

УДК 541(515+64):542.952

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОНОМЕРОВ И МАКРОРАДИКАЛОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ¹

© 1996 г. М. А. Брук, Л. В. Павлова, М. В. Кондратьева

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
107120 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 01.02.96 г.

Изучены составы сополимеров и скорости совместной полимеризации на поверхности аэросила для систем винилацетат–винилпирролидон и винилацетат–4-винилпиридин при радиационном инициировании. Эти данные в сочетании с результатами по раздельной и совместной полимеризации на поверхности, полученными ранее, использованы для выявления основных факторов, определяющих реакционную способность мономеров и макрорадикалов в реакциях роста цепей в адсорбционных слоях различной толщины.

Тонкие и сверхтонкие слои полимеров на твердых субстратах широко используют в науке и технологии. Одним из перспективных методов получения таких структур является их непосредственный синтез на поверхности субстрата из мономеров в газообразном или жидкоком состоянии методами радикальной полимеризации.

Как установлено исследованиями последних лет [1, 2], процессы синтеза полимерных слоев на твердых поверхностях, равно как и свойства этих слоев в физико-химических превращениях, имеют целый ряд особенностей, определяемых адсорбционными взаимодействиями, эффектами размерности (фрактальными эффектами), конформационными особенностями макромолекул и другими факторами, причем природа многих особенностей в полной мере еще не выявлена.

В настоящей работе рассмотрен вопрос о реакционной способности мономеров и макрорадикалов в реакциях роста цепей на поверхности твердых тел для наиболее распространенного случая, когда реакции роста развиваются в кинетическом режиме, не связанном с влиянием диффузионных задержек в транспорте мономера к активному центру на скорость процесса полимеризации [3, 4].

Как известно, для анализа реакционной способности мономеров и макрорадикалов уникальную информацию может дать метод совместной полимеризации. Сополимеризация акрилонитрила с винилацетатом в адсорбированном состоянии на эросиле исследована в работе [5]. Оба мономера при адсорбции на гидроксилированной поверх-

ности SiO_2 образуют водородные связи близкой энергии ($\Delta v_{\text{OH}} = 280 \text{ см}^{-1}$, $U = 18 \text{ кДж/моль}$ – табл. 1), характеризуются близкими значениями теплот адсорбции и по предложенной нами классификации [2] относятся к системам со слабой связью. Было установлено, что при 323 К и содержании акрилонитрила в адсорбционном слое около 20 мол. % состав сополимеров, образующихся на поверхности, близок к составу радикальных сополимеров, полученных в жидкой фазе в растворе ДМФА. При понижении температуры сополимеризации на поверхности до 216 К сополимеры несколько обогащены звеньями акрилонитрила (на ~10% относительно 323 К).

В работе [6] изучена инициированная радиацией радикальная сополимеризация и определены константы сополимеризации для мономерных пар, адсорбированных на эросиле при монослоистом заполнении поверхности: винилацетат–4-винилпиридин, MMA–4-винилпиридин, винилацетат–винилпирролидон. Для этих систем характерно значительное различие в силе адсорбционных связей мономеров указанных пар (табл. 1).

Определенные в работе [6] константы сополимеризации в системе винилацетат – винилпирролидон на эросиле требуют существенной коррекции. Как показало дополнительное исследование, проведенное в настоящей работе, полученное в работе [6] содержание звеньев винилпирролидона в сополимере значительно завышено, что привело к ошибке в значениях констант сополимеризации на ~1 порядок. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже при описании методики экспериментов. Уточненные данные по составам сополимеров и скоростям сополимеризации адсорбированных мономерных смесей для системы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08818).

Таблица 1. Некоторые параметры адсорбции на аэросиле мономеров, использованных для изучения совместной полимеризации

Мономер	$\Delta\nu_{\text{OH}}$, см ⁻¹	U , кДж/моль	Q_a , кДж/моль
Акрилонитрил	280	18	38*
Винилацетат	280	18	53*
Метилметакрилат	290	19	49**
Метакриловая кислота	350	22	—
Винилпирролидон	390	24	—
	420***	26	—
4-Винилпиридин	800	50	140**

Примечание. $\Delta\nu_{\text{OH}}$ – низкочастотное смещение в ИК-спектрах полосы поглощения свободных гидроксильных групп поверхности 3750 см⁻¹; U – энергия водородной связи; Q_a – теплота адсорбции. Параметры представлены для степени заполнения поверхности мономерами около 2/3 монослоя.

* Изостерические теплоты, рассчитанные по изотермам адсорбции.

** Калориметрические теплоты.

*** При заполнении поверхности 1/3 монослоя (подробнее см. текст).

винилацетат–винилпирролидон на аэросиле представлены на рис. 1 и 2, а рассчитанные из данных рис. 1 значения констант сополимеризации – в табл. 2 (константы рассчитывали методом Файнемана–Росса). В этой же таблице приведены константы сополимеризации на поверхности для других изученных к настоящему времени мономерных пар.

Изучение сополимеризации в адсорбционном слое при различных температурах показало, что для смесей, содержащих мономеры, значительно различающиеся силой адсорбционных связей, наблюдается значительная температурная зависи-

мость констант сополимеризации (системы винилакетат–4-винилпиридин и MMA–4-винилпиридин), что, вообще говоря, нехарактерно для сополимеризации в жидкой фазе. Имеющиеся данные по температурной зависимости констант сополимеризации в сочетании с результатами по энергиям активации роста цепей при гомополимеризации мономеров пары E_{p1} и E_{p2} позволяют рассчитать значения энергий активации перекрестного роста E_{12} и E_{21} .

Схема расчета состоит в следующем. Обозначим разницу в энергиях активации присоединения макрорадикалами 1 и 2 “своих” и “чужих” мономеров через ΔE_1 и ΔE_2 . Тогда

$$\Delta E_1 = E_{11} - E_{12} \quad (1)$$

$$\Delta E_2 = E_{22} - E_{21} \quad (2)$$

Для констант сополимеризации r_1 и r_2 можно записать следующие выражения:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_{11}/k_{12} = \\ &= A_{11}/A_{12} \exp[-(E_{11} - E_{12})/RT] = \quad (3) \\ &= A_{11}/A_{12} \exp(-\Delta E_1/RT) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_2 &= k_{22}/k_{21} = \\ &= A_{22}/A_{21} \exp[-(E_{22} - E_{21})/RT] = \quad (4) \\ &= A_{22}/A_{21} \exp(-\Delta E_2/RT) \end{aligned}$$

и вытекающие из формул (3) и (4) соотношения

$$\ln r_1(T_1) - \ln r_1(T_2) = \Delta E_1(1/T_2 - 1/T_1)/R \quad (5)$$

$$\ln r_2(T_1) - \ln r_2(T_2) = \Delta E_2(1/T_2 - 1/T_1)/R, \quad (6)$$

где $r(T_1)$ и $r(T_2)$ – константы сополимеризации данного мономера при температурах T_1 и T_2 . По известным значениям r_1 и r_2 при двух температурах по уравнениям (5) и (6) рассчитываются значения ΔE_1 и ΔE_2 .

Таблица 2. Константы сополимеризации r мономеров на поверхности аэросила (монослойное заполнение)

Температура сополимеризации, К	Значения констант сополимеризации для различных пар мономеров [11]							
	акрилонитрил–ви- нилацетат		винилацетат–4-ви- нилпиридин*		ММА–4-ви- нилпири- дин		винилацетат–ви- нил- пирролидон	
	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
В жидкой фазе								
293	4.2**	0.06**	0	70	0.42	0.62	0.25	2.8
				[11]	[11]	[11]	[11]	
На поверхности								
393	–	–	0.25	3.5	0.45	0.15	0.05	0.10
323	4.2	0.06	–	–	–	–	–	–
343	–	–	0.14	11.0	0.50	0.50	–	–

* При заполнении поверхности четыремонослоем при 293 К $r_1 = 0$, $r_2 = 30$.

** Сополимеризация в растворе ДМФА при 323 К.

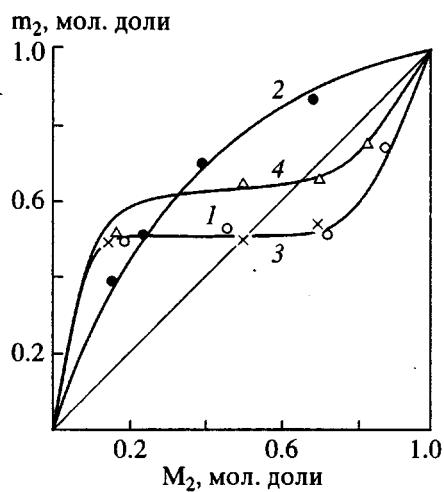


Рис. 1. Составы сополимеров винилацетат–ванилпирролидон (M_2): 1 – сополимеризация на поверхности аэросила при монослоистом заполнении; 2 – в жидкой фазе в массе; 3, 4 – в жидкой фазе в растворах хлоруксусной и уксусной кислот соответственно [10]. $T = 293$ К.

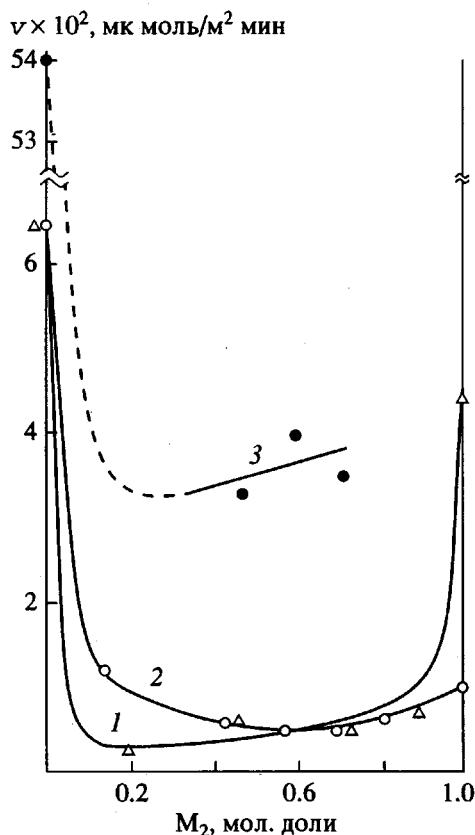


Рис. 2. Скорость сополимеризации на поверхности аэросила в системах винилацетат–ванилпирролидон при монослоистом заполнении (1) и винилацетат–4-ванилпирролидон при монослоистом заполнении (2) и при заполнении в четыре слоя (3). M_2 – ванилпирролидон или 4-ванилпирролидон. Мощность дозы облучения 0.5 Гр/с, $T = 293$ К.

Полагая далее, что

$$E_{11} = E_{p1} \quad (7)$$

$$E_{22} = E_{p2} \quad (8)$$

можно по выражениям (1) и (2) рассчитать значения энергий активации перекрестного роста E_{12} и E_{21} . Использование соотношений (7) и (8) основано на предположении, что длина растущего радикала не влияет на E_{11} и E_{22} .

Рассчитанные по этой схеме значения ΔE_1 и ΔE_2 , а также E_{12} и E_{21} для систем винилацетат–4-ванилпирролидон и MMA–4-ванилпирролидон на аэросиле приведены в табл. 3 и 4.

Имеющиеся данные позволяют рассчитать соотношение предэкспоненциальных множителей в выражениях для констант скоростей гомо- и перекрестного роста цепей (A_{11}/A_{12} и A_{22}/A_{21}), а также разницу энтропий активации гомо- и перекрестного роста

$$\Delta\Delta S_1^\# = \Delta S_{11}^\# - \Delta S_{12}^\# \quad (9)$$

$$\Delta\Delta S_2^\# = \Delta S_{22}^\# - \Delta S_{21}^\#, \quad (10)$$

которые в рамках теории абсолютных скоростей реакций [7] связаны между собой соотношениями

$$A_{11}/A_{12} = \exp(\Delta\Delta S_1/R) \quad (11)$$

$$A_{22}/A_{21} = \exp(\Delta\Delta S_2/R) \quad (12)$$

Рассчитанные по выражениям (3) и (4) значения A_{11}/A_{12} и A_{22}/A_{21} , а также $\Delta\Delta S_1$ и $\Delta\Delta S_2$ вычисленные по выражениям (11) и (12), приведены в табл. 3.

Отметим, что для гомополимеризации винилацетата и MMA на аэросиле известны абсолютные значения констант скоростей роста цепей [8]. В рамках принятых нами допущений, определяемых равенствами (7) и (8), это означает, что для систем винилацетат–4-ванилпирролидон и MMA–4-ванилпирролидон из табл. 2 известны значения k_{11} и, следовательно, могут быть найдены значения $k_{12} = k_{11}/r_1$. Рассчитанные таким способом абсолютные значения констант скоростей перекрестного роста k_{12} приведены в табл. 3.

Полученные результаты позволяют сделать ряд важных заключений, касающихся реакционной способности мономеров и макрорадикалов на поверхности.

В системе акрилонитрил–винилацетат из табл. 2, в которой адсорбционные связи обоих мономеров недостаточно сильны и незначительно отличаются по энергиям (табл. 1), составы сополимеров близки к жидкофазным и слабо зависят от температуры полимеризации. При этом, однако, пребывание реагентов в адсорбционном слое заметно влияет на их реакционные способности. Как было показано ранее [8], k_p при полимеризации винилацетата на аэросиле в адсорбированном монослое

Таблица 3. Некоторые кинетические параметры сополимеризации в системах винилацетат–4-винилпиридин и MMA–4-винилпиридин на аэросиле (монослоеное заполнение поверхности)

Система	T, K	ΔE_1	ΔE_2	A_{11}/A_{12}	A_{22}/A_{21}	$\Delta\Delta S_1$	$\Delta\Delta S_2$	$k_{11} \times 10^{12}$	$k_{12} \times 10^{12}$
		кДж/моль	кДж/моль			энтропийные единицы	см ² /молекул с		
Винилацетат–4-винилпиридин	293	-9.8	19.4	4.8×10^{-3}	8×10^3	-10.7	18.2	1.9	7.6
	343							5.7	40.5
MMA–4-винилпиридин	293	1.8	20.4	1.0	5.6×10^2	0	12.8	0.3	0.7
	343							2.0	4.0

в 20–25 раз меньше, чем при полимеризации в массе в сравнимых условиях, причем в этом конкретном случае указанные различия в основном обусловлены энтропийным фактором, а также пониженной размерностью реакционной зоны. Более подробно природа указанных различий проанализирована в работе [1]. Можно полагать, что при полимеризации акрилонитрила на аэросиле протекание реакции в адсорбционном слое аналогичным образом влияет на реакционную способность реагентов. Это обстоятельство и обуславливает близость констант сополимеризации на поверхности и в объеме для рассматриваемой системы. Иначе говоря, реакционные способности реагентов в реакциях гомо- и перекрестного роста цепей при переходе к адсорбированному монослою изменяются для обоих мономеров и их макрорадикалов примерно одинаково.

Рассмотрим далее результаты по системам винилацетат–4-винилпиридин, MMA–4-винилпиридин из табл. 2. Анализ этих результатов приводит к следующим выводам.

1. Энергии активации присоединения сильносвязанного мономера (4-винилпиридин) к радикалам обоих типов (своему R₂ и чужому R₁) существенно выше, чем для слабосвязанных мономеров – сравни пары значений E_{22} и E_{21} , E_{12} и E_{11} в табл. 4.

2. Макрорадикалы R₂ с кольцевыми сильносвязанными звеньями присоединяют молекулы мономеров обоих типов с более высокими значениями энергии активации, чем макрорадикалы со слабосвязанными концевыми звеньями R₁ – пары значений E_{21} и E_{11} , E_{22} и E_{12} .

Эти данные означают, что образование активированных комплексов в реакциях роста цепи на поверхности сопряжено с затратами энергии на ослабление адсорбционных связей как мономера, так и концевого звена макрорадикала. Из общих соображений можно полагать, что на эффективные реакционные способности макрорадикалов определенное влияние оказывает и природа предконцевого звена. Однако, полученные к настоящему

времени экспериментальные данные не позволяют корректно оценить роль этого фактора.

3. Анализируя соотношения предэкспонент A_{11}/A_{12} и A_{22}/A_{21} для обеих систем и соответствующих им значений энтропии полимеризации в актах гомо- и перекрестного роста (уравнения (9)–(12)) можно заключить (табл. 3), что слабосвязанный мономер присоединяется к макрорадикалам обоих типов (с сильносвязанным и слабосвязанным концевым звеном) с большей потерей энтропии, чем сильносвязанный мономер. Соответственно предэкспоненциальные множители в реакциях слабосвязанного мономера существенно меньше, чем для сильносвязанного ($A_{11}/A_{12} \ll 1$, $A_{22}/A_{21} \gg 1$). Все это с учетом вывода 1 указывает на существование при сополимеризации на поверхности компенсационного эффекта, отмеченного ранее для гомополимеризации [9].

Заметим, что из общего ряда рассмотренных данных выпадают значения ΔE_1 и A_{11}/A_{12} для сополимеризации в системе MMA–4-винилпиридин. Причина этого в настоящее время не вполне ясна. Однако, по нашему мнению, данное обстоятельство не изменяет справедливости сделанных выше заключений.

Анализ результатов для системы винилацетат–винилпирролидон из табл. 2 показывает, что они не могут быть рассмотрены без учета влияния адсорбционной связи на "истинные" реакционные способности мономеров и макрорадикалов, определяемые их строением (параметрами Q, P и e в рамках схемы Алфрея–Прайса). Более того, в

Таблица 4. Энергии активации гомо- и перекрестного роста цепей при сополимеризации на аэросиле (монослоеное заполнение поверхности)

Система	Значения энергии активации, кДж/моль			
	E_{11}	E_{12}	E_{21}	E_{22}
Винилацетат–4-винилпиридин	17.2	27.0	34.6	54.0
MMA–4-винилпиридин	31.5	29.7	33.6	54.0

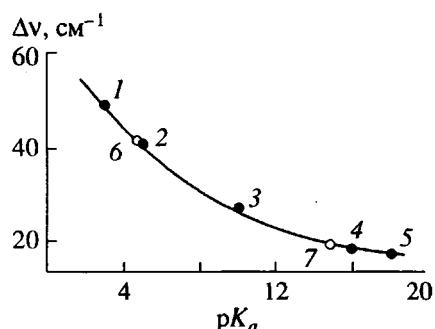


Рис. 3. Сдвиг полосы ИК-поглощения карбонильных групп винилпирролидона в средах с различными pK_a (по отношению к полосе поглощения в массе 1707 см^{-1}): 1 – хлоруксусная кислота, 2 – уксусная кислота, 3 – фенол, 4 – метанол, 5 – этанол, 6, 7 – на поверхности аэросила при малых и больших заполнениях соответственно. Пояснения в тексте.

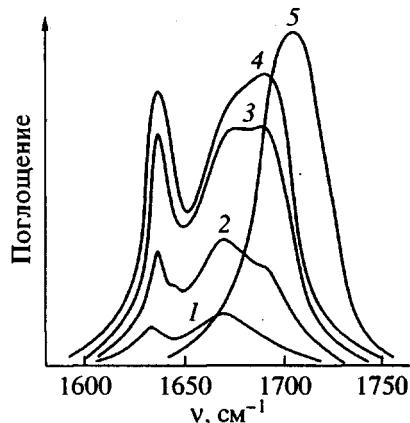


Рис. 4. ИК-спектры поглощения винилпирролидона адсорбированного на аэросиле при различных заполнениях поверхности [3]: 1 – 0.7; 2 – 1.5; 3 – 2.2; 4 – 3.0 мкмоль/м²; 5 – полоса поглощения карбонильных групп жидкого винилпирролидона.

этой системе указанный фактор, по всей вероятности, играет решающую роль. Действительно, для указанной системы при полимеризации на поверхности характерен выраженный эффект чередования звеньев (r_1 и $r_2 \rightarrow 0$, табл. 2); причем, как видно из рис. 1, составы сополимеров винилацетата с винилпирролидоном в адсорбционном слое на аэросиле (кривая 1) значительно отличаются от составов, получаемых при сополимеризации в массе (кривая 2), и весьма близки к тем, которые реализуются при сополимеризации этой пары в жидкой фазе в растворе в хлоруксусной кислоте (кривая 3). Как показано в работах [10, 11], в растворах уксусной и хлоруксусной кислот винилпирролидон образует Н-комплексы по карбонильной группе, вызывающие глубокую перестройку π -электронной структуры мономера и превращению его из

типовично электронодонорного ($e = -1.0$) в электроноакцепторный ($e = +1.5-1.8$). При этом увеличивается степень сопряжения двойной связи с заместителем и поляризация двойной связи, что, по-видимому, обусловлено частичным переносом протона и появлением заряда на заместителе. Такая трактовка подтверждается, в частности, сдвигом в низкочастотную область полосы поглощения карбонильной группы в ИК-спектрах винилпирролидона ($\nu_{C=O}$) при образовании им Н-комплексов с донорами протона, величина которого ($\Delta\nu$) тем больше, чем ниже pK_a донора (рис. 3).

При адсорбции винилпирролидона на гидроксилированной поверхности аэросила (тренированного в вакууме при 673 или 473 К) мономер образует с поверхностными группами OH водородные связи по карбонилу, приводящие к существенному низкочастотному сдвигу $\nu_{C=O}$ относительно поглощения в жидкой фазе в массе. При заполнениях поверхности до 1/3 монослоя этот сдвиг достигает $40-42 \text{ см}^{-1}$, при больших заполнениях часть мономера адсорбируется на менее кислых центрах и $\Delta\nu = 18-20 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4). По этим данным с помощью зависимости, приведенной на рис. 3, можно оценить протонодонорные свойства адсорбционных центров поверхности аэросила в Н-комплексах с винилпирролидоном: для более сильных центров $pK 5$, что соответствует pK уксусной кислоты; для менее сильных $pK 15$ (между метанолом и фенолом).

Обращает на себя внимание весьма интересный факт: как видно из рис. 1, сополимеры винилацетата с винилпирролидоном, формирующиеся на поверхности, содержат заметно меньше звеньев винилпирролидона, чем при полимеризации в растворе уксусной кислоты, т.е. в среде комплексообразователя, который по Н-донорным свойствам по отношению к винилпирролидону соответствует адсорбционным центрам поверхности аэросила. Константы сополимеризации в уксусной кислоте r_1 (винилацетат) = 0.05 и r'_2 (винилпирролидон) = 0.40 [10, 11], тогда как на поверхности $r_1 = 0.05$ и $r_2 = 0.10$ (табл. 2). Это расхождение, на наш взгляд, имеет достаточно принципиальный характер и обусловлено влиянием на сополимеризацию на поверхности дополнительного фактора – “неспецифического” (не влияющего на “истинные” реакционные способности) адсорбционного взаимодействия с поверхностью, сила которого для винилпирролидона существенно больше, чем для винилацетата (табл. 1). Таким образом, в системе винилацетат–винилпирролидон заметно проявляется действие фактора, играющего определяющую роль при сополимеризации в системах винилацетат–4-винилпиридин и MMA–4-винилпиридин.

Выше рассматривались результаты по сополимеризации в адсорбционном монослое, т.е. в условиях, когда влияние подложки должно проявляться наиболее отчетливо.

Нами также экспериментально изучена сополимеризация в системе винилацетат-4-винилпиридин на аэросиле при суммарном заполнении поверхности мономерами около четырех монослоев. Процесс проводили при 293 К и инициировали γ -излучением. Данные по составам сополимеров в этой системе представлены на рис. 5. Там же в сравнительных целях приведен состав сополимеров, полученных в адсорбированном монослое и в жидкой фазе (в массе). Данные по скоростям сополимеризации в системе винилацетат-4-винилпиридин при заполнениях в 1 и 4 монослоя представлены на рис. 2. Видно, что абсолютные скорости сополимеризации смесей одного и того же состава в толстом слое в ~5–6 раз выше, чем в монослое.

Из рис. 5 следует, что составы сополимеров, полученных в толстом адсорбционном слое, значительно отличаются от составов в монослое, приближаясь к составам, характерным для сополимеризации в массе. Например, при сополимеризации исходных смесей, содержащих 50 мол. % винилацетата, сополимеры, полученные в толстом слое, содержат в ~6 раз меньше звеньев винилацетата, чем в монослое.

Столь существенные различия, по нашему мнению, требуют специального анализа. При этом следует принять во внимание специфическую "анатомию" адсорбционного слоя в ходе полимеризации, в частности его концентрационную и кинетическую неоднородность.

Рассмотрим прежде всего характер распределения мономеров по сечению слоя. Условно разобьем это сечение на четыре зоны – по числу монослоев, пронумеровав их от 1 до 4 по мере удаления от поверхности. Очевидна избирательная адсорбция 4-винилпиридина в зоне 1, т.е. в слое непосредственно прилегающем к поверхности подложки. Действительно, при столь значительных различиях в теплотах адсорбции сомономеров на аэросиле (140 и 53 кДж/моль для 4-винилпиридина и винилацетата соответственно, табл. 1) 4-винилпиридин должен оказывать сильное вытесняющее действие на винилацетат.

Отметим также, что процесс роста развивается преимущественно в приповерхностных зонах 1 и 2, поскольку радикалы уже на ранних стадиях роста адсорбируются поверхностью; при этом следует учесть, что макрорадикалы при всех составах обогащены звеньями 4-винилпиридина, так что даже в мономерной смеси они, по-видимому, будут иметь достаточно плоскую развернутую конформацию со значительным числом звеньев, связанных с поверхностью сильными Н-связями.

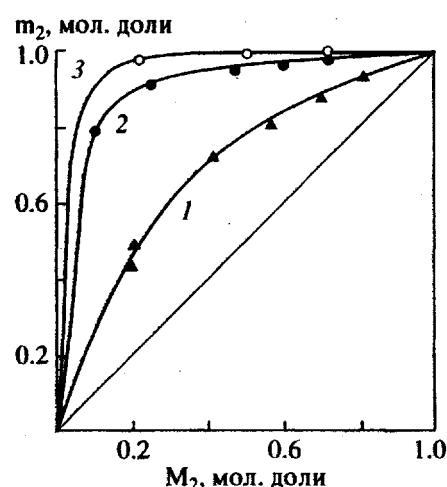


Рис. 5. Составы сополимеров ВА с 4ВП. (M₂) 1, 2 – сополимеризация на поверхности аэросила при монослоистом заполнении (1) и заполнении в четыре монослоя (2); 3 – в жидкой фазе (в массе).

зями. Реальность рассматриваемых эффектов концентрационной неоднородности реагентов в "толстых" адсорбционных слоях показана нами в работе [12].

В рассматриваемой системе реакция роста цепей протекает не только в зоне 1. По-видимому, "активной" областью являются зоны 1 и 2. Важным аргументом для такого заключения является то обстоятельство, что мономеры, находящиеся в зоне 2, т.е. непосредственно не связанные с адсорбционными центрами поверхности (свободные мономеры), обладают значительно более высокой реакционной способностью, чем связанные [2, 12, 13]. Особенно существенным этот эффект должен быть для сильно связанных 4-винилпиридина. Именно этот фактор, по всей вероятности, обуславливает и обогащение сополимеров звеньями 4-винилпиридина, и значительное повышение скорости сополимеризации в толстом слое по сравнению с монослоем.

Результаты настоящей работы показывают, таким образом, что при полимеризации на твердых поверхностях основными факторами, определяющими реакционную способность мономеров и макрорадикалов являются следующие.

1. "Истинная" реакционная способность при полимеризации в массе или в инертных растворителях, определяемая их химическим строением и характеризуемая стандартными значениями параметров P , Q и e .

2. Изменение "истинной" реакционной способности за счет комплексообразования с адсорбционными центрами поверхности.

3. Пребывание реагентов в поле действия адсорбционных сил, вызывающее соответствующие

энергетические и энтропийные изменения в системе.

Реальные реакционные способности при полимеризации на поверхности определяются соотношением этих трех факторов. Наблюдающееся в эксперименте существенное понижение абсолютных значений констант скоростей гомо- и перекрестного роста цепей на поверхности по сравнению с полимеризацией в объеме обусловлено главным образом действием фактора 3 и особенно существенно для систем с сильной адсорбционной связью. В системах со слабой связью реакционные способности реагентов при полимеризации на поверхности и соответственно абсолютные значения констант скоростей роста определяются факторами 1 и 3; относительные же реакционные способности и соответствующие константы сополимеризации определяются прежде всего фактором 1. Можно полагать, что в системах со слабой связью в основном сохраняются ряды реакционной способности мономеров и радикалов, характерные для полимеризации в массе и в инертных растворителях.

Результаты по сополимеризации в толстом адсорбционном слое указывают на значительную концентрационную и кинетическую неоднородность реагентов по сечению слоя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мономеры, растворители и осадители очищали по общепринятым методикам. Аэросил марки А-175 с удельной поверхностью 190 м²/г перед опытами "тренировали" сначала в токе кислорода (или на воздухе) при 723 К, а затем в вакууме при 673 К.

Опыты по сополимеризации проводили в двух вариантах – ампульном и спектроскопическом. В ампульных опытах на тренированный адсорбент наносили в вакууме нужные количества обезгаженных мономеров и проводили γ -облучение образцов. Затем образцы вскрывали, откачивали непрореагировавшие мономеры и выделяли полимеры либо после селективного растворения аэросила в плавиковой кислоте, либо путем экстракции адсорбированных полимеров пиридином. Турbidиметрическое титрование растворов полимеров проводили на фотоэлектрическом турбидиметре ТФ при 298 К по методике [14]. Для титрования сополимеров в системе винилацетат–4-винилпиридин в качестве растворителя использовали ДМСО, в качестве осадителя – воду, в системе винилацетат–винилпирролидон – соответственно хлористый метилен и воду. Исходная концентрация растворов полимеров для титрования составляла 0.005 г/100 мл. Титрование показало

наличие во всех образцах лишь одной реакции – сополимерной.

Составы сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии после соответствующей калибровки по гомополимерам. В сополимерах винилацетата с 4-винилпиридином содержание звеньев винилацетата определяли по полосе 1375 см⁻¹ (деформационные симметричные колебания С–Н в метильных группах), содержание звеньев 4-винилпиридина – по полосе 1610 см⁻¹ (одно из нормальных колебаний пиридинового кольца). Содержание звеньев винилпирролидона в сополимерах с винилацетатом определяли по полосе 1493 см⁻¹ (одно из колебаний лактамного цикла).

Спектроскопические опыты проводили в бессмазочной кварцевой кювете, в которую в специальном держателе, способном перемещаться вдоль оси кюветы, помещали таблетки аэросила. После тренировки адсорбента проводили адсорбцию сомономеров через паровую фазу. Давление и состав паровой фазы задавали, изменяя состав и температуру жидкых смесей мономеров в питателе. При этом использовали полученные нами кривые равновесия жидкость–пар. Состав адсорбированных смесей на аэросиле определяли спектроскопически после специальной калибровки. После γ -облучения в кювете, образцы откачивали в вакууме с прогревом для удаления непрореагировавших мономеров, после чего в той же кювете в вакууме снимали ИК-спектры, по которым определяли составы сополимеров. Полноту откачки мономеров контролировали главным образом по исчезновению полосы валентных колебаний связей С=С в области 1635–1640 см⁻¹. При откачке винилпирролидона в смеси с поливинилпирролидоном или его сополимерами этот способ не очень надежен из-за наложения на указанную полосу двойных связей довольно широкой полосы поглощения карбонильных групп поливинилпирролидона с максимумом 1655–1660 см⁻¹. В то же время винилпирролидон откачивается с поверхности аэросила очень медленно даже при 150°C. Все это, по-видимому, и послужило источником ошибок при определении состава сополимеров в системе винилацетат–винилпирролидон на аэросиле в работе [6]. В настоящей работе правильность определения составов сополимеров в спектроскопических опытах контролировали, проводя параллельно с ИК-спектроскопическими ампульные опыты, сопровождающиеся выделением и отмыкой полимеров с последующим определением их составов.

Монослойному заполнению поверхности мономерными смесями соответствовала их поверхностная концентрация 3.4 мкмоль/м². Глубина конверсии в опытах по сополимеризации не превышала 8%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.
2. Брук М.А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 148.
3. Павлов С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1992.
4. Павлов С.А., Брук М.А. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 271. № 2. С. 387.
5. Мунд С.Л., Брук М.А., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2631.
6. Павлова Л.В., Павлов С.А., Изюмников А.Л., Брук М.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 142.
7. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Т. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
8. Брук М.А., Павлов С.А., Исаева Г.Г., Юницкая Е.Я. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2143.
9. Павлов С.А., Павлова Л.В., Брук М.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2311.
10. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кащаева В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 381.
11. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
12. Брук М.А., Исаева Г.Г. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 891.
13. Брук М.А., Юницкая Е.Я., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1283.
14. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П. Инструкции по методам определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярно-весового распределения. М.: Химия, 1963.

Reactivity of Monomers and Macroradicals in Chain Propagation on Solid Surfaces

M. A. Bruk, L. V. Pavlova, and M. V. Kondrat'eva

*State Research Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 107120 Russia*

Abstract—Copolymer compositions and the rates of radiation-initiated copolymerization were studied for vinyl acetate–vinylpyrrolidone and vinyl acetate–4-vinylpyridine copolymerized on the surface of aerosil. Together with the data of homopolymerization and copolymerization on solid surfaces reported previously, the data of this study were used to identify the main factors that control the reactivity of the monomers and macroradicals in chain propagation in adsorption layers of different thickness.