

УДК 541(64+15):661.183.7

**ОБ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОТЕ РАДИАЦИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ  
НА СИЛИКАГЕЛЕ**

*Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев*

С помощью весового и калориметрического методов проведены измерения теплот адсорбции и радиационной полимеризации метилметакрилата ( $20^\circ$ ) и тетрафторэтилена ( $-78^\circ$ ), адсорбированных на силикагеле. Показано, что теплота полимеризации существенно меняется при изменении исходной концентрации мономера на поверхности при степенях покрытия, меньших монослоя. Сопоставление измеряемой брутто-теплоты полимеризации адсорбированных мономеров с соответствующими теплотами адсорбции, конденсации и образования полимерной цепи позволило сделать вывод о существенном влиянии процессов адсорбции-десорбции на формирование полимерной фазы на твердой подложке.

Проведение экспериментов по калориметрическому изучению радиационной привитой полимеризации акрилонитрила (АН) на силикагеле [1] позволило установить наличие зависимости эффективной теплоты привитой полимеризации  $Q_{\text{эфф}}$  от степени покрытия подложки мономером  $\sigma$ . При  $\sigma < \sigma_m$  ( $\sigma_m$  — соответствует монослойному покрытию)  $Q_{\text{эфф}}$  составляла очень низкую величину, быстро нарастала в области  $\sigma \sim \sigma_m$  и при  $\sigma > \sigma_m$  уменьшалась до значения, близкого к значению теплоты полимеризации АН в жидкости. Сопоставление полученных значений эффективности теплоты полимеризации в адсорбированном состоянии с теплотами адсорбции, конденсации и образования полимерной цепи АН позволило объяснить наблюдаемую зависимость  $Q_{\text{эфф}}$  от  $\sigma$  специфическими условиями протекания процесса привитой полимеризации: заметно меняющейся энергией связи адсорбированных молекул с подложкой и существенно различными по мере заполнения слоя условиями образования полимерной фазы.

Представлялось важным провести измерения эффективной теплоты привитой полимеризации и для других мономеров. С этой целью было проведено калориметрическое исследование радиационной привитой полимеризации метилметакрилата (ММА) при  $20^\circ$  и тетрафторэтилена (ТФЭ) при  $-78^\circ$  на силикагеле.

Общий принцип метода измерения эффективной теплоты полимеризации адсорбированных мономеров описан детально в работе [1]. Специфика работы с MMA и ТФЭ состояла, в основном, в осуществлении десорбции непрореагировавшего мономера.

Для сокращения времени десорбции при проведении опытов с MMA (т. кип.  $100^\circ$ ) и более точного определения количества привитого полимера использовали калориметр, в котором в отличие от описанного [1] можно было непосредственно взвешивать реакционный сосуд. Десорбцию непрореагировавшего мономера проводили откачкой его из реакционного сосуда в течение 3 час. с постепенным повышением температуры десорбции до  $80^\circ$ . Для устранения неконтролируемой пост-полимеризации во время десорбции непосредственно перед ее началом производили напуск воздуха (в работе [2] установлено, что кислород является ингибитором привитой полимеризации в системе аэросил — MMA) в реакционный сосуд. Как показали контрольные опыты, напуск воздуха в реакционный сосуд с адсорбированным MMA снижает скорость привитой полимеризации более чем на порядок.

Опыты проводили в поле  $\gamma$ -излучения при  $I=10$  рад/сек. Глубина превращения не превышала 10%. Относительная ошибка в определении количества привитого полимера составляла 15%, в определении количества выделившегося тепла — не более 10%.

Перед адсорбцией ТФЭ (т. кип.  $-76,3^\circ$ ) в вакуумную «рубашку» и реакционный сосуд-калориметр, заполненный предварительно очищенным силикагелем, напускали гелий для теплообмена. Калориметр располагали в криостате с измельченным сухим льдом и охлаждали до  $-78^\circ$ . После этого производили удаление гелия из реакционного сосуда и осуществляли адсорбцию определенного количества ТФЭ небольшими порциями так, чтобы температура подложки мало отличалась от температуры стенок калориметра.

Десорбцию проводили вымораживанием мономера из реакционного сосуда ( $-78^\circ$ ) в азотную ловушку в течение 1,5 часа. Относительная ошибка измерения количества привитого полимера составляла менее 10%.

Опыты проводили в поле  $\gamma$ -излучения при  $I=3$  рад/сек. Глубина превращения не превышала 10%; относительная ошибка измерения тепла — не более 10%.

Как видно из рис. 1, для изотерм адсорбции MMA и ТФЭ на силикагеле характерно наличие трех областей зависимости количества адсорбированного вещества от давления  $p$  паровой фазы: линейная зависимость на начальном участке ( $p/p_0 < 0,1$ ), линейная зависимость в области  $p/p_0 > 0,25$  и область перехода между ними  $0,1 < p/p_0 < 0,2$ .

Из сравнения полученных изотерм и изотермы адсорбции АН на силикагеле при  $22^\circ$  [1] видно, что заполнение одного монослоя для всех трех систем происходит при близких концентрациях мономеров на поверхности — 7, 9, 11 вес. % для АН, ТФЭ и MMA соответственно ( $4,2 \cdot 10^{14}$ ,  $2,7 \cdot 10^{14}$  и  $3,3 \cdot 10^{14}$  молекул/ $cm^2$ ). На рис. 2, а представлены данные по измерению эффективной теплоты полимеризации MMA в адсорбированном состоянии. В области  $\sigma < 4$  вес. %, т. е.  $\sigma < \sigma_m$ ,  $Q_{\text{эфф}} \leq 2$  ккал/моль. С ростом  $\sigma$  в области  $\sigma \sim \sigma_m$  наблюдается довольно резкое увеличение  $Q_{\text{эфф}}$  и при  $\sigma = 13-15$  вес. %  $Q_{\text{эфф}}$  достигает значения 18—24 ккал/моль. Дальнейшее увеличение количества адсорбированного мономера приводит к заметному снижению эффективной теплоты полимеризации до уровня 12—15 ккал/моль.

Данные по измерению дифференциальной теплоты адсорбции MMA на силикагеле  $Q_{\text{адс}}$  представлены на рис. 2, а (кривая 2). В области  $\sigma < 5$  вес. %  $Q_{\text{адс}}$  не меняется заметно и равна 11 ккал/моль. Увеличение количества адсорбированного MMA от 5 до 11 вес. % сопровождается плавным умень-

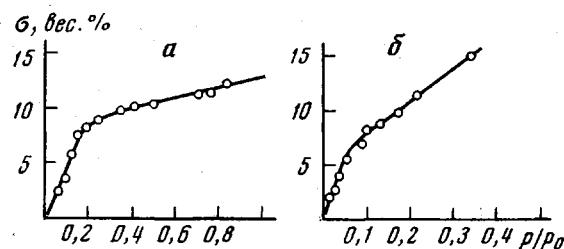


Рис. 1. Изотермы адсорбции MMA при  $20^\circ$  (a) и ТФЭ при  $-78^\circ$  (b) на силикагеле

шением теплоты адсорбции. В области  $\sigma > \sigma_m$   $Q_{\text{адс}}$  заметно не меняется и равна 7,5 ккал/моль.

Как видно из рис. 2, б, в области постепенного заполнения поверхности до одного монослоя ( $0 < \sigma < \sigma_m$ )  $Q_{\text{эфф}}$  плавно увеличивается от 10 до 30 ккал/моль. При  $\sigma > \sigma_m$  эффективная теплота полимеризации заметно не меняется в пределах 30—36 ккал/моль. Из рис. 2, б (кривая 2) видно, что теплота адсорбции плавно уменьшается от 11 ккал/моль при 0,05 вес. % до 4 ккал/моль при  $\sigma > \sigma_m$ .

Из сопоставления данных по теплотам адсорбции и привитой полимеризации ММА и ТФЭ на силикагеле видно, что в области заполненного монослоя, т. е. при  $\sigma > \sigma_m$ , эти величины мало меняются и близки по значению теплотам конденсации  $Q_{\text{конд}}$  и полимеризации в жидкости  $Q_{\text{пол}}$  соответственно (для ММА  $Q_{\text{конд}} = 9,1 \text{ ккал/моль}$ ,  $Q_{\text{пол}} = 13,8 \text{ ккал/моль}$ ; для ТФЭ  $Q_{\text{конд}} = 3,9 \text{ ккал/моль}$ ,  $Q_{\text{пол}} = 36-40 \text{ ккал/моль}$  [3]). Из этого следует, что при  $\sigma > \sigma_m$  состояние адсорбированного вещества заметно не отличается от состояния жидкости, а образующийся полимер — от полимера в жидкости.

При незаполненном монослое ( $\sigma < 10 \text{ вес. \%}$ ) как эффективные теплоты привитой полимеризации, так и теплоты адсорбции обоих мономеров заметно меняются при изменении концентрации мономера. По мере постепенного заполнения поверхности теплоты адсорбции более или менее плавно уменьшаются, все время несколько превышая значения соответствующих теплот конденсации, а эффективные теплоты полимеризации растут с увеличением  $\sigma$  от значений, в несколько раз меньших, чем  $Q_{\text{пол}}$ , до значений, близких соответствующим значениям  $Q_{\text{пол}}$ .

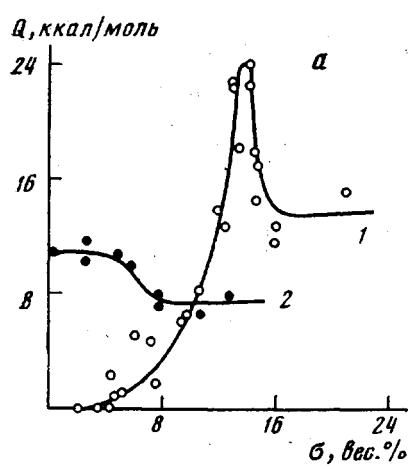
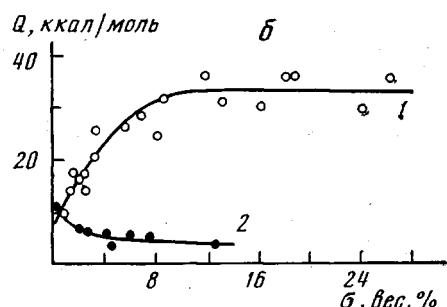


Рис. 2. Зависимость эффективной теплоты радиационной полимеризации (1) и теплоты адсорбции (2) ММА (а) и ТФЭ (б), адсорбированных на силикагеле, от количества мономера на поверхности при 20 (а) и -78° (б);  $I = 10$  (а) и 3 рад/сек (б)



Наблюдаемые низкие значения величин  $Q_{\text{эф}}$  при  $\sigma \ll \sigma_m$  могут быть объяснены, по-видимому, тем, что связь полимерных молекул с твердой подложкой значительно ослаблена по сравнению с исходными мономерными молекулами: присоединению молекулы к растущей полимерной цепи предшествует полный или частичный разрыв адсорбционной связи. Образующаяся полимерная фаза в области низких концентраций мономера на поверхности представляет собой, очевидно, систему невзаимодействующих друг с другом полимерных молекул, что также приводит к понижению  $Q_{\text{эф}}$  по сравнению с  $Q_{\text{пол}}$  (брутто-теплота процесса образования полимерной фазы в жидком мономере) и позволяет провести оценку теплоты образования полимерной цепи исследуемого мономера:  $Q_{\text{цепи}} \leq Q_{\text{эф}} + Q_{\text{адс}}$ .

Для ММА и ТФЭ эти величины, как следует из приведенных данных (рис. 2), равны 11 и 20 ккал/моль соответственно.

Постепенное увеличение  $Q_{\text{эф}}$  по мере заполнения поверхности вплоть до одного монослоя означает, кроме того, что в этих условиях все большая часть полимерных молекул образуется из адсорбированных без значительного изменения связи их с подложкой, а получающийся полимер, очевидно, уже образует отдельную фазу.

Понижение  $Q_{\text{эф}}$ , наблюдаемое для системы силикагель — ММА, так же как и для системы силикагель — АН [1], при переходе к степеням покрытия, большим одного монослоя, связано, по-видимому, с изменениями

структурой полимерной фазы при переходе из монослоя в объем. Подобное явление для ТФЭ или не осуществляется, или экспериментально не наблюдается из-за высокого значения  $Q_{\text{зф}}$ .

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, Высокомолек. соед., A 16, 2020, 1974.
  2. Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., A 9, 1627, 1967.
  3. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
-