

10. Н. А. Яворская, В. Н. Шаров, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев, Авт. свид. СССР 258294, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 1, 31.
 11. A. J. Medalia, J. M. Kolthoff, J. Polymer Sci., 6, 433, 1951.
 12. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951, стр. 61.
 13. В. А. Шаров, А. Л. Клебанский, В. А. Барташев, Высокомолек. соед., A14, 653, 1972.
-

УДК 66.055.26

О КИНЕТИКЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, АДСОРБИРОВАННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ

Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев

Одной из интересных особенностей газофазной привитой полимеризации различных мономеров на твердых подложках (в частности в системе силикагель — MMA) является зависимость скорости процесса w от концентрации мономера на поверхности σ

$$w = k\sigma^\alpha, \quad (1)$$

где $\alpha > 1$ при $\sigma < 1$ монослоя [1, 2].

В отдельных случаях кажущийся порядок реакции по мономеру доходит до величины 4–5. Авторы [1] объясняют такой характер зависимости неравномерностью распределения адсорбированных молекул на поверхности подложки — образованием на отдельных участках поверхности подложки различного рода ассоциатов, скорость полимеризации в которых существенно выше, чем на других участках поверхности, где таких ассоциатов нет.

Однако, как нам кажется, возможна и другая причина, определяющая наблюдаемый эффект. Калориметрические исследования адсорбции ряда мономеров на силикагеле и радиационной привитой полимеризации позволили установить некоторые новые особенности протекания процессов такого рода [3, 4].

Измерение теплоты адсорбции $Q_{\text{адс}}$ в зависимости от концентрации мономера на поверхности σ показало, что величина $Q_{\text{адс}}$ для MMA на силикагеле КСК с удельной поверхностью 220 $\text{м}^2/\text{г}$ изменяется от 10–12 ккал/моль, при малых значениях σ до 6–8 ккал/моль при $\sigma = 10$ вес. %, соответствующих образованию в среднем одного монослоя адсорбированного мономера.

Измеряемая эффективная теплота полимеризации $Q_{\text{эф}}$, как было обнаружено, также изменяется в зависимости от величины σ : $Q_{\text{эф}}$ составляет не более 2 ккал/моль при малых σ и резко возрастает с увеличением σ до 10–14 вес. %. Такой характер изменения $Q_{\text{эф}}$ от σ объясняется различным вкладом эндо- и экзотермического процессов десорбции и образования новой полимерной фазы в теплоту брутто-процесса.

Различная связь молекул мономера с подложкой при разных σ , естественно, должна изменять их подвижность на поверхности и, следовательно, изменять кинетические характеристики процесса. Другими словами, константа скорости k процесса полимеризации молекул мономера, адсорбированных на поверхности, должна быть различной при разных σ .

$$w = k(\sigma)\sigma \quad (2)$$

При таком предположении следует ожидать некоторого соответствия между наблюдаемой теплотой адсорбции и удельной скоростью полимеризации w/σ . Проверке такого предположения и оценке величины k посвящена настоящая работа.

Использовали методику, аналогичную описанной в работах [3, 4]. Измеряли количество ММА, адсорбированного на силикагеле σ , теплоту, выделяющуюся при адсорбции, время облучения $t_{обл}$ системы на γ -установке при мощностях дозы от 10 до 40 рад/сек, скорость тепловыделения dQ/dt в процессе облучения и после прекращения облучения (пост-эффект) и количество полимера P , образованного на силикагеле. Величину P измеряли весовым методом. Разрешающее время установки по скорости тепловыделения составляло менее 1 мин.; точности измерения скорости тепловыделения и количества образованного полимера — менее 10 и 15% соответственно. Опыты проводили при 20°.

В каждом эксперименте количество образованного полимера составляло не более 10% от полного количества предварительно адсорбированного мономера. Это с достаточным основанием позволяло считать постоянным в течение каждого отдельного эксперимента концентрацию мономера на поверхности, удельные теплоты адсорбции и полимеризации.

Из рис. 1, а видно, что после включения облучения скорость тепловыделения растет, стремясь к некоторому постоянному значению, а после выключения — спадает до нуля в течение нескольких минут. Обработка

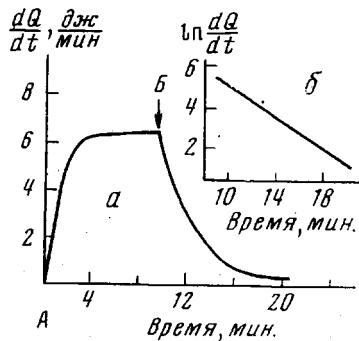


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения при радиационной привитой (а) и при пост-полимеризации ММА в полулогарифмическом масштабе (б) при $I = 10$ рад/сек; $\sigma = 6$ вес. %

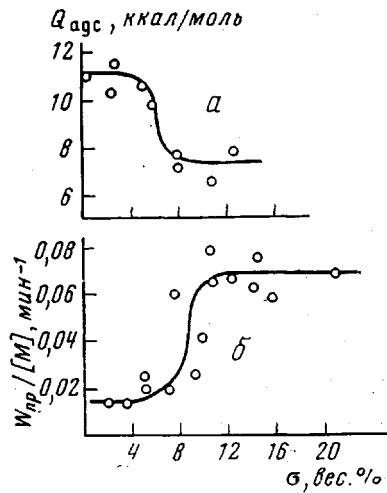


Рис. 2. Зависимость теплоты адсорбции (а) и удельной скорости радиационной привитой полимеризации (б) от σ при $I = 10$ рад/сек

полученной зависимости показывает, что отмеченные рост и спад тепловыделения, а следовательно, и скорости полимеризации удовлетворительно описываются экспоненциальными уравнениями

$$w_{обл} = w_{пп} (1 - e^{-t_{обл}/\tau_{обл}}) \\ w_{пост} = w_{обл} e^{-t_{пост}/\tau_{пост}} \quad (3)$$

с характеристическими временами $\tau_{обл}=1,12$ и $\tau_{пост}=3$ мин. при $I=10$ рад/сек. Представленная зависимость относится к опыту, в котором концентрация мономера на поверхности составляла 6 вес. %. Такие же значения $\tau_{обл}$ и $\tau_{пост}$ получены для всех изученных концентраций в пределах от 4 до 15 вес. %.

Экспериментальные данные позволяют заключить, что обрыв цепи при полимеризации адсорбированного на силикагеле ММА является линейным процессом по активным центрам. Об этом также свидетельствует линейная зависимость скорости полимеризации от мощности дозы. Авторы работы [1], наблюдавшие ранее такую же зависимость скорости привитой полимеризации ММА на аэросиле от мощности дозы, предполагают, что обрыв

кинетической цепи происходит в результате их взаимодействия с гидро-
сильными группами на поверхности твердой подложки.

Полное количество полимера P , образовавшегося за $t_{обл}$ и в процессе
пост-полимеризации, определяется формулой

$$P(t_{обл}) = w_{пп} [t_{обл} + (1 - e^{-t_{обл}/\tau_{обл}}) (\tau_{пост} - \tau_{обл})] \quad (4)$$

Таким образом, величина $w_{пп}$ могла быть измерена либо непосредственно при временах $t_{обл} \gg \tau_{пост}$, либо рассчитана, исходя из известного времени облучения и количества образовавшегося полимера.

В свою очередь $w_{пп}$ может быть представлена как

$$w_{пп} = k_p [A]_{ст} \cdot [M], \quad (5)$$

где k_p — константа скорости продолжения цепи на поверхности, $\text{см}^2/\text{молекул}\cdot\text{сек}$; $[A]_{ст}$ — стационарная концентрация активных центров на поверхности, $\text{молекул}/\text{см}^2$; $[M]$ — концентрация мономера на поверхности, $\text{молекул}/\text{см}^2$ ($1 \text{ вес. \%} = 3 \cdot 10^{13} \text{ молекул}/\text{см}^2$).

Из рис. 2 видно, что изменение удельной скорости полимеризации $w_{пп}/[M]$ происходит в той области значений σ , для которой наблюдается заметное изменение удельной теплоты адсорбции мономера, т. е. там, где изменяется связь адсорбированной молекулы с подложкой: чем больше удельная теплота адсорбции, тем меньше величина $w_{пп}/[M]$. Очевидно, что для вступления в реакцию полимеризации молекула мономера должна преодолевать дополнительный активационный барьер — разорвать (или ослабить) связь с поверхностью.

Полученные экспериментальные данные позволяют провести оценку величины константы скорости полимеризации MMA, адсорбированного на силикагеле. Как известно из работ по изучению поверхностных радиационных дефектов в γ -облученных силикагелях [5, 6], выход активных центров составляет $(0,1-0,5) \cdot 10^{-2} \text{ 1/эв}$; $(0,8-0,9)$ всех активных центров находится в поверхностном слое [1, 5]. Это позволяет оценить равновесные концентрации центров $[A]_{ст}$, ведущих полимеризацию на поверхности в исследуемой системе MMA — силикагель. При $I=10 \text{ рад/сек}$ и $\tau_{обл}=78 \text{ сек}$.

$$[A]_{ст} = (0,2-1) \cdot 10^8 \text{ 1/cm}^2 \quad (6)$$

Константу роста полимерной цепи определяли как отношение удельной скорости полимеризации к стационарной концентрации активных центров

$$k_p = \frac{w_{пп}}{[M]} / [A]_{ст} \quad (7)$$

В области заполненного монослоя ($\sigma \geq 12 \text{ вес. \%}$) $w_{пп}/[M] = 10^{-3} \text{ сек.}$, а

$$k_p = (1-5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек} \quad (8)$$

Считая, что толщина слоя, в котором идет реакция, составляет $\sim 10^{-8} \text{ см}$, можно оценить значение для константы реакции в объеме

$$k_p^{\circ b} = (1-5) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3/\text{сек} \quad (9)$$

Полученные значения константы скорости полимеризации адсорбированного MMA при заполнении поверхности, большей одного монослоя, как видно, близки значению константы роста полимерной цепи в жидкости ($k_p^{\circ b} = 2,6 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3/\text{сек}$ [7]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., А9, 1627, 1967.
2. Л. И. Малахова, А. В. Власов, Н. В. Михайлов, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., А14, 751, 1972.
3. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, Высокомолек. соед., А16, 2020, 1974.
4. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, Высокомолек. соед., Б17, № 3, 1975.
5. О. И. Любимова, А. Г. Котов, Химия высоких энергий, 4, 62, 1970.
6. О. И. Любимова, А. Г. Котов, Химия высоких энергий, 5, 161, 1971.
7. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.