

# АДСОРБЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ДЕГИДРОКСИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

П. Н. Логвиненко

Полностью дегидроксилированная поверхность некоторых оксидов инициирует полимеризацию адсорбированного метилметакрилата [1]. Предполагается, что инициирующими полимеризацию центрами являются активированные бидентатные  $n$ - $\pi$ -комплексы  $\text{MMA} \leftarrow \text{Al}^{3+}$  [2].

Цель данной работы — изучить активные центры полностью дегидроксилированной поверхности  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и влияние условий полимеризации на конверсию адсорбированного мономера.

Исследования проведены на высокодисперсной поверхности  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{уд}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Полностью дегидроксилированную поверхность получили высокотемпературным прогревом при  $960^\circ$  в вакууме с  $P = 3 \times 10^{-7}$  тор в течение 20 ч. Для удаления органических загрязнений адсорбент предварительно отжигали на воздухе при  $600^\circ$  в течение 6 ч. Возможность загрязнения поверхности оксида парами масла диффузионного насоса и вакуумной смазки исключалась благодаря двум последовательно поставленным азотным ловушкам. Свежеперегранные мономер и сложные эфиры очищали от следов влаги и кислорода дегазированным при  $450^\circ$  цеолитом (СаА—4В) по методике, описанной в работе [3]. Степень дегидроксилирования поверхности оксида и осушки мономера контролировали по полосе  $3760 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей поглощению свободных ОН-групп поверхности  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4], до и после адсорбции мономера. Адсорбцию проводили на таблетках размером  $2,5 \times 0,9 \text{ см}^2$  и толщиной  $15 \text{ мг}/\text{см}^2$ . ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на спектрофотометре UR-20 в целлофанной кварцевой кювете с кремниевыми окошками. Привес полимера  $Q$  определяли по калибровочному графику зависимости оптической плотности полосы  $1735 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  ПММА [5], от толщины эталонных пленок полимера.

Низкомолекулярные кислородсодержащие соединения или основания (ширидин, аммиак и др.) широко используют для идентификации люминесцентных центров ( $L$ -центров) поверхности оксидов [6]. Существующим  $L$ -центрам объясняют инициирование гетерогенной полимеризации олефинов, двойная связь которых легко образует  $\pi$ -комплексы с координационно-ненасыщенными катионами поверхности. Однако виниловые полярные мономеры являются бифункциональными соединениями, для них характерно комплексообразование преимущественно по полярной группе [7]. Поэтому, чтобы выяснить комплексообразующую способность и доступность  $L$ -центров полностью дегидроксилированной поверхности  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  для молекул виниловых полярных мономеров проведены тест-исследования с кислородсодержащими модельными соединениями — сложными эфирами плоского (метилацетат) и пространственного (метилизобутират, метилизобалерат) строения.

ИК-спектры жидких и адсорбированных на дегидроксилированной поверхности  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  сложных эфиров представлены на рис. 1. Появление в спектрах адсорбированных эфиров новых полос (для МАц —  $1660, 1690$  и  $1730 \text{ см}^{-1}$ ; для МИБ —  $1675$  и  $1715 \text{ см}^{-1}$ ; для МИВ —  $1676$  и  $1710 \text{ см}^{-1}$ ) можно объяснить, по аналогии с молекулярными комплексами сложных эфиров с галогенидами металлов [8], образованием донорно-акцепторной связи (ДАС) с  $L$ -центрами поверхности  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Только в случае МАц наблюдается три полосы поглощения —  $1660, 1690$  и  $1730 \text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  донорно-акцепторных комплексов (ДАК)  $L \leftarrow \text{MAc}$ ; в их состав входят соответственно катионы  $\text{Al}^{3+}$  с координационным числом  $3(\text{Al}_3^{3+})$ ,  $4(\text{Al}_4^{3+})$  и  $5(\text{Al}_5^{3+})$ . Для молекул МИБ и МИВ катионы  $\text{Al}_3^{3+}$ , по-видимому, труднодоступны, поэтому в ИК-спектрах наблюдается только по две полосы, которые мож-

но отнести к  $\nu_{C=O}$  ДАК с катионами  $Al_4^{3+}$  и  $Al_5^{3+}$  соответственно. Энергия ДАС сложных эфиров с катионами  $Al_5^{3+}$  находится, видимо, на уровне ван-дер-ваальсовской, поскольку после длительной откачки при  $25^\circ$  соответствующие им полосы остаются в виде слабого плеча.

Наличие на полностью дегидроксилированной поверхности  $\alpha-Al_2O_3$  L-центров, доступных для сложных эфиров плоского (МАц) и пространственного (МИБ, МИВ) строения, позволяет предположить возможность образования поверхностных донорно-акцепторных комплексов полярных мономеров. В ИК-спектре адсорбированного на дегидроксилированной поверхности  $\alpha-Al_2O_3$  ММА (см. рис. 1) наблюдаются полосы

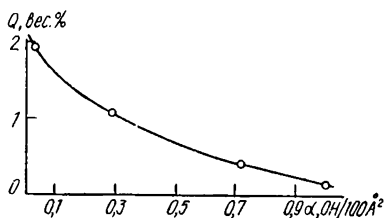
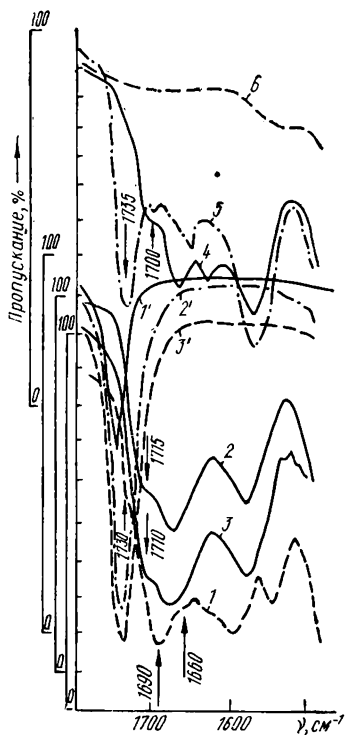


Рис. 2. Влияние концентрации поверхностных OH-групп на привес полимера.  $P_{MMA} = 9$  тор,  $\tau_{адс} = 2$  ч.

Рис. 1. ИК-спектры поглощения поверхностных соединений МАц (1), МИБ (2), МИВ (3), ММА (4, 5) и жидких сложных эфиров (соответственно 1', 2', 3') при различном значении  $\tau_{адс}$ , мин: 1, 2, 3, 4 — 10; 5 — 120 (6 — фон поглощения  $\alpha-Al_2O_3$ ).

1665 и  $1700\text{ см}^{-1}$ , которые, по аналогии с МИБ, можно отнести к  $\nu_{C=O}$  ДАК ММА с катионами  $Al_4^{3+}$  и  $Al_5^{3+}$  соответственно. Винильная связь  $n$ -комплексов полярных мономеров заметно активизируется [9, 10], что проявляется в батохромном сдвиге полосы  $\nu_{C=C}$  на  $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$  и сопровождается увеличением  $K_p$  цепи. Однако величина конверсии  $n$ -комплексов ММА в отсутствие добавок инициатора равна нулю. Можно было предположить [2], что некоторая доля адсорбированных на полностью дегидроксилированной поверхности  $\alpha-Al_2O_3$  молекул ММА образует с координационно-ненасыщенными катионами  $Al^{3+}$  бидентатные  $n-\pi$ -комплексы, винильная связь которых, по аналогии с известной системой  $MA \rightarrow TiCl_4$  [7], активизируется значительно сильнее, чем у  $n$ -комплексов  $MMA \rightarrow Al_4^{3+}$  или  $MMA \rightarrow Al_5^{3+}$ . По-видимому, при соударении с соседними адсорбированными молекулами или мономером паровой фазы активированная винильная связь  $n-\pi$ -комплексов раскрывается, инициируя таким образом радикальную полимеризацию адсорбированного ММА. О реакции полимеризации свидетельствует появление в спектре (см. рис. 1) адсорбированного мономера интенсивной полосы  $1735\text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\nu_{C=O}$  ПММА. Обрыв реакции роста цепи после подачи в кювету обезвоженного  $O_2$  свидетельствует в пользу радикального механизма инициирования полимеризации ММА дегидроксилированной поверхностью  $\alpha-Al_2O_3$ . Через 2 ч после адсорбции оптическая плотность «полимерной» полосы  $1735\text{ см}^{-1}$  и полосы  $1565\text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\nu_{as}COO^-$  хемосорбированного ММА [11], увеличивается в 10 и 1,4 раза соответственно, в то время как интенсивность поло-

сы  $\nu_{C=O}$  ДАК  $1665 \text{ см}^{-1}$  резко уменьшается (см. рис. 1, кривая 5). Хемосорбированный ММА не полимеризуется на поверхности оксидов даже при УФ-облучении [11]. Следовательно, тупиковая хемосорбция и иницирование адсорбционной полимеризации являются конкурирующими процессами, протекающими через стадию образования ДАК. Превалирование того или другого процесса зависит от степени дегидроксилирования поверхности и температуры образцов.

Зависимость привеса полимера от концентрации ОН-групп на частично регидроксилированной поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  показана на рис. 2. Концентрацию ОН-групп определяли по оптической плотности полосы

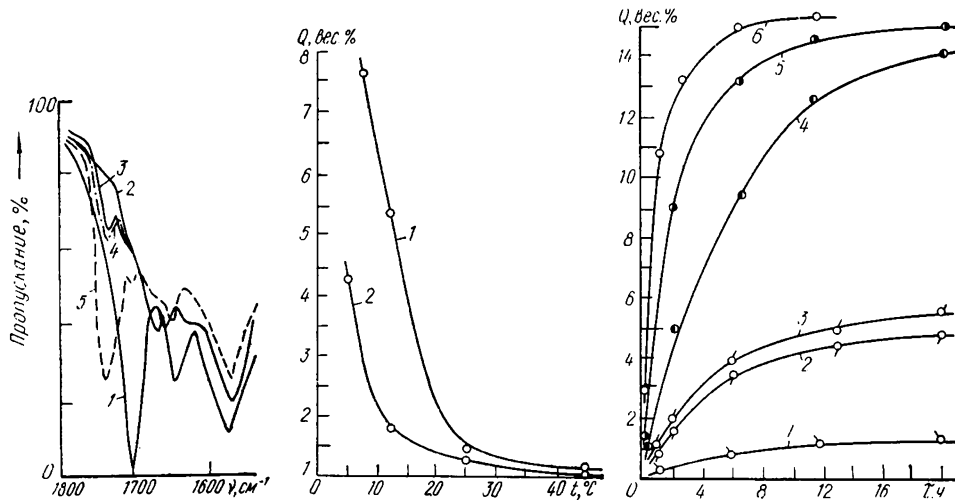


Рис. 3. ИК-спектры адсорбированного ММА: 1, 3 — соответственно через 5 мин и 1 ч после адсорбции; 2 — откачка при  $25^\circ$ ; 4 — через 1 ч после удаления паров ММА; 5 — через 2 ч после адсорбции и последующей откачки паров ММА.  $P_{\text{ММА}}=9$  тор.

Рис. 4. Влияние температуры образцов на привес полимера при  $P_{\text{ММА}}$ , тор: 1—14; 2—9.

Рис. 5. Кинетика привеса полимера при давлении паров ММА, тор: 1 — 1,5; 2 — 9; 3 — 14; 4 — 22; 5 — 30; 6 — 35.

$3760 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\nu_{\text{ОН}}$  свободных гидроксильных групп  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [4]. При достижении сравнительно небольшой концентрации ОН-групп ( $\sim 1 \text{ ОН}/100 \text{ \AA}^2$ ), которая составляет примерно десятую часть от концентрации ОН-групп на полностью гидроксидированной поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [12], привес полимера практически уменьшается до нуля, а интенсивность полос хемосорбированного мономера резко увеличивается. Эти результаты свидетельствуют о том, что иницирующие полимеризацию активные центры первыми адсорбируют молекулы воды и дезактивируются, превращаясь в центры Н-связанного, а затем хемосорбированного мономера. Следовательно, исходя из представлений Пери [13] о строении дегидроксилированной поверхности окиси алюминия, можно предположить, что центрами иницирования являются особо сильные L-центры, например катионы  $\text{Al}_4^{3+}$  или  $\text{Al}_3^{3+}$ , расположенные в микрообластях — кластерах, в которых вследствие сильного дегидроксилирования поверхности отсутствуют несколько кислородных ионов.

В реакции роста цепи участвует в основном мономер, сравнительно слабо связанный с поверхностью  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Этот вывод следует из анализа спектров, приведенных на рис. 3. Спектр 1 получен через 5 мин после адсорбции ММА, а 2 — после последующей откачки при  $25^\circ$ . Как видно из рисунка, полимерная полоса  $1735 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в виде слабого плеча. Более четко она проявляется через 1 ч после адсорбции мономера (рис. 3, кривая 3). Однако если после этого откачать слабо связанный ММА, то через 1 ч интенсивность полосы  $1735 \text{ см}^{-1}$  практически не изменится (кривая 4), в то время как в отсутствие откачки оптическая плотность ее увеличится в 2,8 раза. Таким образом, реша-

ющим фактором, определяющим рост цепи при адсорбционной полимеризации, является локальная подвижность адсорбированных молекул мономера, или, другими словами, способность их «состыковываться» с растущим на поверхности макрорадикалом.

Альтернативный механизм — ударный, то есть с растущим от поверхности макрорадикалом, не согласуется с данными опытов о влиянии температуры образцов на привес полимера. Привес полимера  $Q$  при постоянном давлении паров ММА ( $P_{\text{ММА}}=14$  тор) резко уменьшается с увеличением температуры образцов от 12 до 25° (рис. 4). В то же время число столкновений молекул ММА с поверхностью образца при таком повышении температуры уменьшается не более чем на 2,5 %, согласно расчетам, проведенным по формуле Герца — Кнудсена [14]. При понижении давления паров ММА до 9 тор величина  $Q$  резко уменьшается в области температур 5—15°, при 25° отличия в значениях  $Q$  незначительны, а при 45° — практически отсутствуют.

Кинетические кривые адсорбционной полимеризации при разных давлениях паров ММА приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, примерно через 20 ч после адсорбции все кинетические кривые выходят на насыщение, однако предельные значения  $Q$  для  $P > 15$  тор и  $P < 15$  тор существенно отличаются. В первом случае это значение соответствует, согласно проведенным расчетам, сплошному покрытию поверхности оксида монослоем полимера толщиной около 10 Å. Выход на насыщение кривых привеса ПММА при  $P < 15$  тор можно объяснить протеканием конкурирующей реакции хемосорбции мономера. Однако если сравнить интенсивность полосы 1565 см<sup>-1</sup>, соответствующей  $\nu_{\text{ас}}\text{COO}^-$  хемосорбированного ММА на де- и гидроксильной поверхности, можно заметить, что в первом случае она значительно меньше. Следовательно, достижение предельных значений величины  $Q$  при  $P < 15$  тор может быть обусловлено затруднениями в выходе реакции роста цепи за пределы инициирующих полимеризацию кластеров.

1. Гороховский Г. А., Логвиненко П. Н. Гетерофазная полимеризация метилметакрилата и стирола на дегидроксильрованных поверхностях окислов. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1976, № 1, с. 36—39.
2. Логвиненко П. Н. Некоторые аспекты адсорбционного взаимодействия виниловых мономеров с дегидроксильрованной поверхностью окислов. — В кн.: Полимеры в технологических процессах обработки металлов. Киев: Наук. думка, 1977, с. 101—107.
3. Гороховский Г. А., Логвиненко П. Н., Кучер В. Г. Аспекты адсорбционного взаимодействия метилметакрилата с дегидроксильрованной поверхностью корунда. — В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1976, с. 96—102.
4. Infrared spectroscopic characterization of the  $\alpha$ -alumina surface / C. Morterra, G. Chiotti, E. Garrone, F. Boceuzzi. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1976, vol. 72, pt. 1.
5. Willis H. A., Zichy U. J. J., Hendra P. J. The laser-raman and infrared spectra of poly (methyl methacrylate). — Polymer., 1969, 10, N 9, p. 737—746.
6. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М.: Наука, 1972. — 458 с.
7. Ерусалимский Б. Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. — Л.: Наука, 1970. — 288 с.
8. Быстров Д. С., Филимонов В. Н. Изменение инфракрасных спектров поглощения некоторых сложных эфиров при присоединении к ним  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlBr}_3$ . — Докл. АН СССР, 1960, 131, № 2, с. 338—341.
9. Imoto M., Otsu T., Harada Y. The polymerization of methyl methacrylate in the presence of zinc chloride. — Makromol. Chem., 1963, 65, N T-19/21, p. 180—193.
10. Зубов В. Н., Кабанов В. А. Эффекты комплексообразования в радикальной полимеризации. — Высокомолекуляр. соединения, А, 1971, 13, № 6, с. 1305—1323.
11. Фотокаталитическая полимеризация ММА из паровой фазы на поверхности окислов / А. А. Дегтярева, А. А. Качан, Н. Е. Третьяков, В. Н. Филимонов. — Теорет. и эксперим. химия, 1968, 4, вып. 5, с. 788—792.
12. Егоров М. М. О природе поверхности каталитически активной окиси алюминия. — Докл. АН СССР, 1961, 140, № 2, с. 401—404.
13. Peri J. B. A model for the surface of  $\gamma$ -alumina. — J. Phys. chem., 1965, 69, N 1, p. 220—230.
14. Томпкинс Ф. Гетерогенный катализ. Реакции простых молекул на поверхности металла. — В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, с. 235—284.