERMINATION FOR RADICAL POLYMERIZATION ON SOLID SURFACE

#### Summary

Influence of the concentration of growing chains, rate of the propagation, surface nature on the ratio of linear and square chain termination in the process of radical polymerization of methyl methacrylate on aerosil and methylated aerosil has been studied. Obtained data permit to predict the chain termination mechanism in various experimental conditions. The effective size of the macromolecular coil on the surface has been evaluated. The method of the surface modification is proposed permitting to enhance essentially the efficiency of post-radiation polymerization of monomers on silica.