

УДК 541.64:547.398:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА, АДСОРБИРОВАННОГО
НА СИЛИКАГЕЛЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев

С помощью калориметрической методики проведены измерения теплоты γ -ионизированной полимеризации акрилонитрила, адсорбированного на силикагеле. Показано, что теплота не является постоянной величиной, а заметно зависит от степени покрытия поверхности подложки мономером.

Исследования кинетических закономерностей процессов, протекающих при осуществлении радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы, показали, что концентрация и характер распределения адсорбированных молекул на поверхности существенно влияют на скорость реакции и зависимость этой скорости от условий проведения процесса (температуры и мощности дозы), а также определяют возможность осуществления полимеризации матричного типа [1–4]. Однако кинетические методы не дают возможности оценить связь сегментов полимерной цепи с подложкой и теплоту образования новой фазы полимера, что представляется важным для более глубокого понимания процесса.

В настоящей работе измерено тепловыделение при адсорбции мономера из газовой фазы на подложку и при полимеризации адсорбированного мономера под действием γ -излучения. В качестве объекта исследования выбрана система акрилонитрил (АН) – силикагель.

Методика эксперимента

Калориметр, работающий в квазиадиабатическом режиме, состоял из стеклянного реакционного сосуда, окруженного вакуумной рубашкой. Внутри сосуда находились нагревательный (калибровочный) и термометрический элементы (платиновый термометр сопротивления). Сосуд заполняли силикагелем марки КСК с удельной поверхностью $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ и подсоединяли к стеклянной вакуумной системе для откачки и напуска мономера. Силикагель предварительно откачивали 6–8 час. при остаточном давлении 10^{-4} тор и 110° . Навеска силикагеля в опытах составляла $\sim 21 \text{ г}$, свободный газовый объем реакционного сосуда — 64 см^3 .

Измеряли количество адсорбированного мономера (методом перепуска из известного объема) при определенном давлении, а также количество тепла, выделяющегося в результате адсорбции и в процессе облучения. Мощность дозы — 32 рад/сек . Все эксперименты проводили при комнатной температуре (20 – 24°).

Количество полимера, образовавшегося в результате облучения, определяли по разности количеств мономера, десорбированного с облученной и с необлученной поверхности (контрольный опыт) при одинаковом количестве мономера в адсорбированном слое. Десорбцию мономера проводили перемораживанием его в ловушку в течение 8 час. В отдельных экспериментах количество образовавшегося полимера определяли также весовым методом после растворения силикагеля-подложки в плавиковой кислоте. Относительная точность определения количества образовавшегося в опытах полимера $\pm 20\%$. Теплоемкость заполненного калориметра $8,3 \text{ кал/град}$, чувствительность 10^{-3} кал , инерционность — не более 1 мин.

Результаты и их обсуждение

Изотерму адсорбции, снятую при 20°, можно отнести к типу II по классификации БЭТ [5] (рис. 1). Заполнение первого монослоя, как видно из рисунка, соответствовало адсорбции ~7 вес.% АН. При этом в свободном газовом объеме калориметра и на его стенках находилось менее 2% от общего количества адсорбированного мономера.

Из рис. 2 видно, что теплота адсорбции АН E_{ad} на силикагеле довольно высока и изменяется от 30 ккал/моль при небольших степенях покрытия поверхности σ ($\leq 0,1$ вес.%) до 12 ккал/моль при ($\sigma=10$ вес.%).

Скорости тепловыделения за счет полимеризации в процессе облучения существенно превышали разогрев (более чем в два раза), обусловленный поглощением γ -излучения образцом, даже при низких σ .

Из рис. 2 видно, что количество тепла, выделившееся при полимеризации под облучением, отнесенное к количеству образовавшегося полимера E_{ad} , составляет лишь 1–3 ккал/моль при низких степенях покрытия силикагеля мономером, достигает значения 22–28 ккал/моль при $\sigma=7$ вес.% (соответствует примерно одному монослою АН на поверхности силикагеля) и вновь уменьшается до 10–12 ккал/моль с увеличением σ . В каждом эксперименте во время облучения глубина превращения адсорбированного мономера в полимер составляла 10–30%.

Столь низкие значения теплоты полимеризации при небольших степенях покрытия поверхности мономером представляются неожиданными. Поэтому было удалено большее внимание анализу достоверности экспериментальных данных.

Одно из объяснений низких значений E_{ad} могло бы состоять в том, что в этих условиях основное количество полимера образуется не непосредственно в процессе облучения, когда регистрируется выделяемое тепло, а после прекращения облучения, в процессе пост-полимеризации. Однако следующие простые оценки позволяют исключить эту возможность.

Время облучения и измерения тепловыделения составляло 20 мин. Непосредственно после прекращения облучения никакого тепловыделения (в пределах $\leq 0,1 \cdot w_0$, w_0 — скорость тепловыделения в процессе облучения) не наблюдалось. Десорбция оставшегося мономера начиналась через 5 мин. после прекращения облучения. Скорость десорбции уменьшалась примерно экспоненциально с характеристическим временем ~ 100 мин. Отдельными экспериментами было показано, что скорость полимеризации w_p зависит от степени покрытия поверхности как $w_p \sim \sigma^n$, где $n > 1$. Это означает, что неконтролируемая скорость пост-полимеризации во время десорбции во всяком случае меньше $(0,1 \cdot w_0 e^{-t/100})$ ($t \approx 1$). Следовательно, отношение количества неконтролируемого тепла, которое могло бы выделяться за счет пост-полимеризации при десорбции, к количеству зафиксированного за 20 мин. облучения должно быть заведомо меньше, чем

$$\left[0,1 \cdot w_0 \left(5 + \int_0^{\infty} e^{-t/100} dt \right) \right] / w_0 \cdot 20 \approx 0,5$$

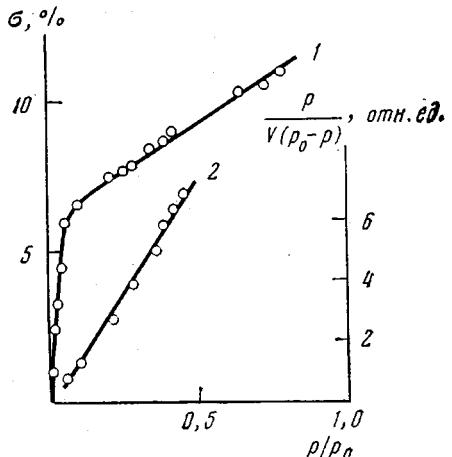


Рис. 1. Изотерма адсорбции АН на силикагеле при 20° в обычных координатах (1) и в координатах двухпараметрического уравнения (2)

В серии опытов при $\sigma \leq 5$ вес. % количество образовавшегося полимера определяли весовым методом после растворения подложки в плавиковой кислоте. Идентификация выделенного полимера произведена по ИК-спектрам. Термополимеризация также оказалась весьма низкой ($2,7 \text{ ккал/моль}$).

Наблюдаемая эффективная теплота полимеризации адсорбированного АН может быть представлена как алгебраическая сумма теплот ряда отдельных процессов

$$E_p + E_{\text{кп}} + E_{\text{ап}} - E_{\text{ам}} = E_{\text{аф}}, \quad (1)$$

где E_p — теплота химического процесса образования полимерной цепи из молекул мономера в «газовой фазе»; $E_{\text{кп}}$ — теплота образования твердой

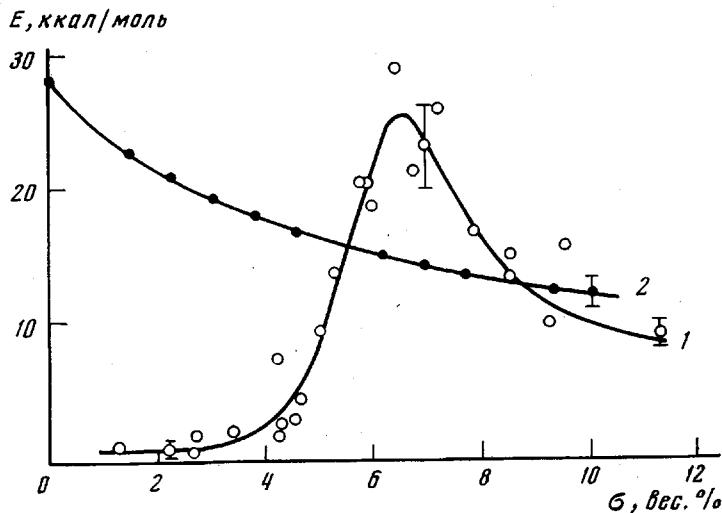


Рис. 2. Зависимость $E_{\text{аф}}$ (1) и $E_{\text{ам}}$ (2) от σ

фазы полимера в расчете на 1 мономерное звено; $E_{\text{ап}}$ — средняя энергия связи отдельных звеньев полимерной цепи с подложкой.

В литературе нет данных для достаточно точного расчета E_p по энергиям соответствующих связей в молекулах полимера и мономера. Экспериментально известна теплота превращения жидкого АН в твердый полимер $E_{\text{ж}}=17,3 \text{ ккал/моль}$ [6]. Эта величина в свою очередь может быть представлена как

$$E_{\text{ж}}=E_p+E_{\text{кп}}-E_{\text{км}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{км}}$ — теплота конденсации мономера, равная $7,8 \text{ ккал/моль}$ [6]. Точное значение $E_{\text{кп}}$ указать трудно; вероятно, $E_{\text{кп}} \approx E_{\text{км}}$ и, следовательно, $E_{\text{ж}} \approx E_p = 17,3 \text{ ккал/моль}$.

Таким образом, можно дать следующее объяснение полученной экспериментальной зависимости $E_{\text{аф}}$ от σ . При малых σ вступление молекул мономера в реакцию возможно только при существенном ослаблении их связи с подложкой. Вследствие низкой концентрации полимера на поверхности, он не образует отдельную полимерную фазу и вклад $E_{\text{кп}}$ в величину $E_{\text{аф}}$ незначителен. Следовательно, $E_{\text{аф}} < E_p$.

При σ , соответствующей примерно одному монослою молекул мономера, получающейся в реакции полимер, очевидно, уже образует отдельную фазу и, таким образом, наблюдаемая величина $E_{\text{аф}}$ становится значительной, несколько превосходя даже значение $E_p = 17,3 \text{ ккал/моль}$.

Снижение E_{eff} с дальнейшим ростом σ связано, по-видимому, либо с уменьшением $E_{\text{пп}}$ (например, вследствие существования двух типов упаковки полимера — в монослое и в объеме), либо с уменьшением $E_{\text{ап}}$.

Авторы признательны Б. Л. Цетлину за ценные советы при постановке задачи и участие в обсуждении результатов.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., A9, 1627, 1967.
2. Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., A10, 2611, 1968.
3. А. В. Власов, Л. И. Малахова, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Высокомолек. соед., B11, 557, 1969.
4. А. В. Власов, Л. И. Малахова, Н. В. Михайлов, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 201, 1143, 1971.
5. Межфазовая граница газ — твердое тело, под ред. Э. Флада, «Мир», 1970, стр. 84.
6. П. Вацулек, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960.