

УДК 541(64+128):542.952

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАСПАДЕ ПОЛИМЕРНОГО ГИДРОПЕРОКСИДА

© 1995 г. С. С. Минько*, А. А. Сидоренко*, С. А. Воронов**

* Отделение Института физической химии им. Л.В. Писаржевского Академии наук Украины
290053 Львов, ул. Научная, 3а

** Государственный университет "Львовская политехника"
290013 Львов, ул. С. Бандери, 13

Поступила в редакцию 21.06.94 г.

Изучены особенности кинетики привитой полимеризации в межфазном слое твердое тело–жидкость в условиях инициирования процесса только иммобилизованными на поверхности радикалами, образующимися в окислительно-восстановительной реакции нафтената меди с адсорбированным гидропероксидсодержащим сополимером. Показано, что доля привитого полимера в общем количестве образующегося полимера ниже единицы и существенно зависит от механизма обрыва цепи (рекомбинация или диспропорционирование), что обусловлено конкуренцией реакции передачи цепи на компоненты в объеме и взаимодействием на поверхности твердого тела иммобилизованных радикалов. Предложена математическая модель, удовлетворительно описывающая обнаруженные закономерности.

ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация, протекающая в межфазном слое, представляется чрезвычайно интересным объектом исследования, так как, с одной стороны, это весьма эффективный способ модификации межфазной поверхности полимерами (волокна, наполнители, пигменты, мембранны и т.д.) [1], с другой, – удобный объект для фундаментальных исследований таких проблем, как взаимосвязь реакционной способности адсорбированной макромолекулы и строением адсорбционного слоя [2, 3]. Широко распространенный способ проведения радикальной полимеризации в межфазном слое в системе жидкость–твердое тело заключается в прикреплении молекул вещественного инициатора на поверхности твердого тела по механизму физической или химической адсорбции [4]. Причем наиболее интересным является такой способ иммобилизации инициатора на поверхности твердого тела, который позволил бы на стадии инициирования получить только связанные с твердой поверхностью радикалы. В этом случае удается существенно понизить долю протекающей в объеме полимеризации. Это полезно как для прикладных целей, так и для исследования непосредственно привитой полимеризации.

Очевидно, что использование традиционных инициаторов радикальной полимеризации при их физической адсорбции не может привести к упомянутой выше ситуации. Поэтому поступают следующим образом. Синтезируют функциональные сим-

метрические инициаторы строения X–R–AA–R–X, где X – адсорбционно-активная, а AA – азо- или пероксидная группа. Затем проводят хемосорбцию таких соединений за счет химической реакции функциональных групп X с функциональными группами на поверхности адсорбента [5]. Реакцию проводят при строгом соблюдении соотношения реагентов в условиях, обеспечивающих двухцентровое связывание молекул инициатора с поверхностью твердого тела.

В другом варианте с функциональными группами на поверхности твердого тела химически связывают соединения, способные образовать свободные радикалы в результате окислительно-восстановительной реакции с веществом, находящимся в жидкой фазе. Например, такой способ инициирования реализован в работе [6], в которой на поверхности аэросила с помощью алкалиального мостика закреплены гидропероксидные группы. Инициирование осуществляется за счет каталитического распада гидропероксида под действием стеарата железа(III) в присутствии бензоина. Метод иммобилизации инициатора, основанный на хемосорбционном механизме, имеет недостаток, связанный с необходимостью синтеза инициатора с функциональными группами, обеспечивающими его хемосорбцию, и с разработкой условий модификации для каждого типа адсорбента.

В наших предыдущих работах описан способ закрепления инициатора радикальной полимеризации, основанный на физической адсорбции

реакционноспособных сополимеров пероксидного мономера *5-трем-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ина* ($\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и малеинового ангидрида [7]. При физической адсорбции сополимера на поверхности неорганических веществ различной природы адсорбционное равновесие сильно смешено в сторону адсорбции, что позволяет рассматривать адсорбцию как квазинеобратимый процесс [8]. Это позволило иммобилизовать на поверхности ряда неорганических оксидов пероксидные группы и провести полимеризацию в межфазном слое, инициированную адсорбированным пероксидным сополимером [9].

В настоящей работе исследована полимеризация стирола и ММА, инициированная адсорбированным на поверхности диоксида титана сополимером с гидропероксидными группами (ПГ), катализически распадающимся в присутствии нафтената меди. В этом процессе удается одновременно использовать преимущества полимерного инициатора и окислительно-восстановительной инициирующей системы, позволяющей генерировать только связанные с твердым телом свободные радикалы и проводить процесс при более низкой температуре, что уменьшает долю побочных процессов.

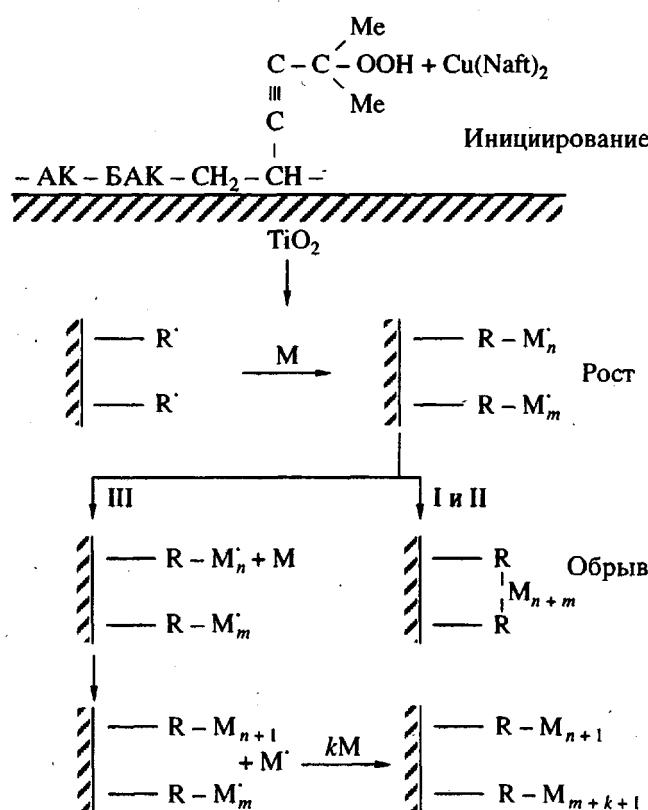


Рис. 1. Предполагаемая схема полимеризации, инициированной иммобилизованными радикалами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ПГ использовали тройной сополимер 5-гидроперокси-5-метил-1-гексен-3-ина, акриловой кислоты и бутилакрилата мольного состава 2 : 4 : 4. В работе применяли адсорбционно модифицированный наполнитель — мелкодисперсный диоксид титана рутильной модификации (удельная поверхность $5 \text{ m}^2/\text{г}$). Модификацию осуществляли при перемешивании суспензии TiO_2 в растворе ПГ в бутилацетате с одновременной ультразвуковой обработкой. Затем порошок трижды промывали в растворителе и высушивали. Количество ПГ на адсорбенте 0.3% от массы TiO_2 . Кинетические измерения проводили в отренированных в вакууме и запаянных под аргоном ампулах в микрокалориметре ДАК-1-А при 40°C . Кинетику полимеризации изучали по методике, аналогичной описанной в работе [10]. Скорость полимеризации v (моль/л с) рассчитывали по уравнению Тиана [11]

$$v/[M] = (B/mq) (h + \tau \frac{dh}{dt}),$$

где константы калориметра $B = 5.04 \times 10^{-6} \text{ Вт}/\text{мм}$, $\tau = 98 \text{ с}$; $[M]$ — концентрация мономера, моль/л; m — навеска мономера в ячейке калориметра; h — амплитуда сигнала в момент времени t (с), мм; q — удельный тепловой эффект полимеризации мономера, составляющий для стирола 716 Дж/г и для MMA — 556 Дж/г. Аналогично рассчитывали скорость распада; тепловой эффект процесса распада при этом определяли интегрированием калориметрической кривой от начального момента времени до достижения высоких конверсий. Количество привитого полимера определяли следующим образом. Содержимое ампулы промывали многократно растворителем (бутилацетатом), высушивали при комнатной температуре под вакуумом до постоянной массы, взвешивали, отжигали при 600°C , после охлаждения снова взвешивали. По разнице результатов взвешивания определяли количество привитого полимера на единицу массы дисперсного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена предполагаемая схема полимеризации. Инициирование осуществляется свободными радикалами, образующимися в реакции гидропероксида с нафтенатом меди [12]



Очевидно, что в результате катализического распада образуются только связанные с поверхностью радикалы.

Реакция роста протекает аналогично полимеризации в блоке. В пользу этого свидетельствуют как экспериментальные измерения зависимости величины константы скорости реакции роста цепи k_p от степени заполнения поверхности твердого тела мономером [13], так и косвенные измерения (отношение k_p^2/k_o , k_o – константа скорости реакции обрыва цепи) во многих системах [9]. При полимеризации в межфазном слое k_p существенно изменяется только при низких степенях заполнения поверхности твердого адсорбента мономером за счет повышения энергии активации акта присоединения уже адсорбированной молекулы мономера. При избытке мономера, что имеет место в нашем случае, в росте цепи участвуют преимущественно неадсорбированные молекулы мономера. Кроме того, следует помнить, что прививка осуществляется не непосредственно к поверхности твердого тела, а к адсорбированному полимеру ПГ, значительно более адсорбционноактивному, чем прививаемый полимер. Таким образом, поверхность твердого тела экранирована полимером "якоря".

Для реакции обрыва цепи можно предложить три возможных механизма: при взаимодействии двух связанных с поверхностью макрорадикалов вследствие их диффузии по поверхности (схема I); при "прорастании" друг к другу ("реакционная диффузия", схема II); посредством реакции передачи цепи на мономер с образованием макрорадикалов в объеме и последующим "перекрестным" взаимодействием между связанными макрорадикалами и макрорадикалами в объеме (схема III). При интерпретации экспериментальных данных в дальнейшем будем основываться на этой схеме.

На рис. 2 приведены кинетические кривые (конверсия S – время t) полимеризации наполненного стирола, инициированной согласно рис. 1. Общая скорость процесса и скорость накопления привитого полимера отличаются мало (ср. кривые 1 и 2). Доля привитого полимера в общем количестве образовавшегося полимера или эффективность прививки E составляет 83%. На этом же графике для сравнения приведены аналогичные зависимости при полимеризации стирола, инициированной термолитически указанным сополимером, взятые из работы [14]. Для этого случая величина E достигает лишь 10%. Авторы объясняют такую низкую величину E тем, что, во-первых, при термоловизе указанного сополимера образуются два радикала – иммобилизованный на поверхности и уходящий в объем *трет*-бутоксирадикал, а во-вторых, существенно более низкой эффективностью инициирования иммобилизованными свободными радикалами по сравнению с радикалами в объеме.

Одним из важных моментов, раскрывающих влияние поверхности на процесс прививки поли-

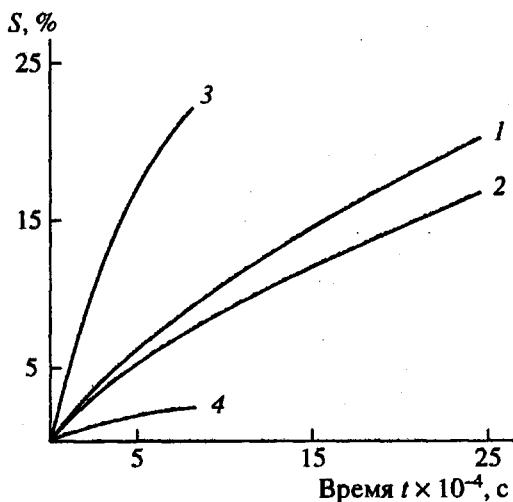


Рис. 2. Кинетические кривые привитой полимеризации стирола, инициированной термолитически (1, 2) и катализитически (3, 4), 1, 3 – суммарный процесс в объеме и на поверхности; 2, 4 – полимеризация на поверхности. Наполнитель TiO_2 , степень наполнения 2, концентрация нафтената меди 0.245%.

мера, инициированной катализитическим распадом ПГ, является зависимость скорости полимеризации v от скорости инициирования v_i . Как известно, величина v_i для редокс-системы гидропероксид–соль металла переменной валентности зависит от температуры, концентраций гидропероксида и катализатора [12]. Изменение температуры в представительном диапазоне неосуществимо, с одной стороны, из-за опасности увеличения вклада в процесс термолитического распада ПГ при повышении температуры, с другой – уменьшения чувствительности калориметра при понижении температуры ниже 40°C (по техническим причинам). Изменение концентрации ПГ путем варьирования степени заполнения поверхности TiO_2 для данного процесса не является удачным способом регулирования v_i , так как при изменении поверхностной концентрации ПГ происходит изменение конформации адсорбированного полимерного инициатора и реакционной способности гидропероксидных групп [2, 9], что может привести к изменению не только v_i , но и других параметров процесса. Поэтому в эксперименте варьировали концентрацию нафтената меди.

Зависимость начальной скорости $v_{\text{расп}}$ распада ПГ, адсорбированного на поверхности наполнителя, от концентрации нафтената меди в бутилатете представлена на рис. 3 (кривая 1). На этом же рисунке приведена зависимость начальной скорости полимеризации стирола от концентрации нафтената меди. Сопоставление этих данных обнаруживает линейную зависимость скорости полимеризации от скорости катализитического

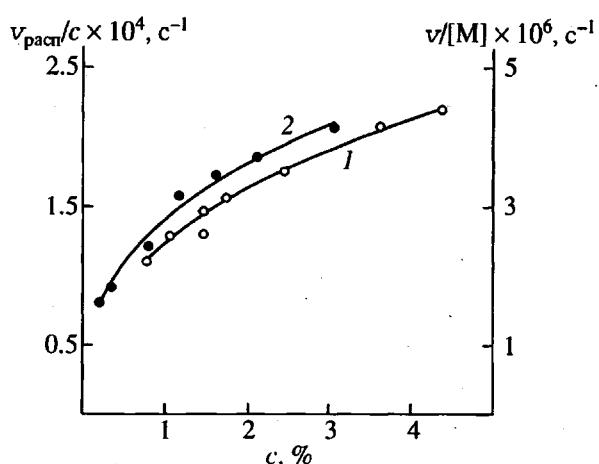


Рис. 3. Зависимость скорости каталитического распада ПГ, адсорбированного на поверхности TiO_2 (1) и общей скорости привитой полимеризации стирола в системе (2) от концентрации нафтената меди.

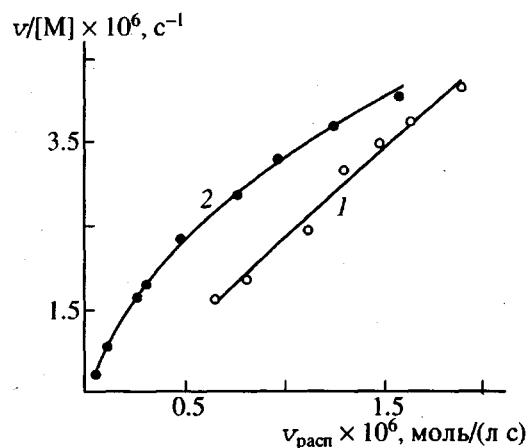


Рис. 4. Зависимость общей скорости привитой полимеризации стирола в системе от скорости каталитического распада ПГ (1) и от скорости термолитического распада указанного сополимера (2).

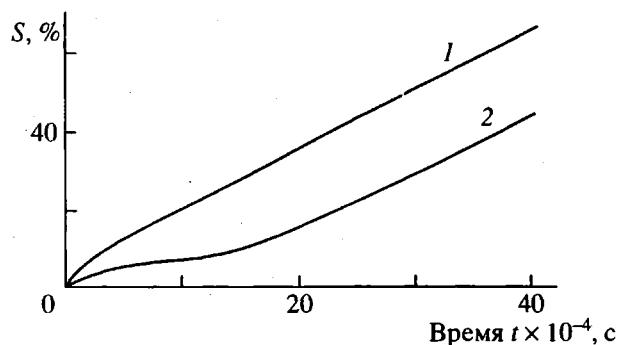


Рис. 5. Кривые накопления привитого ПММА для системы в целом (1) и на поверхности TiO_2 (2). $c_{\text{MMA}} = 3.05 \text{ моль/л}$, концентрация нафтената меди 0.272%.

распада ПГ (рис. 4). Для сравнения на этом же графике показана зависимость v от v_u для полимеризации, инициированной при термолизе сополимера, взятая из работы [9]. В последнем случае наблюдается корнеквадратичная зависимость скорости полимеризации от скорости инициирования.

Еще одна серия экспериментов, позволяющая исследовать особенности данного процесса, основывается на использовании MMA – мономера, при полимеризации которого обрыв цепи происходит путем диспропорционирования макрорадикалов, а также мономера, при полимеризации которого наблюдается ярко выраженный гель-эффект. На рис. 5 приведены кривые накопления привитого ПММА на поверхности и для всей системы в целом. Начальная стадия полимеризации характеризуется более низким значением $E = 42\%$. Однако по достижении конверсии 8% наблюдается переход процесса в новый режим, при котором накопление полимера в системе происходит только за счет иммобилизованного на поверхности полимера, т.е. E приближается к 100%. При этом скорость полимеризации возрастает в 3 раза. Наблюданное явление отличается от классического гель-эффекта в растворе тем, что проявляется при более низких значениях конверсии мономера.

Продуммируем обнаруженные экспериментальные факты: E на начальной стадии полимеризации значительно ниже 100%; значения E для полимеризации стирола и MMA (обрыв рекомбинацией и диспропорционированием) различаются в 2 раза; на стадии гель-эффекта, величина L приравнивается к толщине адсорбционного слоя. При полимеризации в системе твердое тело–жидкость в качестве L мы выбрали толщину слоя привитого полимера, которая обнаруживается с помощью электронного микроскопа – 10^{-7} м . Величины $\rho = 10^{-9} \text{ м}$, $D_S = 1 \times 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ [13].

Значения k_o , вычисленные для $\sigma = 2 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$, $v_o = 1 \times 10^{12} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $a = 5 \times 10^{-10} \text{ м}$, приведены в табл. 1.

Из сравнения полученных результатов следует, что константа скорости реакции обрыва между адсорбированными макрорадикалами значительно ниже по сравнению с реакцией в объеме. В этих условиях возможна конкуренция между взаимодействием двух радикалов и передачи цепи на мономер (растворитель) согласно механизму III (рис. 1). Используя принцип стационарности, согласно этому механизму получим систему уравнений

$$\begin{aligned} -\frac{dR_S}{dt} &= v_u - k_X R_S - k_o R_S R_V = 0 \\ -\frac{dR_V}{dt} &= k_X R_S - k_o R_S R_V - k_o R_V^2 = 0, \end{aligned}$$

где R_S и R_V – концентрации связанных с поверхностью радикалов и радикалов в объеме соответственно,

k_X – константа скорости реакции передачи цепи, X – концентрация агента передачи цепи.

Результаты численного решения этой системы в диапазоне обычных значений параметров полимеризационного процесса приведены на рис. 6. Концентрация радикалов на поверхности и соотношение скоростей привитой полимеризации на поверхности ($v_S = k_p R_S [M]$) и в объеме ($v_V = k_p R_V [M]$) пропорциональны скорости инициирования и уменьшаются с ростом эффективности реакции передачи цепи ($k_X[X]$), которая начинается в присутствии наполнителя раньше, чем обычно, образуется только привитой полимер; скорость полимеризации линейно зависит от скорости реакции инициирования.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

На основании изложенного выше и предложенной схемы реакции (рис. 1) можно сделать вывод о том, что объяснение перечисленным фактам следует искать в особенностях механизма реакции обрыва. Проведем качественную оценку приведенных на схеме трех вариантов механизма обрыва. Константу скорости реакции обрыва, протекающей за счет взаимодействия диффундирующих по поверхности макрорадикалов k_o^S и за счет прорастания неподвижных макрорадикалов друг к другу k_o^R можно оценить соответственно по уравнениям [13]

$$k_o^S = 2\pi D_S \left[\ln \frac{1}{\rho} \left(\frac{D_S}{8\pi v_u} \right)^{-1/4} \right]^{-1}$$

$$k_o^R = \pi a^2 k_p \sigma \left[\ln \frac{1}{\rho} \left(\frac{a^2 k_p \sigma}{8\pi v_u} \right)^{-1} \right]^{-1},$$

где ρ – радиус реакционной зоны, D_S – коэффициент поверхностной диффузии макрорадикала,

Таблица 1. Константа скорости реакции обрыва в зависимости от механизма реакции

Механизм обрыва	k_o^S , м ² /(молекул с)	k_o , л/(моль с)
Реакционная диффузия	1×10^{-14}	1×10^{-4}
Диффузия по поверхности	3×10^{-16}	5×10^{-2}
Обрыв в объеме	–	8×10^{-7}

a – размер молекулы мономера, σ – поверхностная концентрация мономера.

При проведении количественных оценок возникает проблема с переходом от объемных размерностей к поверхностным для бимолекулярной реакции. В работе [13] такой переход реализован следующим образом:

$$k_o = k_o^R L,$$

где L – толщина реакционного слоя, k_o и k_o^S – соответственно объемная и поверхностная константы скорости реакции обрыва. При полимеризации в системе твердое тело–газ в условиях, близких к экспериментальным, концентрация радикалов в объеме практически не зависит от v_u , а вклад обрыва цепи при взаимодействии радикалов R_V между собой может быть ничтожно мал. Из проведенных расчетов следует, что повышая скорость инициирования и подбирая условия процесса так, чтобы k_X и $[X]$ были минимальными, удается практически избежать образования полимера в растворе.

Дополним систему уравнений еще двумя:

$$v = k_p(R_S + R_V)[M] \text{ и } E = \alpha v_V/v,$$

где $v = v_S + v_V$, $\alpha = 1$ при обрыве диспропорционированием и $\alpha = 1 + R_V/(R_S + R_V)$ при обрыве рекомбинацией. Из экспериментальных значений E , V , $[M]$, $[X]$ и литературных k_p и k_o были

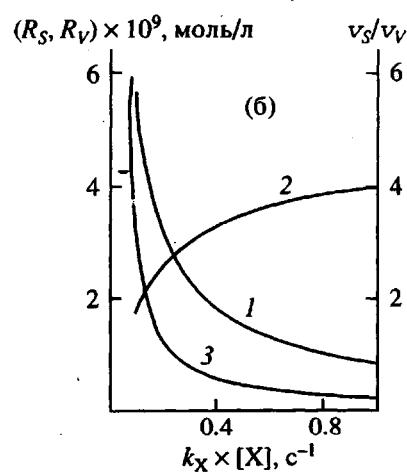
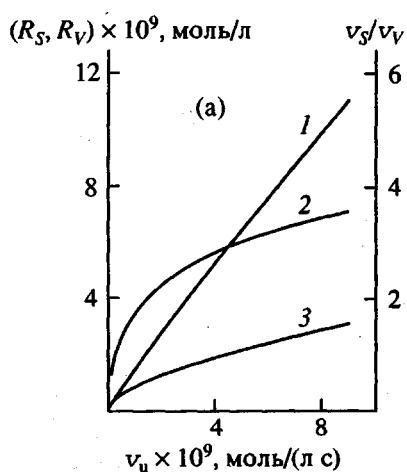


Рис. 6. Результаты численного решения системы уравнений. Зависимость концентраций радикалов, иммобилизованных на поверхности (1) и в объеме (2), и отношения скоростей v_S/v_V (3) от скорости инициирования (а) и от величины $k_X[X]$ (б) при полимеризации стирола.

Таблица 2. Расчетные параметры процесса полимеризации, соответствующие модели III на рис. 1

Мономер	$E, \%$	[M]	[Бутилацетат] моль/л	$v \times 10^6$, моль/л с	$R_s \times 10^8$	$R_v \times 10^8$	$v_s \times 10^6$	$v_v \times 10^6$	$v \times 10^8$	k_x , л/моль с	f
					моль/л	моль/л · с					
Стирол	83	2.88	5.09	5.88	0.99	0.70	3.44	2.44	8.25	0.101	0.01
MMA	42	3.05	5.92	10.4	0.45	0.61	4.42	5.98	2.17	0.056	-

рассчитаны величины R_s , R_v , v_s , v_v , v_n , k_x для полимеризации стирола и MMA в растворе бутилацетата (табл. 2).

Используя рассчитанные значения v_n и полученные экспериментально значения $v_{\text{расч}}$ определили эффективность инициирования для полимеризации стирола.

Из приведенных значений видно, что в условиях эксперимента за счет реакции передачи цепи на растворитель концентрация макрорадикалов на поверхности и скорость полимеризации на поверхности только в 5 раз превышают значения соответствующих параметров в объеме и различия в эффективности прививки для стирола и MMA обусловлены различиями в механизме обрыва (соответственно рекомбинация и диспропорционирование).

Таким образом, приведенная кинетическая схема хорошо согласуется с экспериментальными данными, непротиворечиво объясняет зависимость эффективности прививки от механизма взаимодействия и может быть использована для оценки констант отдельных стадий процесса. Из полученной модели видно, что повышение эффективности прививки может быть достигнуто путем понижения концентрации агентов передачи цепи (например, при использовании менее "активного" растворителя) и при повышении скорости реакции инициирования.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры органической химии Государственного университета "Львовская политехника" Е.М. Киселеву и В.Я. Самарику за предоставленные образцы ПГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берлин Ал.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
- Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А., Токарев В.С., Васильев В.П., Воронов С.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 3. С. 640.
- Минько С.С., Кучер Р.В., Голяйт И.Ю., Лузинов И.А. // Успехи коллоидной химии. Л.: Химия, 1991. С. 199.
- Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
- Дмитренко А.В., Иванчев С.С. // Реакция в полимерных системах / Под ред. Иванчева С.С. Л.: Химия, 1987.
- Иванчев С.С., Дмитренко А.В., Крупник А.М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1951.
- Кучер Р.В., Минько С.С., Лузинов И.А., Голяйт И.Ю., Токарев В.С., Воронов С.С., Замбриборщ А. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 12. С. 48.
- Минько С.С., Кучер Р.В., Лузинов И.А., Мусий Р.И., Токарев В.С., Воронов С.А. // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 4. С. 701.
- Минько С.С. Дис. ... д-ра хим. наук. Львов: ЛПИ, 1993.
- Минько С.С., Кучер Р.В., Лузинов И.А., Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 87.
- Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М.: Наука, 1982.
- Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.
- Токарев В.С., Воронов С.А., Дико Я.И., Кучер Р.В., Минько С.С. // Докл. АН УССР. Б. 1989. № 6. С. 54.

Polymerization on Solid Surfaces Initiated by Catalytic Decomposition of Polymeric Hydroperoxide

S. S. Min'ko*, A. A. Sidorenko*, and S. A. Voronov**

* L'vov Department, Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Ukraine
Научная ул. 3а, 290053 Ukraine

** State University "L'vovskaya Politekhnika"
ул. S. Bandery 13, L'vov, 290013 Ukraine

Abstract – The kinetic features of graft polymerization in the interphase boundary layer between a solid and liquid were studied for the process initiated by radicals immobilized on the solid surface. The radicals were formed in the redox reaction between copper naphthenate and adsorbed hydroperoxide-containing copolymer. The fraction of graft polymer in the total polymer yield is less than unity and depends significantly on the mechanism of chain termination (recombination and disproportionation), which is caused by competition between the reaction of chain transfer to the components in bulk and the interaction of radicals immobilized on the solid surface. A mathematical model is proposed that satisfactorily describes the regularities observed in the system.