

УДК 541(64+15+127)

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ,
АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ*Брук М. А.*

Рассмотрено современное состояние исследований процессов полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел, при инициировании их радиацией. Значительное внимание удалено результатам работ по количественному описанию элементарных стадий полимеризации на поверхности.

Библиография — 97 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	148
II. Общие закономерности полимеризации на поверхности	149
III. Молекулярные и структурные характеристики образующихся полимеров	156
IV. Адсорбция и молекулярный транспорт мономеров на поверхности. Системы с сильной и слабой адсорбционной связью	160
V. Количественное изучение элементарных стадий радикальной полимеризации в системах со слабой связью	162
VI. Полимеризация в адсорбционных полислоях	168
VII. Полимеризация в системах в сильной связью	170

I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел, в последние 20 лет привлекают значительное и все возрастающее внимание исследователей. Интерес к этим реакциям связан прежде всего с возможностями их использования для решения целого ряда практических задач. Эти процессы потенциально удобны для модификации поверхностных свойств различных твердых тел (в частности, минеральных наполнителей, пигментов, хроматографических сорбентов) и получения новых материалов (привитых полимерных волокон, пленок и мембран, органических и минерально-органических ионообменных материалов, различного рода текстильных материалов и др.) [1—4]. В последние годы значительный интерес к этим реакциям проявляется в связи с проблемами получения композиционных материалов методом полимеризационного наполнения [5—7] и капсулирования [8, 9]. Выяснение особенностей элементарных стадий полимеризации мономеров на поверхности, их связи с природой адсорбционного взаимодействия мономеров и полимеров, природой и реальной структурой твердого тела — подложки безусловно имеет и самостоятельное научное значение.

Для инициирования этих реакций используют введение специальных инициаторов [10—14], УФ-облучение [15, 16], механохимический метод [17], электрический разряд [18]. Весьма удобным и широко применяемым в исследовательской практике является воздействие ионизирующих излучений: гамма- и рентгеновских лучей, быстрых электронов. К настоящему времени процессы радиационно-инициированной полимеризации на поверхности изучены, пожалуй, в наибольшей степени. Рассмотрение этих процессов и составляет основной предмет данного обзора. Преимущественно рассматриваются реакции радиационной полимеризации мономеров на поверхности неорганических твердых тел в адсорбционных системах «открытого» типа. Полимеризация в клатратных комплексах и соединениях включения, которые можно назвать адсорбционными системами «закрытого» типа, рассматривалась в [19—22].

Вопросы, которым посвящен данный обзор, в той или иной степени отражены в ряде обобщающих работ [1, 5, 23, 24]. Наиболее систематически (по данным, опубликованным до 1972 г.) они рассмотрены в обзо-

ре [1]; достаточно обширная библиография по проблеме дана в [23]. Во всех указанных работах анализируются преимущественно брутто-кинетические закономерности процессов полимеризации на поверхности. Это связано прежде всего с тем, что исследования, касающиеся выявления механизма и особенностей элементарных стадий этих реакций, были выполнены лишь в самые последние годы. Результатам исследований элементарных стадий полимеризации в настоящем обзоре уделено главное внимание. Заметим, что значительная часть выводов, касающихся особенностей элементарных стадий радиационной полимеризации на поверхности, в частности реакций роста, передачи и обрыва цепей, применима и при использовании других способов инициирования.

Рассматриваемые в обзоре реакции в литературе называют по-разному: полимеризация на границе раздела «пары мономера — твердое тело», прививка из паровой фазы или газофазная прививочная полимеризация, полимеризация в адсорбционных слоях, тонкослойная полимеризация и т. п. Во всех этих случаях, по существу, обычно имеют в виду системы, состоящие из находящихся в равновесии твердого тела, адсорбированного на его поверхности мономера (при самых различных заполнениях поверхности — от долей монослоя до десятков и сотен монослоев) и паров мономера. В обзоре главным образом рассмотрены системы, в которых сильное специфическое взаимодействие полимеризующейся группы (связи $C=C$) мономера с твердым телом (характерное, в частности, для гетерогенно-катализитической полимеризации) отсутствует. В большинстве систем основной вклад в адсорбционное взаимодействие с поверхностью вносит заместитель при двойной связи.

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

1. О природе активных центров полимеризации

Процессы радиационной полимеризации на поверхности изучались преимущественно в температурном интервале $-50 \div +100^\circ\text{C}$. В этих условиях могут развиваться как ионные, так и радикальные цепи полимеризации.

а) Ионная полимеризация

При облучении твердых тел на их поверхности могут возникать разнообразные активные центры ионной природы, продолжительность жизни которых обычно значительно превышает время жизни ионных активных центров в жидких мономерах. Этот факт увеличивает вероятность развития ионных цепей полимеризации на поверхности. К сожалению, исследования процессов ионной радиационной полимеризации на поверхности сравнительно немногочисленны.

В [25—29] установлено, что при полимеризации стирола (СТ) на различных образцах двуокиси кремния процесс протекает одновременно по катионному и радикальному механизмам. Полимеризацию проводили при температурах, близких к комнатной, в сравнительно толстых адсорбционных слоях (5—7 монослоев). При этом доля полимера, образующегося по катионному механизму, увеличивается при повышении в SiO_2 примеси алюминия. В образцах с содержанием алюминия $10^{-2} \div 10^{-3}\%$ эта доля составляет 60—80%; при содержании алюминия $\sim 1\%$ по катионному механизму образуется практически весь полимер, а скорость процесса при прочих равных условиях [28] в несколько раз выше, чем в отсутствие примеси. Механизм полимеризации в этих системах установлен путем анализа молекулярно-массового распределения (ММР) полистирола (ПСТ), образующегося в различных условиях, в том числе и при использовании ингибирующих добавок различной природы. Молекулярные массы (ММ) полученного по радикальному механизму ПСТ составляют $10^5 \div 10^6$, по катионному — $10^3 \div 10^4$. В соответствии с этим гель-хроматограммы ПСТ имеют четко выраженный бимодальный характер. Образование низкомолекулярного ПСТ ингибируется аммиаком, высо-

комолекулярного — бензохиноном [26]. Суммарная энергия активации катионной полимеризации СТ на силикагеле близка к нулю, а кинетический порядок реакции по мощности дозы составляет $\sim 0,7$ (в интервале 0,03—3 Гр/с) [27]. Основная часть катионного ПСТ ($\sim 90\%$) не привита к поверхности двуокиси кремния. Радиационно-химический выход катионной полимеризации составляет $\sim 10^4$.

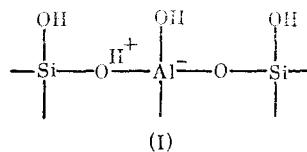
Аналогичные результаты по полимеризации СТ на SiO_2 получены и в работах [30—32]. Однако в опубликованной ранее работе [33] предполагается радикальный механизм радиационной полимеризации СТ на аэросиле Дегусса.

Низкие молекулярные массы катионного ПСТ в работах [25—29] связывают преимущественно с невырожденной передачей цепи на поверхность двуокиси кремния, в работах [30—32] — главным образом, с эффективной передачей цепи на мономер. По-видимому, определенную роль могут играть оба фактора. Однако следует иметь в виду весьма высокое значение относительной константы передачи цепи на мономер при катионной полимеризации СТ в жидкой фазе ($C_m \approx 2 \cdot 10^{-2}$ [34]); поэтому и при полимеризации на поверхности одна лишь передача цепи на мономер может снижать ММ катионного ПСТ до значений, наблюдающихся в эксперименте.

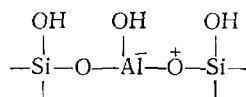
При анализе вероятности развития ионных цепей полимеризации того или иного мономера на поверхности помимо других факторов следует учитывать возможное осушающее действие твердого тела на систему, обусловленное прочным адсорбционным связыванием воды.

В работах [35—37] изучена радиационная низкотемпературная полимеризация изобутилена (ИБ) на силикагеле (СГ). Установлено, что в спектре ЭПР системы ИБ — СГ, облученной при -196 и -78°C , присутствуют концевые полимерные радикалы $\sim -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, что указывает на протекание полимеризации непосредственно при температуре облучения. Ингибирующее влияние добавок метиламина на выход концевых полимерных радикалов и полимера свидетельствует о катионном механизме полимеризации. Предполагается, что концевые полимерные радикалы образуются в результате рекомбинации растущих катионных полимерных цепей с электроном, освобожденным из ловушки. Показано, что выход этих радикалов зависит от концентрации ИБ на поверхности СГ, причем эта зависимость коррелирует с концентрационной зависимостью выхода полимера, определенной гравиметрически после разогрева облученных образцов. В области максимума обеих кривых, соответствующего монослойному заполнению поверхности, радиационно-химический выход концевых полимерных радикалов при -196°C равен 1,5; предполагая, что количество этих радикалов равно числу инициированных цепей полимеризации, авторы оценили радиационно-химический выход инициирования полимеризации $G_{\text{иц}}$. Важно отметить, что среднее число образовавшихся макромолекул полизобутилена, определенное из значений средневязкостных молекулярных масс ($M_v \approx 5000$), оказалось значительно (в ~ 30 раз) больше числа полимерных радикалов, из чего авторы справедливо делают вывод об эффективном протекании при полимеризации реакций передачи цепи.

Авторы работ [35—37] выдвинули следующие представления о механизме реакций инициирования и передачи цепи при полимеризации изобутилена на силикагеле. Предполагается, что оба процесса связаны с существованием на поверхности СГ кислотных бренстедовских центров, локализованных вблизи примесных атомов алюминия в тетраэдрической конфигурации



Протоны этих центров в отсутствие облучения не могут инициировать полимеризацию, так как компенсируют отрицательный заряд атомов алюминия. При γ -облучении в СГ образуются [38] парамагнитные центры типа



в которых дырка локализована на соседнем с алюминием атоме кислорода. Протон такого центра высвобождается и может либо захватить электрон и стабилизироваться в виде атома водорода, либо присоединиться к молекуле ИБ и образовать карбониевый ион $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, который ведет полимеризацию. О вероятном участии кислотных поверхностных центров СГ в инициировании полимеризации свидетельствует то, что уменьшение кислотности СГ предварительной обработкой его щелочью значительно уменьшает выход полизобутилена [36].

Что касается механизма реакции передачи цепи, то предполагается, что основной вклад в этот процесс вносит взаимодействие растущих макрокатионов с кислотными центрами поверхности СГ типа (I), в результате которого макрокатион нейтрализует заряд алюминия, а освободившийся протон, взаимодействуя с молекулой мономера, дает начало новой полимерной цепи. Макромолекулы полизобутилена образуются, по мнению авторов [35—37], также в результате взаимной рекомбинации концевых полимерных радикалов.

Определенное отношение к теме данного обзора имеют результаты работ по радиационной полимеризации жидких мономеров в присутствии различных твердых окислов [39—44], обстоятельно рассмотренные в [39]. Эти работы обычно проводились в условиях, когда слой порошка твердого окисла заливали жидким мономером; содержание мономера при этом составляло 40—80 масс.%. В этих исследованиях, главным образом, в работах, выполненных в НИФХИ им. Л. Я. Карпова [39—41], выдвинуты представления о корреляции между полупроводниковой природой окислов и механизмом полимеризации. Было показано, что полупроводники *n*-типа (электронные) ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 способствуют развитию катионных цепей, а полупроводники *p*-типа (дырочные) MgO , Cu_2O , NiO — развитию анионных цепей полимеризации.

б) Радикальная полимеризация

Основная часть выполненных к настоящему времени исследований посвящена изучению систем мономер — подложка, в которых радиационная полимеризация на поверхности развивается главным образом по радикальному механизму [1, 9, 45, 46]. Для доказательства радикального механизма полимеризации использовались данные по влиянию на процесс типичных радикальных ингибиторов (дифенилпикрилгидразила, O_2 , бензохинона) [33, 45]¹, данные по составам сополимеров и кинетике сополимеризации на поверхности [47, 49], а также по микроструктуре образующихся полимерных цепей [47]. Соответственно, процессы радикальной полимеризации на поверхности изучены наиболее подробно. Ниже везде, где это не оговорено особо, речь пойдет о радиационной полимеризации по радикальному механизму.

2. Адсорбционный механизм полимеризации

Одним из первых вопросов, возникающих при анализе механизма полимеризации на поверхности, так же, впрочем, как и при анализе других поверхностных реакций, является вопрос о том, протекает ли эта реак-

¹ При этом из-за снижения «активности» большинства ингибиторов на поверхности [48] эффективными оказываются количества ингибиторов, значительно превышающие стехиометрические.

ция по «адсорбционному», или по «ударному» механизму. В соответствии с первым — молекулы мономера адсорбируются, мигрируют по поверхности и наконец присоединяются к находящемуся на поверхности активному центру (активному концевому звену растущей цепи); при этом «рабочей» концентрацией мономера является его концентрация в адсорбционном слое. По второму механизму акты роста цепи происходят при соударении с активным центром молекул мономера непосредственно из паровой фазы; при этом «рабочей» является концентрация мономера в паровой фазе.

Вопрос о механизме полимеризации в середине 60-х годов был предметом дискуссии. В [33, 45, 46] на основании ряда брутто-кинетических данных был сделан вывод об адсорбционном механизме полимеризации на поверхности. При этом основным аргументом служило падение скорости полимеризации с повышением температуры при постоянном давлении паров мономера. В работах [16, 50, 51] развит ударный механизм полимеризации. По мнению авторов этих работ, такая температурная зависимость скорости полимеризации может быть обусловлена гибелью активных центров при повышении температуры и соответствующим уменьшением скорости инициирования полимеризации [50].

Результаты работ [9, 47, 53—55], по-видимому, доказывают адсорбционный механизм полимеризации в рассматриваемых системах. Найденная в этих работах зависимость констант скорости роста цепей k_p от механизма адсорбции и от природы адсорбционной связи мономера с подложкой может быть понята лишь в рамках адсорбционного механизма полимеризации. Например, как установлено в [47, 54], изменение теплоты адсорбции винилацетата (ВА) на АС/400² в области заполнений порядка половины монослоя сопровождается довольно резким (в несколько раз) изменением k_p . Важно отметить при этом, что указанное изменение k_p при различных температурах (20 и 50°С) происходит приблизительно в одной и той же области заполнений, тогда как давления в паровой фазе, соответствующие этой области заполнений, отличаются более чем в 20 раз.

Если для расчетов в качестве рабочей концентрации использовать поверхностную концентрацию адсорбированного мономера σ , то температурная зависимость величины k_p радикальной полимеризации описывается уравнением Аррениуса с «нормальными» значениями энергии активации роста E_p ³. Аналогичные расчеты с использованием концентрации мономера в паровой фазе дают отрицательные или аномально низкие значения E_p .

В более поздних публикациях по полимеризации на поверхности из паровой фазы авторы работ [16, 50, 51] придерживаются адсорбционного механизма полимеризации [52].

3. Термальные и диффузионные процессы, сопровождающие полимеризацию на подложке

Для корректного анализа кинетики полимеризации на поверхности необходима правильная оценка роли макрокинетических факторов, таких, в частности, как возможная неизотермичность процесса и диффузионные задержки при транспорте мономеров в реальных образцах адсорбентов (пористые зерна, таблетки, слой порошка и т. п.). К сожалению, во многих работах эти факторы должным образом не анализируются.

Разогрев образцов в поле облучения, не связанный с полимеризацией, при не слишком высоких мощностях дозы обычно несуществен. При

² Здесь и далее АС/200, АС/400 и т. д.— аэросил, тренированный в вакууме при 200°, 400°С и т. д.

³ Так например, значения E_p при полимеризации ВА и метилметакрилата (ММА) на аэросиле при монослоином заполнении поверхности мономерами составляют 17 и 32 кДж/моль соответственно [55].

мощностях дозы 1—10 Гр/с он, как правило, не превышает долей градуса. При анализе возможной неизотермичности системы за счет тепла, выделяющегося при полимеризации, следует иметь в виду, что, хотя реакционная зона составляет обычно лишь небольшую часть общего объема образца, из-за низкой теплопроводности образцов возможен существенный разогрев. При работе на образцах двукиси кремния в виде таблеток или порошка с удельной поверхностью $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$, пористостью слоя 80—90% и характерным размером слоя 0,5—1 см разогрев за счет полимеризации ММА и ВА при монослойном заполнении поверхности и мощностях дозы порядка 1 Гр/с составляет $1—10^\circ\text{C}$ [56]. При увеличении степени заполнения поверхности мономером разогрев существенно возрастает.

Поправку к стационарной скорости полимеризации $v_{\text{ст}}$, учитывающую разогрев, в случае опытов в замкнутой системе при малом объеме паровой фазы («без подпитки») можно рассчитать по выражению [57]

$$\frac{v_{\text{ст}}}{v_{\text{ст},0}} = \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0 + \Delta T_\infty} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \approx 1 + \frac{E}{RT_0^2} \Delta T_\infty$$

где T_0 — температура термостата, ΔT_∞ — стационарный разогрев, E — суммарная энергия активации процесса, $v_{\text{ст},0}$ — стационарная скорость в изотермических условиях. Величина ΔT_∞ связана с эффективной теплотой полимеризации $-\Delta H_{\text{эфф}}$ следующим соотношением

$$\Delta T_\infty = \frac{-\Delta H_{\text{эфф}}}{c} \frac{v_{\text{ст}}}{a}$$

где c — теплоемкость системы, a — экспериментально определяемый параметр, характеризующий скорость теплоотдачи от образца.

Более сложен учет возможной неизотермичности в опытах в открытой системе «с подпиткой», когда повышение температуры образца приводит к падению равновесной концентрации мономера на адсорбенте; при этом необходимо получить совместное решение уравнений кинетики полимеризации, адсорбции, диффузии и теплопроводности.

Рассмотрим далее вопрос о влиянии диффузионных задержек в слое адсорбента на стационарную кинетику полимеризации. При проведении полимеризации в условиях, когда образование полимера вызывает диффузионный поток мономера в образец, влияние диффузионных задержек на наблюдаемую стационарную скорость полимеризации ($v_{\text{ст}}$) проявляется в отклонении распределения концентрации мономера $\sigma(x)$ по сечению образца от равновесного, что приводит к уменьшению наблюдаемой скорости полимеризации и появлению ее зависимости от толщины образца L . В тех случаях, когда среднее падение концентрации мономера $\Delta\sigma$ в образце мало по сравнению с равновесной адсорбцией σ^* , скорость полимеризации приближенно можно считать постоянной по сечению образца. При этом $\sigma(x)$ описывается простым параболическим законом, а $\Delta\sigma$ определяется [56] выражением:

$$\overline{\Delta\sigma} = v_{\text{ст}} L^2 / 12 D_{\text{эфф}}$$

где $D_{\text{эфф}}$ — эффективный коэффициент диффузии мономера в образце. Координата x отсчитывается от центра образца. Вопрос о величине отклонения проанализирован в [56], где показано, в частности, что при полимеризации ВА, ММА, СТ на таблетках аэросила толщиной $\sim 2 \text{ мм}$, спрессованных под давлением $300 \text{ кг}/\text{см}^2$, при заполнениях поверхности мономером около монослоя, температуре 50°C и мощности дозы облучения 0,35 Гр/с значение $\Delta\sigma$ не превышает 10% от σ^* .

Однако в случае полимеризации в области небольших концентраций адсорбированного мономера, когда требуется провести реакцию до конверсий, близких или превышающих σ^* , влияние диффузионной задержки на наблюдаемую скорость полимеризации может быть значитель-

ным. Следует отметить, что с уменьшением концентрации мономера заметно падают значения $D_{\text{эфф}}$, что в свою очередь также усиливает влияние диффузии на скорость полимеризации при малых концентрациях. В этих условиях зависимостью скорости от координаты x пренебречь нельзя, и распределение концентрации мономера по сечению образца для случая линейного обрыва кинетических цепей описывается выражением [58]:

$$\sigma(x) = \sigma^* \frac{\text{ch}\{(k_p/k_x)(v_i/D_{\text{эфф}})^{1/2}x\}}{\text{ch}\{(k_p/k_x)(v_i/D_{\text{эфф}})^{1/2}(L/2)\}}$$

где v_i — скорость инициирования, k_p — константа скорости роста цепи, k_x — константа скорости линейного обрыва. При этом наблюдаемая скорость полимеризации пропорциональна $1/L$.

4. Брутто-кинетические закономерности полимеризации

Рассмотрим прежде всего вопрос о влиянии подложки на скорость полимеризации мономеров на поверхности. В табл. 1 приведены значения, радиационно-химических выходов полимеризации в некоторых системах, рассчитанные по данным [32, 47, 56]. Обращают на себя внимание высокие значения выходов полимеризации, рассчитанных на единицу энергии, поглощенной адсорбированным мономером, $G_{\text{пол}}^*$; они значительно превышают значения для полимеризации тех же мономеров в массе*. Аналогичные результаты получены и в других работах (см. [1]). Таким образом, для ряда систем можно говорить о значительном ускоряющем действии подложек на полимеризацию. Механизм этого действия будет рассмотрен ниже.

Анализ имеющихся результатов показывает (см., например, табл. 1), что при полимеризации на поверхности в отличие от процессов в жидкой фазе весьма часто реализуется линейный обрыв кинетических цепей (порядок зависимости скорости реакции от мощности дозы облучения $n_i = 1$); причины этого будут рассмотрены ниже. Конкретные механизмы линейного обрыва в различных системах могут быть разными. При полимеризации на аэросиле винилацетата и некоторых других мономеров с высокоактивными растущими радикалами реализуется, по-видимому, механизм, связанный с вырожденной передачей цепи к гидроксильным группам поверхности и образованием радикалов, активность которых значительно ниже, чем активность растущих макрорадикалов; кинетически это проявляется как обрыв цепей [47, 59]. Этот механизм подтверждается, в частности, тем, что при уменьшении содержания гидроксильных групп на поверхности аэросила, например, за счет повышения температуры тренировки до 900°C , скорость обрыва при полимеризации ВА падает, а n_i отклоняется от единицы в сторону меньших значений [56]. На метилированном аэросиле, не содержащем гидроксильных групп, $n_i = 0,5$, т. е. реализуется квадратичный обрыв кинетических цепей [47]. Аналогичный механизм обрыва предполагается в [33] для полимеризации ММА на аэросиле; отмечается, что по мере увеличения количества образовавшегося на поверхности полимера n_i уменьшается от 1 до 0,5.

Достаточно распространенным является, по-видимому, обрыв цепей, связанный с окклюзией растущих макрорадикалов. При этом совсем не обязательно полное «захоронение» растущего активного центра. Достаточно существенное уменьшение удельной скорости роста, обусловленное снижением локальной концентрации мономера вблизи активного центра, кинетически будет проявляться как обрыв цепи. Как экспериментальное указание на роль окклюзионных явлений при обрыве пе-

* Значения $G_{\text{пол}}^*$ пропорциональны относительной или приведенной скорости полимеризации v/σ , выраженной волях от исходного количества мономера на поверхности в единицу времени (например, в с^{-1}).

Таблица 1

Некоторые брутто-кинетические характеристики процессов радиационной полимеризации мономеров на поверхности (заполнение поверхности мономерами около монослоя, температура 50° С, мощность дозы 0,35 Гр/с) [32, 47, 56]

Мономер	Адсорбент	n_i^*	$G_{\text{пол.}} \cdot 10^{-4}$	$G_{\text{пол.}}^* \cdot 10^{-4}$	$G_{\text{пол.}}^{\text{об}} \cdot 10^{-4}$
ВА	AC/400	1	0,7	12	3,5**
ВА	AC/700	1	0,6	10	3,5**
ВА	AC/900	0,8	—	—	3,5**
ВА	MAC ***	0,5	2,0	120	3,5**
MMA	AC/400	1	0,6	10	0,9
MMA	AC/200	1	1,0	15	0,9
МА	AC/400	1	2,6	43	7**
БМА ****	AC/400	0,8	0,3	5	0,6
СТ	AC/400	0,7	0,3	10	0,04**

Примечания. Удельная поверхность адсорбентов составляет $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Полимеризация всех мономеров, кроме СТ, идет по радикальному механизму; полимеризация СТ на поверхности аэросила идет одновременно по катионному и радикальному механизмам, в объеме — по радикальному механизму. Обозначения: $G_{\text{пол.}}$ и $G_{\text{пол.}}^*$ — радиационно-химические выходы полимеризации на поверхности, рассчитанные на 100 эВ энергии, поглощенной всей системой и мономером соответственно; $G_{\text{пол.}}^{\text{об}}$ — радиационно-химический выход полимеризации в объеме (в массе) на начальных стадиях; МА — метилакрилат; БМА — бутилметакрилат.

* Изученный интервал мощностей дозы 0,05—5 Гр/с.

** Расчет по данным [95].

*** Метилированный аэросил; удельная поверхность $\sim 60 \text{ м}^2/\text{г}$.

**** Температура 25° С.

ней можно рассматривать результаты работы [60] по радиационной полимеризации акрилонитрила (АН) на кремнеземных волокнах. Установлено, что n_i изменяется от 0,5 до 1 при переходе от беспористого к мелкопористому волокну. Окклюзионный механизм дезактивации растущих макрорадикалов при полимеризации акриловой кислоты на каолине предполагается в [61]. С помощью метода ЭПР окклюзионный механизм обрыва цепей установлен при полимеризации АН на силикагеле КСК-2 [62]. Методами пост-полимеризации и ЭПР показано, что при полимеризации MMA на аэросиле при температуре 25° С кинетический обрыв всех растущих радикальных цепей не сопровождается химической гибелью макрорадикалов; по невполне ясным в настоящее время причинам растущие макрорадикалы в определенный момент претерпевают окклюзионную иммобилизацию, в результате которой удельная скорость роста уменьшается в ~ 300 раз; при повышении температуры системы (например, до 70° С) наблюдается «оживление» кинетических цепей⁵.

Представляется вероятным несколько вариантов окклюзии, например: 1) самоокклюзия цепей в мелких порах за счет зарастания транспортных «окон» поры по мере роста цепи; 2) окклюзия в порах с малыми окнами (особенно в тупиковых порах), происходящая за счет роста других цепей, перекрывающих транспорт мономера в пору; при этом отмечено В. А. Кабановым (см. [1]), n_i может быть меньше единицы. Труднее представить себе окклюзионную иммобилизацию макрорадикала, растущего на открытой поверхности. В некоторых системах с весьма слабым адсорбционным взаимодействием звеньев макромолекулы с поверхностью, по-видимому, возможна дезактивация макрорадикала в результате конформационного перехода развернутая цепь — плотная глобула (типа «коллапса») с локализацией активного центра внутри глобулы. Реальный механизм окклюзионного обрыва растущих цепей при полимеризации на поверхности твердых тел ни для одной из систем пока что не установлен.

Вполне возможным представляется также линейный обрыв растущих радикальных цепей на примесях, например, на ионах железа. Что касается механизма квадратичного обрыва цепей полимеризации на по-

⁵ См. Юницкая Е. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1986.

верхности, то в силу очевидной заторможенности тепловой диффузии макрорадикалов на поверхности (см. также гл. V) представляется возможным преобладание в некоторых системах «реакционного» или «химического» механизма диффузии, когда встреча растущих активных центров и их гибель происходят вследствие их перемещения по поверхности за счет самой реакции роста.

Изучение температурной зависимости скорости полимеризации показало, что соответствующая энергия активации $E_{\text{общ}}$ в различных системах колеблется от 0 до 40 кДж/моль и обычно уменьшается с ростом степени заполнения поверхности мономером [55, 63]. Установлено [55], что последнее связано с соответствующим уменьшением энергии активации роста цепей полимеризации E_p (см. далее гл. V, табл. 3).

В ряде работ [1, 64] отмечались высокие кинетические порядки процесса полимеризации по концентрации адсорбированного мономера. Авторы указанных работ связывают эти результаты с образованием ассоциатов мономеров на поверхности подложки. Можно полагать, однако, что эти результаты вполне вписываются в общую концепцию, основанную на зависимости константы скорости роста цепей от характера адсорбционной связи, а также от степени заполнения поверхности мономером и толщины адсорбционного слоя, которая развита ниже (см. гл. V и VI).

III. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

1. Структурные и конформационные особенности макромолекул и их распределение на поверхности

Применительно к процессам радиационной полимеризации на поверхности вопросы о строении образующихся макромолекул и их распределении на подложке стали предметом специального изучения лишь в последние годы. Молекулярно-массовое распределение полимеров, образующихся при полимеризации СТ и ММА на силикагелях, изучено в [25—29, 65, 66] методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Полимеризацию проводили при весьма высоких концентрациях мономеров и конверсиях. Полученные данные использованы в основном для раздельного определения выходов радикального и ионного, привитого и непривитого полимеров. Показано, что доля привитого ПСТ очень мала (15—20%), тогда как для полиметилметакрилата (ПММА) эта доля составляет 70—80%. Отметим, что в изучавшихся условиях СТ полимеризовался преимущественно по катионному, а ММА — по радикальному механизмам. В [29] показано, что доля привитого ПСТ выше, если полимеризацию проводить за счет пост-эффекта после предварительного облучения силикагеля в вакууме. Влияние концентрации мономера на ММР полистирола, полученного радиационной полимеризацией СТ на силикагеле, рассмотрено в [31]. Метод ГПХ использован в [67] для изучения молекулярных характеристик ПСТ, образующегося при радиационной полимеризации СТ в пористой структуре древесины.

В [68] установлено, что на начальной стадии полимеризации винилацетата на аэросиле (при конверсиях до 1/3 эффективного монослоя) образуются линейные макромолекулы, а $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$. При дальнейшей полимеризации происходит эффективное разветвление макромолекул и резкое уширение ММР. В интервале конверсий от 1/3 до 2/3 монослоя (дозы облучения 0,3—0,6 КГр) ширина ММР увеличивается в ~ 3 раза, а фактор разветвленности — в 2,5 раза. Предполагается, что эти изменения связаны с радиолизом полимера и реакциями передачи цепи на полимер.

Методом ИК-спектрометрии изучены конформационные особенности полимеров, образующихся при полимеризации ВА и ММА на аэросиле (AC/400 и AC/200), до их отделения от поверхности [47, 56]. Показано,

что довольно высокая доля звеньев образующихся ПВА и ПММА связана с поверхностью аэросила водородными связями (между СО-группами полимеров и OH-группами поверхности). Доля связанных с поверхностью звеньев возрастает, в частности, при уменьшении концентрации мономера σ , при которой осуществляется синтез, и при концентрациях менее 1/4 монослоя составляет 70—80%. Этот результат указывает на то, что образующиеся в данных условиях макромолекулы имеют развернутые конформации. Если полимеризация проводится при высоких концентрациях адсорбированного мономера (несколько монослоев и более), молекулы ПММА на поверхности имеют, по-видимому, форму неплоского клубка.

Методами ЯМР высокого разрешения на протонах и ^{13}C изучена микроструктура макромолекул, образующихся при полимеризации на поверхности [47, 56]. Установлено, в частности, что ПВА и ПММА, синтезированные на аэросиле, имеют атактическую структуру, близкую к структуре полимеров, получаемых при радикальной полимеризации в жидкой фазе. В то же время ПММА, полученный при малых заполнениях поверхности мономером ($\sim 1/4$ монослоя), содержит более высокую долю изотактических триад [56]. Можно полагать, что это обусловлено более сильной адсорбционной связью как мономера, так и полимера с поверхностью, и более жестким стереохимическим контролем актов роста цепи при малых σ . Обогащен изотактической структурой по сравнению с жидкофазным радикальным полимером и поли-*n*-бутилметакрилат, синтезированный на аэросиле [9].

Существенный интерес, в особенности с практической точки зрения, представляет характер распределения образующегося полимера на поверхности. В ряде работ указывается на значительную неоднородность этого распределения. При изучении полимеризации ММА и СТ на MgO и аэросиле на основании кинетических данных сделан вывод о том, что более или менее полное «зарастание» поверхности подложки полимерами происходит при образовании 3—6 эффективных монослоев полимеров на аэросиле и 10—20 на MgO [1, 33].

Характер распределения макромолекул ПСТ, ПММА и полиакрилонитрила (ПАН), привитых к поверхности MgO в результате радиационной полимеризации мономеров из паровой фазы, исследован в [69, 70]. Изучены также распределение частиц MgO по размерам методом седиментации в углеводородной среде, адсорбция на порошках окиси магния стеариновой кислоты, которая способна к необратимой адсорбции на немодифицированных участках поверхности MgO , и другие характеристики. Измерения показали, что по мере увеличения количества привитого ПСТ (от 1 до 25 эффективных монослоев) агрегаты частиц MgO в толуоле постепенно распадаются вследствие органофилизации поверхности отдельных частиц MgO . Характеристический размер агрегатов изменяется при этом от 20 до 0,5 мкм; размер отдельной частицы MgO составляет 0,01—0,1 мкм, т. е. полной дезагрегации все же не происходит. Показано, что даже при максимальном количестве привитого ПСТ приблизительно 1/3 поверхности MgO не покрыта полимером и сохраняет способность адсорбировать стеариновую кислоту. Близкая картина имеет место в случае прививки ПММА и ПАН.

Авторы работ [69, 70] пришли к выводу о «мозаичном» характере радиационной прививки макромолекул на поверхности минеральных носителей. Мозаичный характер прививки авторы объясняют неоднородностью исходной поверхности; они полагают, что на поверхности имеются участки, на которых не происходит адсорбции и, соответственно, полимеризации мономеров. В [1] неравномерность распределения привитого полимера связывают с более высокой скоростью инициирования прививки к уже образовавшемуся на поверхности полимеру, чем к исходной подложке. Для более определенного ответа на вопрос о причинах неоднородного распределения полимеров на поверхности необходимы дополнительные исследования. Однако во всех случаях при анализе этого вопроса следует, в частности, учитывать реальную конформацию макромолекул на поверхности.

2. Об эффективности прививки макромолекул к поверхности

Уже в ранних работах по «подпучковой» радиационной прививке полимеров из паровой фазы (см. [1]) было обращено внимание на то, что этот способ в отличие от прививки из жидкой фазы дает обычно незначительное количество гомополимера, что указывает на высокую эффективность прививки макромолекул. По данным этих работ, количество непривитого полимера обычно не превышало 5% от общего содержания полимера. Эти результаты авторы связывают с тем, что в условиях экспериментов, использованных в этих работах (при достаточно низкой концентрации мономера на поверхности), основная часть инициирующих полимеризацию активных центров возникает из материала подложки, что может приводить к возникновению ковалентной связи образующихся макромолекул с подложкой в стадии инициирования. Предполагалось также [1, 45], что низкомолекулярные радикалы, образующиеся в системе при облучении, до их перехода в паровую фазу и гибели не успевают инициировать полимеризацию, поскольку время их пребывания в адсорбированном состоянии τ_a мало по сравнению с характеристическим временем акта роста цепи полимеризации τ_p :

$$\tau_a \ll \tau_p \quad (1)$$

Однако в последующих работах [26, 65, 71] было установлено, что количество непривитого полимера обычно заметно больше, чем указывалось в ранних работах, хотя и существенно ниже, чем при прививке из жидкой фазы. При полимеризации ВА, АН, ММА на аэросиле оно составляет 10—50% от общего количества [71]. При анализе этих результатов следует иметь в виду, что в большинстве опытов соотношение (1), по-видимому, не выполняется. Из-за пористости реальных образцов адсорбентов (слой порошка, пористая таблетка и т. п.) суммарное время пребывания низкомолекулярного радикала в адсорбированном состоянии в процессе его диффузии по образцу к месту возможной гибели (τ_a^2) вследствие многократной реадсорбции на стенах пор обычно оказывается больше, чем τ_p . Вследствие этого большая часть низкомолекулярных радикалов успевает принять участие в полимеризации на поверхности [71].

Суммарное время пребывания диффундирующего агента в реальном образце можно описать соотношением [72]:

$$\tau_D = l^2 / 3D_{\text{эфф}}$$

где l — полутолщина образца. В типичных системах со слабой связью $D_{\text{эфф}}$ молекул мономеров составляет 10^{-3} — 10^{-5} см²/с [73]. Можно полагать, что для низкомолекулярных радикалов типа радикалов передачи цепи на мономер и им подобных $D_{\text{эфф}}$ имеет обычно тот же порядок величины. В большинстве опытов по полимеризации доля поверхностного диффузионного потока мономера в образце от общего достаточно велика [73], так что τ_a^2 близко к τ_D . Оценка величины τ_a^2 для низкомолекулярных радикалов передачи цепи на мономер при полимеризации винилацетата на аэросиле (образец в виде таблетки толщиной 2 мм и пористостью $\sim 80\%$) дает значение ~ 10 с (при $\tau_a \sim 10^{-4}$ с), тогда как $\tau_p \sim 10^{-2}$ — 10^{-1} с [55, 73]. Конечно, в каждом конкретном случае ситуацию нужно оценивать отдельно с учетом высказанных соображений.

При анализе экспериментальных результатов с точки зрения эффективности прививки следует учитывать ряд дополнительных обстоятельств. Дело в том, что эффективность прививки определяется путем обработки образцов после полимеризации растворителями для экстракции непривитого полимера с поверхности. Для получения корректных результатов необходим правильный выбор растворителя. При этом, с одной стороны, нужно учитывать то, что используемое соединение должно быть не только хорошим растворителем полимера, но и хорошим «вытеснителем» его с поверхности адсорбента [71]. С другой стороны, следует иметь в виду возможность гидролиза под действием раст-

ворителя ковалентной связи макромолекулы с подложкой или гидролитического разрыва главной цепи макромолекулы [65, 71, 74]. В [74] отмечается гидролитическая нестойкость связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ и устойчивость связи $\text{Si}-\text{C}$.

3. Вторичные реакции в образующихся полимерных цепях. Радиолиз полимеров на поверхности

Важной особенностью процессов радиационной полимеризации является то, что макромолекулы после своего образования подвергаются в течение некоторого времени действию излучения. В ряде работ [65, 67, 68] обращено внимание на то, что при полимеризации на поверхности те или иные проявления радиолиза полимеров наблюдаются при очень малых дозах облучения (менее 1 кГр). При полимеризации в масле вторичные радиационные реакции в полимерах в области таких малых доз обычно не проявляются. Авторы работы [68] установили эффективное разветвление макромолекул ПВА на аэросиле и резкое уширение ММР в области доз $\sim 0,5$ кГр. Они же отмечают падение средненесченных значений ММ для ПВА с увеличением продолжительности полимеризации при дозах ~ 1 кГр; по их предположению, этот эффект обусловлен сенсибилизирующим влиянием подложки на радиолиз макромолекул. Авторы работы [65] обращают внимание на радиационную деструкцию ПММА на силикагеле при дозах 1,2—5 кГр; они также делают вывод об ускорении этого процесса подложкой, хотя экспериментальные данные по сопоставлению результатов облучения ПММА на поверхности силикагеля и «в блоке», на основании которых делается этот вывод, не вполне корректны из-за значительных различий в ММ сравниваемых образцов ПММА. На ускорение под действием подложки радиационной деструкции ПСТ в процессе прививки СТ на древесину указывается и в [67].

Представляет существенный интерес специальное изучение радиолиза полимеров на поверхности твердых тел, в том числе в модельных системах в отсутствие мономера. В [75] изучено действие радиации на ПСТ, нанесенный и привитый на силикагель. Показано, в частности, что происходит радиационная деструкция привитого полимера; радиационно-химический выход разрывов составляет 2. Присутствие гомополимера подавляет деструкцию. При облучении ПСТ «в блоке» происходит сшивание полимера; $G_{\text{сш}} \approx 0,17$.

В [32] исследованы некоторые особенности радиолиза деструктирующего (ПММА) и преимущественно сшивающегося (полиметилакрилат ПМА) полимеров, нанесенных на аэросил⁶. Полимеры наносили на аэросил путем полимеризации мономеров на поверхности. Установлено, что радиационно-химический выход разрывов главных цепей ПММА G_p^* , определенный измерением ММ полимеров вискозиметрическим методом и пересчетом на единицу энергии, поглощенной полимером, в случае облучения на аэросиле существенно больше, чем выход разрывов при облучении ПММА «в блоке». Когда количество нанесенного на аэросил полимера близко к эффективному монослою, значение G_p^* составляет 5—10 (в зависимости от условий синтеза и, соответственно, от конформации макромолекул), тогда как при облучении ПММА «в блоке» значение этого выхода близко к 1. При увеличении количества полимера на поверхности G_p^* монотонно снижается.

При облучении ПММА на поверхности значительно более высоким оказывается и радиационно-химический выход полимерных радикалов G_{R}^* . При концентрациях ПММА на аэросиле $\sim 0,05$ и $\sim 0,5$ эффективного монослоя начальный выход концевых радикалов G_{R}^* , определенный методом ЭПР, составляет ~ 350 и ~ 70 соответственно, в то время как этот выход равен 3—4 при облучении образца в «блоке». Это обус-

⁶ См. также Bruk M. A., Isaeva G. G., Yunitskaya E. Ya., Pavlov S. A., Abkin A. D. Radiat. Phys. Chem., 1986, v. 27, p. 79.

ловлено главным образом эффективной передачей энергии излучения, поглощаемой частицами двуокиси кремния, к их поверхности и адсорбированному на ней полимеру. Ранее аналогичные эффекты отмечались при изучении радиолиза адсорбированных низкомолекулярных углеводородов [76—79].

Привлекает внимание также тот факт, что в сравниваемых условиях G_R^* заметно больше, чем $2G_p^*$. По-видимому, значительная часть разрывов главных цепей локализована вблизи концов макромолекул и не фиксируется путем измерения их средних ММ вискозиметрическим методом.

Радиолиз ПМА на поверхности аэросила изучали для образцов, содержащих ~ 2 и ~ 4 эффективных монослоя полимера [32]. Исходная молекулярная масса полимеров (\bar{M}_n) составляла $\sim 10^7$. Облучение образца в блоке приводило к эффективному сшиванию ПМА: при дозе 1—1,5 кГр содержание гель-фракции составляло $\sim 50\%$. При облучении на поверхности дозами до 10 кГр гелеобразование не имеет места, а происходит эффективная деструкция макромолекул, причем начальный выход $G_p^* \approx 5—10$. При последующем облучении постепенно появляется гель-фракция. Для образования 50% гель-фракции в полимере на подложке необходимы дозы в 20—50 раз большие, чем «в блоке». Предполагается, что столь значительное подавление гелеобразования при облучении ПМА на поверхности обусловлено изменением соотношения выходов разрывов и сшивок в пользу первого процесса, а также топологическими особенностями образца (малая толщина слоя полимера, «островковый» характер его распределения).

Таким образом, полученные результаты демонстрируют значительное ускорение радиационной деструкции и изменение направления процессов радиолиза полимеров на поверхности частиц двуокиси кремния. Эти результаты представляются весьма важными не только для выяснения деталей полимеризации на поверхности, но и для исследований радиационной стойкости наполненных полимерных материалов и их радиационной модификации.

IV. АДСОРБЦИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ТРАНСПОРТ МОНОМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ. СИСТЕМЫ С СИЛЬНОЙ И СЛАБОЙ АДСОРБИОННОЙ СВЯЗЬЮ

Как уже отмечалось в гл. II, радиационная полимеризация на поверхности протекает обычно по адсорбционному механизму. Поэтому вопрос о связи особенностей элементарных стадий полимеризации, в частности реакций роста цепей, с характером адсорбции и поверхностной подвижностью мономеров и полимеров является одним из центральных в рассматриваемой проблеме. Анализ адсорбционных равновесий и молекулярного транспорта мономеров в образцах необходим также для определения истинной концентрации мономеров в зоне реакции.

В [1] приведены результаты изучения равновесной адсорбции ММА и СТ на аэросиле и окиси магния на весах Мак-Бэна. Вывод авторов о мономолекулярном характере адсорбции в этих системах, по нашему мнению, не вполне обоснован. В [80, 81] калориметрическим методом определены теплоты адсорбции некоторых мономеров на силикагеле КСК-2. Отмечается существенное падение теплот адсорбции по мере увеличения заполнения поверхности (при заполнениях менее монослоя). Равновесная адсорбция акриловой и метакриловой кислот на каолине изучена в [61].

Подробное исследование адсорбционных равновесий, механизма и динамики адсорбции широкого круга мономеров на образцах двуокиси кремния (главным образом, аэросила и его модификации) проведено в [47, 56, 73, 82]. По совокупности полученных результатов авторы этих работ разделяют изученные системы на две основные группы. В системах первой группы значения теплот адсорбции $-\Delta H_a$ составляют 30—90 кДж/моль, адсорбция нелокализована, обратима и характеризуется

высокой поверхностной подвижностью мономеров. Такой характер имеет адсорбция на SiO_2 большинства изученных виниловых мономеров (ВА, АН, СТ, ММА, тетрафторэтилена и др.). Эти системы были названы системами «с слабой связью».

Основными адсорбционными центрами поверхности двуокиси кремния в этих системах являются поверхностные гидроксильные группы, которые образуют водородные связи с полярными функциональными группами молекул мономеров (ММА, АН, ВА и др.) или слабые π-комплексы с системой сопряженных двойных связей (СТ). Прочность этих адсорбционных связей в определенной степени может быть охарактеризована величиной смещения полосы поглощения гидроксильных групп поверхности в области 3750 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{ОН}}$) при адсорбции.

В некоторых системах (например, при адсорбции ВА и АН на АС/400) установлено изменение характера адсорбции мономеров в области заполнений около половины эффективного монослоя. Показано, в частности, что в этой области заполнений происходит падение теплоты адсорбции, особенно существенное в случае ВА (на $\sim 17 \text{ кДж/моль}$), заметное сужение полос поглощения в спектрах ПМР адсорбатов, а также смещение полосы поглощения карбонильных групп ВА в ИК-спектрах [82].

Для систем второй группы характерна локализованная, активированная адсорбция, необратимая при комнатных температурах [56, 73]. В таких системах молекулы мономера образуют с поверхностью связи, близкие по прочности к химическим. Эти системы были названы системами «с сильной связью». К таким системам из числа изученных авторами указанных выше работ, относятся, в частности, акриловая кислота на аминированном аэросиле, 4-винилпиридин (4-ВП) на карбоксилированном аэросиле, 4-ВП на аэросиле в присутствии воды (в них образуются ионные связи). При адсорбции 4-ВП и N-винилпирролидона (N-ВП) на аэросиле ионные связи не образуются, однако прочность адсорбционных комплексов и характер адсорбции заметно отличаются от систем со слабой связью. Для систем с сильной связью характерны значения теплот адсорбции 100—200 кДж/моль и весьма низкая поверхностная подвижность мономеров.

Следует отметить, что предложенное выше разделение систем с сильной и слабой адсорбционной связью в определенной степени условно. Одна и та же система может «переходить» из одной группы в другую, например, при значительном изменении степени заполнения поверхности или температуры. Ряд систем занимают по своим характеристикам промежуточное положение. Тем не менее, предложенная классификация представляется целесообразной, прежде всего, вследствие значительных отличий в характере процессов полимеризации мономеров в двух группах систем.

Существенный интерес представляет изучение процессов поверхностного молекулярного транспорта мономеров. Главным в этой проблеме является анализ возможного влияния поверхностной диффузии мономеров на наблюдаемую константу скорости роста цепей полимеризации. В [56, 73] определены коэффициенты поверхностной диффузии мономеров D_s для ряда систем со слабой связью (ВА—АС/400, ММА—АС/200, ММА—АС/400, СТ—АС/200, ВА—МАС). Оказалось, что в указанных системах при температурах порядка 50°C и заполнениях около монослоя D_s составляет 10^{-5} — $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$. Значения D_s быстро возрастают при повышении температуры (при этом энергия активации поверхностной диффузии уменьшается при увеличении концентрации адсорбированного мономера σ). В пределах монослоя значения D_s существенно возрастают с ростом σ , проходя в некоторых системах (например, ВА—МАС) через максимум.

Таким образом, для систем со слабой связью характерны высокие значения D_s мономеров, близкие к коэффициентам диффузии в невязких жидкостях. В системах с сильной связью значения D_s значительно ниже; например D_s для 4-ВП на аэросиле составляет 10^{-8} — $10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

V. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ СО СЛАБОЙ СВЯЗЬЮ

Весьма важным этапом выявления характерных особенностей реакций полимеризации на поверхности твердых тел является определение констант скоростей элементарных стадий этих реакций. В течение последних нескольких лет в этой области достигнут существенный прогресс. В серии работ [48, 53—56, 73] удалось определить скорости инициирования v_i , времена жизни кинетических цепей τ , константы скорости роста k_p и некоторые другие кинетические параметры радикальной полимеризации ряда мономеров на поверхности двуокиси кремния при радиационном инициировании процесса.

Отдельные попытки оценки констант скоростей роста при радиационной полимеризации на поверхности предпринимались и раньше. В [50, 51] рассчитаны значения k_p для прививочной полимеризации акрилонитрила на капроновом волокне из газовой фазы по методу пост-эффекта. В этих расчетах авторы придерживались «ударного» механизма полимеризации, хотя на самом деле он, по-видимому, адсорбционный. Кроме того, весьма произвольно оценивалась концентрация инициирующих радикалов в поверхностном слое волокна. В результате авторы пришли к выводу, что значения k_p на поверхности близки к тем, которые наблюдаются при радикальной полимеризации АН в жидкой фазе, и в то же время получили равное нулю значение энергии активации роста цепей E_p , что для указанной реакции маловероятно и значительно отличается от значений, установленных для радикальной полимеризации АН и других мономеров в жидкой фазе. В [81] предпринята попытка оценить константу скорости роста k_p при радиационной полимеризации ММА на силикагеле КСК-2. Времена жизни кинетических цепей определяли калориметрическим методом. В работе [81], однако, экспериментально не определялась скорость инициирования полимеризации; авторы достаточно произвольно принимали ее равной выходу парамагнитных центров, стабилизирующихся в облученном силикагеле при 77 К, определенному в работе [43]. Кроме того, следует иметь в виду, что выходы радикалов в силикагелях, облученных в присутствии адсорбатов и без них, обычно сильно различаются. Они также зависят от содержания примесей в образцах. Авторы [81] пришли к выводу, что k_p для ММА при монослойном заполнении поверхности мономером близка к жидкокристаллической. По указанным выше причинам этот вывод представляется нам не вполне надежным. В [81] развито представление о зависимости k_p от теплоты адсорбции и степени заполнения поверхности мономером.

Рассмотрим основные результаты работ [48, 53—56, 73], в которых определены константы скоростей и другие параметры элементарных стадий радиационной полимеризации ВА и ММА на аэросиле и метилированном аэросиле для начальной стадии реакции⁷. Для определения кинетических параметров использовали обычные уравнения теории радикальной полимеризации, описывающие стационарную стадию процесса:

$$\begin{aligned} v_{ct} &= v_i k_p [M] \tau & (2) \\ v_{o,ud} &= 1/\tau; \quad v_i = k_p [M] \tau; \quad k_o = 1/v_i \tau^2 \end{aligned}$$

Здесь v_{ct} — стационарная скорость полимеризации, $v_{o,ud}$ — удельная (в расчете на одну растущую цепь) скорость обрыва, v_i — длина кинетических цепей полимеризации, k_o — константа скорости квадратичного обрыва цепей. Константы скоростей роста k_p определяли по уравнению (2); основные трудности связаны при этом с надежным измерением значений скорости инициирования полимеризации v_i и времени жизни кинетических цепей полимеризации τ .

⁷ См. также Bruk M. A., Pavlov S. A., Isaeva G. G., Yunitskaya E. Ya. Европ. Полим. J., 1986, v. 22, p. 169.

1. Определение скорости радиационного инициирования полимеризации

Как будет показано ниже, инициирование радиационной полимеризации на поверхности при не слишком больших концентрациях адсорбированных мономеров (до 1—2 монослоев) обусловлено преимущественно активными центрами, возникающими за счет поглощения энергии излучения твердым телом. Следует заметить, что достаточно полный механизм процессов радиолиза, приводящих к инициированию радикальной полимеризации на поверхности, даже в случае наиболее изученного адсорбента — двуокиси кремния — в настоящее время достоверно не установлен. В ряде работ [35—38, 84, 85] различными методами (ЭПР, УФ-спектроскопия и др.) показано, что при γ -облучении мелкодисперсной двуокиси кремния на ее поверхности могут возникать дырочные, электронные и радикальные центры. Дырочные центры могут локализоваться на атоме кислорода гидроксильной группы или на атоме кислорода, расположенным рядом с примесным атомом алюминия или бора [36]. Примесные атомы обычно играют весьма важную роль в локализации электронных или дырочных активных центров и в значительной степени определяют ЭПР- и УФ-спектры этих центров. При наличии адсорбата на поверхности облучаемых образцов в зависимости от соотношения между потенциалом ионизации (или сродством к электрону) адсорбированных молекул и «глубиной» дырочных или электронных ловушек наблюдается либо превращение этих центров в ион-радикалы адсорбированных молекул, либо образование их донорно-акцепторных комплексов с адсорбатом. Образовавшиеся ион-радикалы могут участвовать в инициировании поверхностных ионных и радикальных реакций.

Инициирование радикальных реакций может происходить также вследствие передачи молекулам адсорбата энергии рекомбинации пары электрон — дырка, которая часто вполне достаточно для разрыва связи в адсорбированной молекуле. За счет энергии рекомбинации ионной пары может происходить и разрыв связей в поверхностных силанольных группах и образование радикалов SiO^\cdot и Si^\cdot а также низкомолекулярных радикалов H^\cdot и HO^\cdot , которые также могут инициировать радикальные реакции с участием адсорбата. В [86, 87] предполагается, что значительная часть радикальных центров образуется по гомолитическому механизму.

Надежное определение скорости инициирования полимеризации v_i на поверхности является довольно сложной задачей. Применение обычных методов определения v_i в жидкой фазе, связанное с измерением индукционных периодов ингибиции полимеризации или скорости расхода акцепторов радикалов [89], при полимеризации на поверхности осложнено пониженной диффузионной подвижностью обычно применяемых ингибиторов и акцепторов. Вследствие этого их реакции с активными центрами полимеризации являются диффузионно-контролируемыми, эффективность этих реакций снижается, что затрудняет количественный анализ результатов.

В [48] обоснованы и использованы три различных метода определения v_i , результаты которых достаточно хорошо согласуются между собой: 1) определение продолжительности индукционного периода полимеризации при использовании эффективного неадсорбирующегося ингибитора — газообразного кислорода; 2) кинетический метод, основанный на использовании известных из теории радикальной полимеризации выражений, связывающих среднюю степень полимеризации с кинетическими параметрами процесса; 3) метод, основанный на определении числа образующихся полимерных молекул в системах с низкой эффективной константой невырожденной передачи цепи. В [48] обсуждены особенности и границы применимости каждого метода.

В табл. 2 приведены средние по результатам определения различными методами значения v_i и радиационно-химических выходов ини-

Таблица 2

Средние значения v_u , G_u и G_u^* радиационной полимеризации ММА и ВА
(мощность дозы 0,35 Гр/с) [48]

m^*	$v_u \cdot 10^{-7}$, молек/см ² ·с	G_u , 1/100 эВ	G_u^* , 1/100 эВ	m^*	$v_u \cdot 10^{-7}$, молек/см ² ·с	G_u , 1/100 эВ	G_u^* , 1/100 эВ
Адсорбент АС/400				Адсорбент АС/200			
0,4	1,1	1,0	39	0,4	1,3	1,2	47
1,0	1,2	1,1	17	1,0	1,4	1,3	20
1,5	1,3	1,2	12	1,5	1,6	1,5	15

* число эффективных монослоев мономера на поверхности при полимеризации.

циирования в расчете на единицу энергии, поглощенной всей системой G_u и адсорбированным мономером G_u^* , для радиационной полимеризации ММА и ВА на аэросиле. Существенно, что для обоих мономеров значения v_u оказались практически одинаковыми. Из табл. 2 видно, в частности, что значения G_u^* аномально высоки. Это непосредственно указывает на наличие эффективной миграции энергии, поглощаемой в объеме частиц аэросила, к их поверхности. Из табл. 2 видно также, что значения v_u в интервале заполнений от 0,4 до 1,5 монослоев весьма слабо зависят от заполнения. Установлено также [48], что в изученном интервале температур от -20 до 50°C значения v_u практически не зависят от температуры. Для одного мономера на разных адсорбентах значения v_u могут существенно различаться. Так, например, для ВА на АС/400 и на МАС значение v_u составляет $\sim 10^7$ и $\sim 6 \cdot 10^7$ молек/см²·с соответственно.

2. Определение времен жизни и констант скоростей роста кинетических цепей

Времена жизни кинетических цепей полимеризации τ определяли из измерений продолжительности начального нестационарного периода полимеризации. Анализ связи между τ и экстраполированным временем нестационарности t_{nc} показал, что для систем с линейным обрывом кинетических цепей $t_{nc} = \tau$ [56, 83], а для систем со смешанным обрывом $t_{nc} = z\tau$, где z лежит в диапазоне от 0,7 до 1 в зависимости от соотношения скоростей процессов линейного и квадратичного обрыва [91]. Известно [89], что для систем с квадратичным обрывом $t_{nc} = \tau \ln 2$. Таким образом, во всех случаях с достаточной степенью точности можно пользоваться соотношением $\tau \approx t_{nc}$.

Начальную нестационарную стадию полимеризации изучали двумя методами: вакуумной гравиметрии (ВГ) и адиабатического подъема температуры (АПТ). Показано [56, 73], что определение t_{nc} методом ВГ в реальных экспериментальных условиях требует внесения поправки, связанный, главным образом, с задержками в диффузионном переносе мономера в образце, и дает невысокую точность. Вывод об отсутствии диффузионных задержек, сделанный в [83], является, по-видимому, ошибочным. Независимость наблюдаемых значений t_{nc} от толщины таблеток аэросила, на которых проводили полимеризацию, явившаяся экспериментальным основанием для такого вывода, связана, вероятно, с влиянием неизотермичности образца на динамику процесса адсорбции мономера [56, 73]. Соответственно, полученные в [83] значения k_p занижены в несколько раз.

Более удобным для определения t_{nc} является метод АПТ. Сущность метода состоит в измерении величины разогрева образца за счет теплоты, выделяющейся при полимеризации в псевдоадиабатических условиях, когда теплообменом между образцом и окружающей средой можно пренебречь. Измерения проводили в ячейке с временем адиабатич-

ности от 5 до 9 мин; большое внимание было уделено анализу возможных погрешностей метода [56]. Показано, что использованный метод позволяет определять t_{nc} в интервале от 5 до 100 с с относительной погрешностью $\leq 30\%$. Для расчетов констант скоростей в [53—56] использованы значения t_{nc} , полученные методом АПТ.

На рис. 1, *a* приведены результаты экспериментального определения значений $v_{o,уд} = 1/t_{nc}$ для некоторых изученных систем. Значения $v_{o,уд}$ значительно ниже, чем при полимеризации в жидкой фазе на начальных стадиях; эти значения растут с увеличением концентрации мономера σ . На основе этих данных с использованием приведенных выше

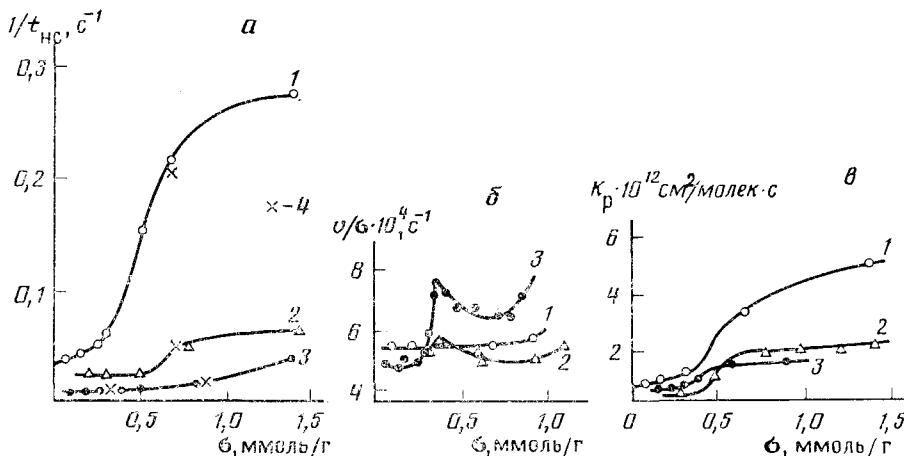


Рис. 1. Зависимость $1/t_{nc}$ (*a*), приведенной стационарной скорости полимеризации (*b*) и константы скорости роста цепей (*c*) от концентрации адсорбированного мономера σ : 1 — ВА на АС/400, 2 — ММА на АС/400, 3 — ММА на АС/200. Температура 50° С, мощность дозы 0,35 Гр/с (точки 4 получены при 1,7 Гр/с) [9, 55]

значений v_o и значений v_{ct} , представленных на рис. 1, *b*, по уравнению (2) были рассчитаны значения констант скоростей роста k_p при различных σ . Из рис. 1, *c* видно, что значения k_p имеют порядок $10^{-12} \text{ см}^2/\text{молек}\cdot\text{с}$ и что они возрастают с увеличением σ . Существенно, что в области заполнений около половины монослоя (0,3—0,4 ммол/г), где происходит немоногонное уменьшение теплоты адсорбции (см. гл. IV), k_p возрастает скачкообразно. Расчет показывает, что для молекул ВА, адсорбированных «более слабо» (заполняющих вторую половину эффективного монослоя), значения k_p в среднем в ~ 4 раза выше, чем для мономера, адсорбированного «более сильно» (при заполнениях 0,2—0,3 монослоя).

Интересные результаты получены в опытах по полимеризации в адсорбционных растворах [53, 54]. Оказалось, что если к 1/3 монослоя ВА добавить 2/3 монослоя этилацетата (ЭА), происходит резкое (в ~ 4 раза) увеличение эффективного значения k_p . Предполагается, что этот эффект связан с тем, что в присутствии ЭА, который по адсорбционной способности на аэросиле является практически полным аналогом ВА, значительная часть молекул ВА вытесняется с сильных адсорбционных центров на слабые. При введении в адсорбционный слой вместо ЭА таких же добавок хлороформа, который адсорбируется на аэросиле значительно слабее, чем ВА и ЭА, и не может вытеснить мономер с сильных центров, k_p практически не изменяется [54].

Весьма важным является вопрос о том, различаются ли значения E_p для мономера, адсорбированного на сильных и на слабых центрах. В табл. 3 приведены результаты изучения температурной зависимости скоростей суммарного процесса ($E_{обт}$), реакций обрыва (E_o) и роста (E_p) цепей полимеризации некоторых мономеров на АС/400 при различных σ . Как уже отмечалось, $E_u \approx 0$. Видно, что E_p при малых запол-

Таблица 3

Энергии активации суммарного процесса ($E_{\text{общ}}$), реакций роста (E_p) и обрыва цепей (E_o) при полимеризации мономеров на АС/400 (мощность дозы 0,35 Гр/с) [53, 55]

Мономер	σ , ммоль/г	Энергии активации, кДж/моль		
		$E_{\text{общ}}$	E_o	E_p
ВА	0,25	8,4	14,2	22,6
ВА	0,7	6,3	10,9	17,2
ММА	0,25	28,5	9,7	38,2
ММА	0,65	21,8	9,7	31,5
МА	0,25	23,4	—	—
МА	0,7	10,5	—	—

Таблица 4

Кинетические параметры полимеризации ВА и ММА на аэросиле и МАС (монослоевое заполнение, температура 50° С, мощность дозы 0,35 Гр/с) [9, 55]

Параметр	ВА—АС/400	ВА—МАС	ММА—АС/400	ММА—АС/200
k_p , см ² /молек·с	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$0,67 \cdot 10^{-12}$
k_o , см ² /молек·с	—	$2,4 \cdot 10^{-10}$	—	—
k_m , см ² /молек·с	$1,8 \cdot 10^{-15}$	—	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$
$n_{\text{ст}} \cdot 10^{-8}$, см ⁻²	0,72	4,9	3	8,4
$\bar{P}_n \cdot 10^{-3}$	1,3	0,45	4	4,4
$v_p \cdot 10^{-4}$	0,44	1,2	0,5	0,8
τ , с	6	8,5	25	60

Обозначения: $n_{\text{ст}}$ —стационарная концентрация растущих радикалов, \bar{P}_n —среднеисчисленная степень полимеризации; k_m —константа скорости передачи цепи на мономер.

нениях заметно выше, чем при больших. Это различие приблизительно соответствует различиям в k_p .

В табл. 4 приведены значения основных кинетических параметров полимеризации для некоторых из изученных систем со слабой связью. Из табл. 4 видно, в частности, что k_p для ВА на МАС в ~ 2 раза больше, чем на АС/400. По-видимому, это обусловлено более слабой адсорбционной связью ВА на поверхности МАС.

3. Сравнение кинетических параметров полимеризации на поверхности и в жидкой фазе [9, 55]

Значительный интерес представляет сравнение констант скоростей роста и обрыва цепей при полимеризации мономеров в адсорбированном состоянии и в жидкой фазе на начальных стадиях реакции (табл. 5). Для пересчета значений поверхностных констант в объемные использовали модель, в которой адсорбированный монослой рассматривается как реакционный объем толщиной 4 Å, что примерно равно газокинетическому диаметру молекул мономеров. Из табл. 5 следует, в частности, что пересчитанные к объемным значения k_p хорошо коррелируют со значениями удельных скоростей роста цепей $v_{p,\text{уд}}$, которые не зависят от размерности концентрации и никак не связаны с принятой моделью⁸. Это указывает на корректность принятой для пересчета модели.

⁸ Действительно, из табл. 5 видно, что соотношение объемных и поверхностных удельных скоростей роста для каждой из изученных систем близко к соотношению объемных и поверхностных констант скоростей роста.

Таблица 5

Кинетические параметры полимеризации ВА и ММА на поверхности АС/400 и МАС (монослойное заполнение) [9,55] и в жидкой фазе (в массе) [89,90] (температура 50° С)

Параметр	Винилацетат			Метилметакрилат		
	на АС/400	на МАС	в жидкой фазе	на АС/400	на АС/200	в жидкой фазе
k_p , л/моль·с	84	160	1500—2600	22	15,4	350—410
$k_p \cdot 10^{18}$, см ³ /молек·с	1,4	2,7	25—43	0,39	0,26	5,8—6,8
k_o , л/моль·с	—	5,4·10 ³	2,5·10 ⁷	—	—	2·10 ⁷
$k_o \cdot 10^{17}$, см ³ /молек·с	—	0,9	4,2·10 ³	—	—	3,3·10 ³
v_p , уд ⁻¹ с ⁻¹	0,73·10 ³	1,4·10 ³	(1,6—2,8)·10 ⁴	0,2·10 ³	0,15·10 ³	3,5·10 ³
v_o , уд ⁻¹ с ⁻¹	0,16	0,42	—	0,04	0,017	1*

* При радиационной полимеризации ММА в массе на начальной стадии; мощность дозы 0,35 Гр/с [32]

Из табл. 5 видно, что константа скорости квадратичного обрыва k_o при полимеризации ВА на МАС на ~3,5 порядка меньше, чем в жидкой фазе. Этот результат обусловлен диффузионной природой k_o и резко пониженной по сравнению с жидкой фазой трансляционной подвижностью макрорадикалов на поверхности. Подавленность квадратичного обрыва цепей на поверхности обусловливает низкие скорости обрыва и значительно более высокие, чем в жидкой фазе, значения времени жизни кинетических цепей полимеризации. Этот же фактор увеличивает роль линейного обрыва цепей при полимеризации на поверхности и распространенность систем с линейным и смешанным обрывом. Анализ начальной нестационарной стадии в системах со смешанной кинетикой обрыва дан в [91].

Данные, представленные в табл. 5, показывают также, что для изученных систем значения k_p в адсорбированном монослое в 15—20 раз меньше, чем в жидкой фазе.

В [92] дан анализ возможного влияния процессов молекулярного транспорта мономеров на поверхности на наблюдаемые значения k_p . Анализ проведен с использованием представлений теории диффузионных процессов в адсорбированном слое, а также экспериментально определенных значений D_s и данных по равновесной адсорбции мономеров. Данные математические выражения, формулирующие условия смеси лимитирующей стадии процесса роста цепей (а также любой другой бимолекулярной реакции) на поверхности, т. е. условия перехода от кинетического к диффузионному режиму, и позволяющие вычислить значения эффективных констант скоростей полимеризации как в чисто диффузионном, так и в переходном режиме. Проведенный анализ показал, что при значениях $D_s \approx 10^{-5}$ см²/с заметные отклонения концентрации реагента вблизи реакционного центра от равновесной для бимолекулярной реакции на поверхности возможны лишь при значениях химической константы скорости этой реакции $> 10^{-6}$ см²/молек·с. Это значение соответствует объемной константе скорости ~10⁻¹³ см³/молек·с или 10⁸ л/моль·с; оно на ~5 порядков выше, чем экспериментальные значения k_p при радикальной полимеризации мономеров в жидкой фазе. Очевидно, что столь высокие значения k_p не могут реализоваться для некатализитических реакций радикальной полимеризации на поверхности. Следовательно, в изученных системах со слабой связью, как и при полимеризации мономеров в жидкой фазе на начальных стадиях, осуществляется кинетический режим реакции роста цепей.

С учетом этого рассмотрим вопрос о природе наблюдаемых различий значений k_p на поверхности ($k_p^{\text{пов}}$) и в объеме ($k_p^{\text{об}}$). Рассматривая реакции роста цепей ВА или ММА на аэросиле в адсорбированном монослое, нужно иметь в виду, что, согласно адсорбционным измерениям [82], монослой можно рассматривать как «плотный», в котором сред-

ная площадь, приходящаяся на одну молекулу мономера, близка к соответствующей величине для жидкого мономера. С другой стороны, следует учесть вероятное различие в числе молекул мономера вблизи реакционного центра, в реакционной «клетке» (n_c). При полимеризации в адсорбированном монослое n_c , по-видимому, в 2—3 раза меньше, чем в массе жидкого мономера. Однако и с учетом этого по существу концентрационного фактора для изученных систем значения $k_p^{n_c}$ существенно меньше, чем при полимеризации в объеме; для монослойного заполнения — в 6—8 раз, для заполнения 1/3 монослоя — в ~20 раз. Эти различия обусловлены соответствующими различиями в природе элементарного акта роста цепи, связанными с особенностями строения переходного комплекса и формой потенциальной поверхности. При этом определенную роль могут играть как энергетический, так и энтропийный факторы [9, 32, 55]. При полимеризации ММА преобладает энергетический фактор, связанный с необходимостью ослабления адсорбционной связи мономера; при полимеризации ВА большую роль играет энтропийный фактор.

4. О некоторых термодинамических особенностях полимеризации на поверхности

Энталпии и энтропии адсорбированных мономеров и образующихся на поверхности полимеров обычно существенно отличаются от соответствующих параметров в жидкой и газовой фазах. Соответственно полимеризация на поверхности должна характеризоваться определенными термодинамическими особенностями. Общий анализ этого вопроса [32] приводит к выводу о том, что при полимеризации на поверхности при заполнениях до 1 монослоя теплота полимеризации $Q_{\text{пол}}$ может быть существенно (на ~10—50 кДж/моль) меньше, чем при полимеризации соответствующих мономеров в жидкой фазе. Проведенное в работе [1] рассмотрение этого вопроса, в результате которого авторы сделали противоположный вывод, по-видимому, не вполне корректно (см. [32], с. 17).

Экспериментальное изучение некоторых вопросов термодинамики полимеризации на поверхности проведено в [80, 81]. Согласно данным калориметрического изучения полимеризации ряда мономеров (АН, ММА, тетрафторэтилен), адсорбированных на силикагеле КСК-2, эффективные теплоты полимеризации $Q_{\text{пол}}^{\text{пов}}$ в области небольших заполнений поверхности мономером значительно отличаются от значений $Q_{\text{пол}}$ при полимеризации тех же мономеров в жидкой фазе. В некоторых системах (например, в случае ММА и АН) при заполнениях 1/4 монослоя значения $Q_{\text{пол}}^{\text{пов}}$ составляют всего 5—10 кДж/моль. При увеличении заполнения поверхности $Q_{\text{пол}}^{\text{пов}}$ возрастает (в указанных системах весьма резко), достигая в области монослоя значений, характерных для жидкой фазы.

Некоторые приближенные термодинамические оценки сделаны также в [32] на основании данных по изучению полимеризации ВА и ММА на поверхности АС/400 методом адиабатического подъема температуры. Эти оценки показали, что $Q_{\text{пол}}^{\text{пов}}$ для обоих мономеров существенно возрастают при увеличении заполнения поверхности мономерами до монослоя, однако при монослойном заполнении они остаются все же несколько более низкими, чем в жидкой фазе; в исследованном диапазоне покрытий $Q_{\text{пол}}^{\text{пов}}$ для ММА значительно ниже, чем для ВА.

VI. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ В АДСОРБИОННЫХ ПОЛИСЛОЯХ

Выше рассмотрены основные закономерности процессов полимеризации на поверхности при сравнительно небольших концентрациях адсорбированных мономеров (до 1—2 монослоев). С практической точки

зрения значительный интерес представляет также выяснение особенностей полимеризации при более высоких концентрациях мономеров. Эти особенности рассмотрены в [93] на примере радиационной полимеризации ММА и ВА на АС/400. В качестве модельных образцов с «толстым» адсорбционным слоем были выбраны образцы, содержащие 50 масс.% мономера по отношению к аэросилу. Толщина слоя при этом составляла ~ 10 —15 эффективных монослоев. Установлено, что в «толстом» слое порядок реакции полимеризации по мощности дозы составляет 0,8—0,85, тогда как в монослое он равен 1, а в жидкой фазе 0,5. Таким образом, в «толстом» адсорбционном слое реализуется смешанный механизм обрыва цепей с преобладанием линейного обрыва. Преимущественно линейный обрыв цепей подтверждается слабой зависимостью молекулярных масс ПММА, образующегося в «толстом» слое, от мощности дозы облучения.

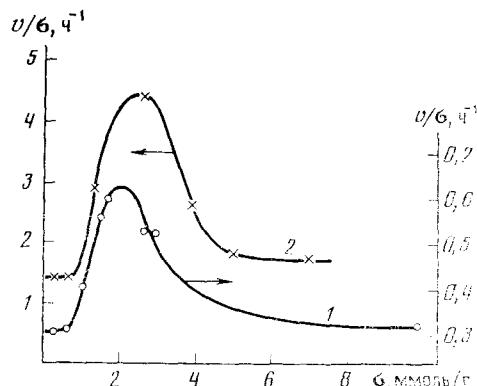


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации v/σ для ВА (1) и ММА (2) на АС/400 от концентрации адсорбированного мономера σ . Температура 50°C , мощность дозы облучения 0,1 (1) и 0,35 (2) Гр/с [93]

В [93] изучена зависимость приведенной скорости полимеризации (v/σ) от σ . Установлено, что для обоих мономеров (ВА и ММА) эта зависимость носит экстремальный характер с максимумом в области заполнения 3—4 монослоя (рис. 2). Аналогичный характер имеет и зависимость от σ молекулярной массы ПММА. Этот результат, вероятно, обусловлен соответствующим изменением эффективных констант скоростей роста ($k_p^{\text{эфф}}$) и обрыва ($k_{\text{обр}}$): при покрытиях до 3—4 монослоев быстрее нарастает $k_p^{\text{эфф}}$, а при больших концентрациях — $k_{\text{обр}}^{\text{эфф}}$. Следует учитывать также, что с ростом σ уменьшается приведенная скорость инициирования $v_{\text{и}}/\sigma$. Установлено, что при полимеризации в модельном «толстом» слое значение $E_p^{\text{эфф}}$ близко к E_p в жидкой фазе. Предполагается, что в «толстом» слое константа $k_p^{\text{эфф}}$ близка к k_p в жидкой фазе. Реакция же обрыва цепи специфична: квадратичный обрыв в значительной степени подавлен, преобладает линейный обрыв. Величина $v_{\text{обр}}$ существенно ниже, чем в жидкой фазе на начальных стадиях. Последнее подтверждается, в частности, тем, что молекулярная масса ПММА, образующегося при полимеризации в «толстом» слое, в 6 раз выше, чем при полимеризации в массе в сравнимых условиях [93].

Соотношение скоростей радиационной полимеризации на поверхности при различных σ и в массе иллюстрируется данными табл. 6 для ММА и *n*-бутилметакрилата (БМА) на аэросиле. Из табл. 6 видно, в частности, что в области максимума (при заполнении ~ 4 монослоя) приведенная скорость полимеризации на поверхности в 30—50 раз выше, чем в массе в сравнимых условиях. Существенно, что при увеличении мощности дозы в связи с различным характером зависимости скорости от мощности дозы это различие должно увеличиваться. Эти результаты, по нашему мнению, типичны для достаточно широкого круга систем мономер—подложка. Основными каналами такого ускоряющего влияния подложки на полимеризацию являются: 1) увеличение скорости инициирования полимеризации, во-первых, из-за «подпитки»

Таблица 6

Скорости, радиационно-химические выходы полимеризации и молекулярные массы полимеров ММА и БМА, образующихся на поверхности АС/400 и в объеме (в массе) (температура 50° (ММА) и 25° (БМА), мощность дозы 0,35 Гр/с) [32, 93]

Параметр	Мономер	Адсорбированное состояние *			Жидкая фаза (в массе)
		1 монослой	4 монослоя	«толстый» слой	
$(v/\sigma) \cdot 10^4$, с ⁻¹	ММА	4	12,5	6	0,4
	БМА	2,5	16	7	0,31
$G_{\text{пол.}} \cdot 10^{-4}$, 1/100 эв	ММА	0,61	6,5	6,0	0,94
	БМА	0,31	6,75	4,6	0,63
$G^*_{\text{пол.}} \cdot 10^{-4}$, 1/100 эВ	ММА	10	31,2	18	0,94
	БМА	5	32,6	14	0,63
$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	ММА	0,6	4,8	2,9	0,5
	БМА	0,4	6,8	8,5	0,9

* Концентрация адсорбированного мономера для 1 монослоя, 4 монослоев и «толстого» слоя составляла 5, 26 и 50 масс.-% соответственно.

адсорбционного слоя активными центрами, образующимися за счет энергии излучения, которую поглощают частицы твердого тела (эта «подпитка» особенно существенна в тех системах, в которых имеет место эффективная передача энергии из объема к поверхности частиц) и, во-вторых, из-за увеличения мощности дозы облучения слоя мономера, находящегося на границе с телом с большей электронной плотностью [88] (для аэросила этот эффект не очень велик, однако для окислов тяжелых металлов он должен быть значительным); 2) уменьшение вероятности обрыва и увеличение времени жизни кинетических цепей полимеризации.

Некоторые особенности радиационной полимеризации в микронных слоях мономеров на поверхности твердых тел⁹ в общем виде рассмотрены в [94]. Автор этой работы обращает внимание на возможное изменение механизма и скорости радиационно-химических превращений на поверхности по сравнению с полимеризацией в объеме. Рассматривается «структура» слоя мономера с учетом некоторых особенностей радиационного воздействия на гетерогенную систему. Выделяется, в частности, прилегающая к подложке «область молекулярного контакта», в которой можно ожидать более высоких скоростей радиационной полимеризации. В качестве основных причин такого увеличения скорости автор [94] указывает на: 1) повышение мощности дозы в этой области, обусловленное действием «отраженного» от твердого тела излучения; 2) повышенную вязкость системы, затрудняющую обрыв растущих радикальных цепей; 3) увеличение скорости реакции роста цепей, обусловленное упорядоченным расположением молекул относительно субстрата и друг друга. Действие первых двух факторов представляется нам вполне бесспорным. Что касается последнего фактора, то образование в приграничном слое на поверхности твердого тела «заготовок» из молекул мономера, в которых их взаимное расположение способствовало бы увеличению скорости полимеризации, представляется скорее исключением, чем правилом. Для образования таких «заготовок» необходима, по крайней мере, строгая комплементарность подложки и слоя адсорбированного мономера.

VII. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ С СИЛЬНОЙ СВЯЗЬЮ

Изучение полимеризации в системах с сильной связью по ряду причин обычно сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Публикаций, посвященных этим системам, очень мало.

⁹ Т. е. в весьма толстых (тысячи монослоев) адсорбционных слоях или тонких жидких пленках мономеров.

Показано, что акриловая кислота, хемосорбированная на аминированном аэросиле, практически не полимеризуется. Мономер, физически адсорбированный сверх хемосорбированного слоя, полимеризуется с весьма высокой скоростью [56, 73].

Полимеризация N-винилпирролидона на силохроме [9, 96] протекает практически лишь при температурах выше 70°C . Скорость полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера невысоки. Суммарная энергия активации процесса составляет $60\text{--}70$ кДж/моль. Порядок зависимости скорости полимеризации от мощности дозы $n \approx 1$. Интересный результат дало изучение совместной полимеризации на силохроме N-ВП со слабосвязанным мономером — метакриловой кислотой. Оказалось, что при всех изученных составах исходных смесей, включая и смеси, содержащие 95 мол. % N-ВП, образуется лишь чистая полиметакриловая кислота, хотя константы сополимеризации этих мономеров в жидкой фазе близки. Этот результат показывает, что усиление адсорбционной связи снижает эффективную реакционную способность мономера на поверхности.

4-Винилпиридин на АС/400 при $20\text{--}50^{\circ}\text{C}$ полимеризуется со скоростью, в 5—10 раз более низкой, чем, например, ММА в сравнимых условиях эксперимента. При этом значительно более низкими оказываются и молекулярные массы образующегося поли-4-ВП [9, 73].

Таким образом, скорости полимеризации и молекулярные массы образующихся полимеров в типичных системах с сильной связью значительно ниже, чем в системах со слабой связью. По всей вероятности, эти особенности обусловлены, главным образом, значительно более низкими значениями эффективных констант скоростей роста. Можно полагать, что значения k_p в системах с сильной связью на 2—3 и более порядков величины ниже, чем при полимеризации соответствующих мономеров в жидкой фазе.

В [97] изучена полимеризация 2-метил-5-винилпиридина на силикагеле при высоких температурах ($90\text{--}150^{\circ}\text{C}$). В этих условиях скорость процесса достаточно высока. Судя по приведенным в [97] кинетическим данным, $G_{\text{пол.}} \approx 10^4$ при 100°C . По-видимому, при высоких температурах эта система ведет себя как типичная система со слабой связью (см. гл. IV).

* * *

Подводя итог проведенному рассмотрению, можно заключить, что в исследовании механизма и особенностей элементарных стадий радиационной полимеризации на поверхности в последние годы достигнуты существенные успехи, закладывающие основы для построения теории этих реакций. Тем не менее, в этой области остается еще много нерешенных вопросов. В первую очередь, это вопросы, связанные с механизмом элементарных стадий указанных процессов. Что касается стадии инициирования, то необходимо изучить влияние электронной природы, реальной структуры и размера частиц твердого геля на скорость инициирования и выяснить механизм основных радиационных реакций, приводящих к образованию инициирующих центров. Значительный интерес представляет уточнение условий, при которых поверхность осуществляет стереохимический контроль актов роста цепи; в этой связи целесообразно провести изучение особенностей микроструктуры полимерных цепей, полученных в системах с сильной адсорбционной связью. Наконец, необходимо дополнительное исследование детальных механизмов линейного и квадратичного обрыва цепей в реальных системах, в том числе в адсорбционных слоях различной толщины. По нашему мнению, при изучении этого вопроса можно ожидать получения новых принципиально важных результатов, связанных со свойствами макромолекул и их растворов на поверхности твердых тел. Весьма актуальным представляется также расширение круга систем, в которых определены кинетические параметры полимеризации, обстоятельное изуче-

ние процессов ионной радиационной полимеризации на поверхности, изучение особенностей полимеризации на регулярных подложках, ориентированной и матричной полимеризации на поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В сб.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Карагина В. А. М.: Наука, 1973, с. 108.
2. Янова Л. П., Блыскош Г. С., Таубман А. Б., Спицын В. И., Рябчикова Г. Г., Глазунов П. Я. В кн.: Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1972, т. 2, с. 330.
3. Бабкин И. Ю., Цетлин Б. Л. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, с. 263.
4. Егоров Е. В. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1270.
5. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. Там же, 1982, т. 51, с. 1178.
6. Ениколов Н. С. Природа, 1980, № 8, с. 62.
7. Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 200.
8. Брук М. А., Чуйко К. К., Абкин А. Д., Кирников С. В. Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24А, с. 627.
9. Брук М. А., Павлов С. А., Исаева Г. Г., Юницкая Е. Я., Кирников С. В., Абкин А. Д. В кн.: Радиационная химия и технология мономеров и полимеров. Киев: Наук. думка, 1985.
10. Петрик В. Н., Кузнецова Л. Л., Лившиц Р. М. Высокомолекуляр. соединения, 1974, т. 16Б, с. 110.
11. Gobel G., Starnick J. Angew. Makromol. Chem., 1978, B. 71, S. 167.
12. Dekking H. J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, p. 23.
13. Зверева Ю. А., Попов В. А., Гузеев В. В., Шварев Е. П., Иванчев С. С., Гладышев Г. П. Докл. АН СССР 1980, т. 252, с. 1174.
14. Иванчев С. С., Ениколов Н. С., Полозов Б. В., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Крупник А. М., Литковец А. К. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23А, с. 2064.
15. Wright A. N. Polymer Surfaces/Ed. by Clark D. T., Feast W. J. Chichester — New York — Toronto: John Wiley, 1978, p. 155.
16. Качан А. А., Шрубович В. А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев: Наук. думка, 1973.
17. Янова Л. П., Блыскош Г. С., Чигиширова Л. М., Таубман А. Б., Чалых А. Е., Лукьянович В. М. Коллоид. журн. 1971, т. 33, с. 171.
18. Berg D., Tiller H.-G., Kopks J., Langguth B. Z. Chem., 1978, B. 18, S. 219.
19. Главати О. Л., Полак Л. С. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 78.
20. Blumstein A. J. Polym. Sci., 1965, v. A3, 2653.
21. Solomon D. H., Loft B. C. J. Appl. Polym. Sci., 1968, v. 12, 1253.
22. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. В кн.: Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наук. думка 1982, гл. 5.
23. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев: Наук. думка, 1981.
24. Кропер Р., Шнейдер, Хаманн К. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 349.
25. Fukano K., Kageyama E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 1309.
26. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1975, v. 13, p. 2103.
27. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1976, v. 14, p. 23.
28. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1976, v. 14, p. 1935.
29. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1976, v. 14, p. 2193.
30. Kusama J., Udagawa A., Takenise M. Ibid., 1979, v. 17, p. 393.
31. Kusama J., Udagawa A., Takenise M. Ibid., 1979, v. 17, p. 405.
32. Брук М. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1983.
33. Морозов Ю. Л., Плотникова Л. И., Рафиков С. Р., Цетлин Б. Л. Высокомолекуляр. соединения, 1967, т. 9А, 1627.
34. Магизон А. В сб.: Катионная полимеризация/Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966, с. 241.
35. Шамонина Н. Ф., Котов А. Г., Пшежецкий С. Я. Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 63.
36. Шамонина Н. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972.
37. Котов А. Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1975.
38. Любимова О. И., Котов А. Г. Химия высоких энергий, 1970, т. 5, с. 161.
39. Абкин А. Д., Шейнкер А. П., Герасимов Г. Н. В сб.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Карагина В. А. М.: Наука, 1973, с. 30.
40. Межирова Л. П., Шейнкер А. П., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, с. 1378.
41. Попова А. И., Шейнкер А. П., Абкин А. Д. Там же, 1964, т. 157, с. 1192.
42. Charlesby A., Pinner S. H., Worall R. Proc. Roy. Soc., 1960, v. A259, p. 386.
43. Кристальный Э. В., Медведев С. С. Высокомолекуляр. соединение, 1965, т. 7, с. 1373.
44. David C., Provoost F., Verduyn G. J. Polym. Sci., 1963, v. C4, p. 135.

45. Цетлин Б. Л. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1970.
46. Цетлин Б. Л., Власов Л. В., Глазунов П. Я. В сб.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Карпова В. Л. М.: Наука, 1966, с. 131.
47. Мунд С. Л., Брук М. А., Абкин А. Д. Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18А, с. 2631.
48. Брук М. А., Исаева Г. Г., Павлов С. А., Баранов А. О., Абкин А. Д. Там же, 1983, т. 25А, с. 276.
49. Голубев В. Н., Комарова Л. И., Коршак В. В., Цетлин Б. Л. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, с. 1085.
50. Качан А. А. В сб.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Карпова В. Л. М.: Наука, 1966, с. 184.
51. Качан А. А. Высокомолекуляр. соединения, 1966, т. 8, с. 2144.
52. Лицов Н. И., Качан А. А. Там же, 1976, т. 186, с. 182.
53. Павлов С. А., Брук М. А., Исаева Г. Г., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, с. 159.
54. Pavlov S. A., Bruk M. A., Isaeva G. G., Abkin A. D. Europ. Polym. J., 1983, v. 19, p. 273.
55. Bruk M. A., Pavlov S. A., Isaeva G. G., Abkin A. D. In: Proc. V. «Tihany» Symp. on Radiation Chemistry. Budapest, 1983, p. 723.
56. Павлов С. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981.
57. Тюдёш Ф., Бережных-Фельдеш Т., Шимони М. Высокомолекуляр. соединения, 1967, т. 9А, с. 2284.
58. Imre K., Odian G., Rabie A. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 3045.
59. Брук М. А., Мунд С. Л., Абкин А. Д. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19А, с. 889.
60. Морозов Ю. Л., Витушкин Н. И., Глазунов П. Я., Рафиков С. Р., Хомутов А. И., Цетлин Б. Л. В сб.: Радиационная химия полимеров/Под ред. Карпова В. Л. М.: Наука, 1966, с. 160.
61. Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21А, с. 507.
62. Пильгин В. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Химия высоких энергий, 1981, т. 15, с. 493.
63. Крицкая Д. А., Пильгин В. С., Пономарев А. Н. Тезисы докл. Симпозиума по радиационной химии. Тбилиси: Мецнера, 1978, с. 198.
64. Брук М. А., Абкин А. Д., Демидович В. В., Ерошина Л. В., Урман Я. Г., Слоним И. Я., Леденева И. В. Высокомолекуляр. соединения, 1975, т. 17А, с. 3.
65. Fukano K., Kageyama E. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 1325.
66. Fukano K., Kageyama E. Ibid., 1976, v. 14, p. 1031.
67. Пазглисис Д. О., Золинерс Ю. А., Несторов В. В. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20Б, с. 7.
68. Брук М. А., Юницкая Е. Я., Изюмников А. Л., Величко Т. Т. Там же, 1980, т. 22Б, с. 138.
69. Блыскош Г. С., Янова Л. П., Таубман А. Б., Рябчикова Г. Г. Там же, 1969, т. 11А, с. 900.
70. Блыскош Г. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1971.
71. Брук М. А., Мунд С. Л., Аксман И. Б., Абкин А. Д. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19А, с. 1692.
72. Туницкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972.
73. Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. В сб.: Адсорбция и адсорбенты, вып. 9. Киев: Наук. думка, 1982, с. 61.
74. Оленин А. В., Христюк А. Л., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолекуляр. соединения, 1983, т. 25А, с. 423.
75. Kusama J., Udagawa A., Takenisa M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 2607.
76. Sutherland J., Allen A. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 1040.
77. Hentz R. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 2889.
78. Колбановский Ю. А., Полак Л. С., Шлихтер Э. Б. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, с. 147.
79. Жаброва Г. М., Владимирова В. И. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 711.
80. Крицкая А. Д., Пономарев А. В. Высокомолекуляр. соединения, 1974, т. 16А, с. 2020.
81. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. Там же, 1975, т. 17Б, с. 67.
82. Брук М. А., Мунд С. Л., Абкин А. Д. В сб.: Адсорбция и адсорбенты, вып. 9. Киев: Наук. думка, 1981, с. 14.
83. Bruk M. A., Pavlov S. A., Abkin A. D. Radiat. Phys. Chem., 1981, v. 17, p. 113.
84. Сурин С. А., Шуклов А. Д., Шалимов Б. Н., Казанский В. Б. В сб.: Проблемы кинетики и катализа, 1978, т. 17, с. 80.
85. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
86. Стрелко В. В., Супруненко К. А. Теорет. и эксперим. химия, 1966, т. 2, с. 694.
87. Стрелко В. В., Швец Д. И., Картель Н. Т., Супруненко К. А., Дорошенко В. И., Кабакчи А. М. Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов. М.: Энергоиздат, 1981, гл. 3.

88. Стрелко В. В., Швец Д. И., Картель Н. Т., Супруненко К. А., Дорошенко В. И., Кабакчи А. М. Там же, гл. 1.
89. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1965.
90. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Грищенко Т. М., Веселовский Р. А. В кн.: Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971.
91. Павлов С. А., Брук М. А. Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26А, с. 2425.
92. Павлов С. А., Брук М. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 271, с. 387.
93. Брук М. А., Юницкая Е. Я., Абкин А. Д. Высокомолекуляр. соединения, 1984 т. 26А, с. 1283.
94. Мелешевич А. П. В кн.: Композиционные полимерные материалы, вып. 14, Киев: Наук. думка, 1982, с. 30.
95. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. New York — London: John Wiley, 1962, p. 159.
96. Балашова О. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980.
97. Коршак В. В., Рябчикова Г. Г., Зубакова Л. Б., Качурина Н. В., Мейльман В. Б., Глазунов П. Я. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20А, с. 1010.

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