

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 12

.УДК 541(15+64):547.38

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗДЕЛЬНОЙ И СОВМЕСТНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА И АКРИЛОНИТРИЛА В АДСОРБИОННОМ СЛОЕ НА ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА

*С. Л. Мунд, М. А. Брук, А. Д. Абкин*

Получены изотермы адсорбции винилацетата (ВА) и акрилонитрила (АН) на аэросиле при 30, 50 и 70°. Рассчитаны изостерические теплоты и энтропии адсорбции при различных заполнениях поверхности. Установлено наличие на поверхности аэросила адсорбционных центров двух типов, значительно отличающихся по теплотам адсорбции мономеров. Изучена адсорбция и полимеризация на аэросиле при 50° бинарных смесей ВА и АН различного состава. Рассчитанные значения констант copолимеризации ( $r_{AH}=4,2$  и  $r_{VA}=0,05$ ) совпадают со значениями, характерными для радикальной полимеризации этой пары мономеров в жидкой фазе. Методами ИК-спектроскопии и вакуумной гравиметрии изучена кинетика начальной стадии раздельной и совместной полимеризации ВА и АН на аэросиле. Установлено, что в изученном интервале мощностей доз (60—450 рад/сек) при полимеризации ВА и его смесей с АН обрыв кинетических цепей обусловлен реакцией вырожденной передачи цепи к поверхностным гидроксильным группам, тогда как в случае АН преобладает бимолекулярный обрыв цепей. Определены эффективные энергии активации полимеризации (1,5 ккал/моль для ВА и 2,5 ккал/моль для АН), а также порядок скоростей полимеризации по концентрации адсорбированных мономеров при 50° (1 для ВА и 3/2 для АН). С помощью ИК-спектроскопии обнаружены некоторые конформационные особенности полимеров ВА, образующихся при полимеризации на поверхности аэросила.

Как отмечалось в работе [1], процессы радиационной полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел, могут представить значительный практический интерес. Основные научные вопросы, возникающие при исследовании таких процессов, можно сформулировать следующим образом: каковы особенности каждой из элементарных стадий реакции полимеризации, протекающей на поверхности твердого тела; как влияет на эти реакции химическая природа поверхности; как связаны константы элементарных стадий полимеризации с прочностью связи и подвижностью реагентов на поверхности и как осуществляется транспорт реагентов в зоне реакции; каковы особенности структуры полимерных цепей, формирующихся на поверхности твердого тела. На некоторые из этих вопросов мы и попытаемся ответить в настоящей работе, а также в последующих сообщениях по этой проблеме.

Акрилонитрил (АН) и винилацетат (ВА) дважды перегоняли под вакуумом; АН дополнительно сушили над прокаленными  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{BaO}$ . Чистота мономеров по данным хроматографического анализа 99,8%. Использованный в работе аэросил А-175 Калужского комбината с поверхностью по азоту  $193 \text{ м}^2/\text{г}$  представлял собой рыхлые агрегаты непористых, близких к сферическим частиц  $\text{SiO}_2$  со средним диаметром  $\sim 130 \text{ \AA}$ ; содержание  $\text{SiO}_2$  99,94% в пересчете на прокаленный образец. Аэросил прессовали в таблетки при давлении 300  $\text{kG}/\text{cm}^2$  и прокаливали при 400° сначала на воздухе (1–2 часа), а затем в вакууме (3–4 часа).

Раздельную и совместную адсорбцию мономеров изучали на объемной установке с вакуумной микробюреткой и устройством для отбора микропроб из паровой фазы. Анализ состава смесей мономеров осуществляли на хроматографе «Хитачи» с пламенно-ионизационным детектором при температуре колонки 90°. Колонку длиной 1 м заполняли хромосорбом, на который наносили 20% 1,2,3-трист-β-цианэтоксипропана.

Для изучения кинетики полимеризации использовали вакуумную гравиметрию (на весах Мак-Бена), метод выделения полимера, метод ИК-спектроскопии. Перемещение таблеток на весах Мак-Бена с квадровой спиралью измеряли с помощью катетометра. При анализе изменений веса образца учитывали изменение величины адсорбции мономера по ходу полимеризации. Для выделения полимеров аэросил растворяли в шавиковой кислоте; полноту отмывания аэросила контролировали. ИК-спектры свидетельствовали об отсутствии сколько-нибудь существенного гидролиза выделенных полимеров. Изучение кинетики полимеризации методом ИК-спектроскопии проводили по полосе валентных колебаний карбонильных групп в области 1740  $\text{cm}^{-1}$  для ПВА и нитрильных групп в области 2250  $\text{cm}^{-1}$  для ПАН. Калибровку полос осуществляли по данным элементного анализа, вакуумной гравиметрии и выделенному полимеру. Результаты по кинетике полимеризации, полученные различными методами, хорошо совпадали между собой и воспроизводились.

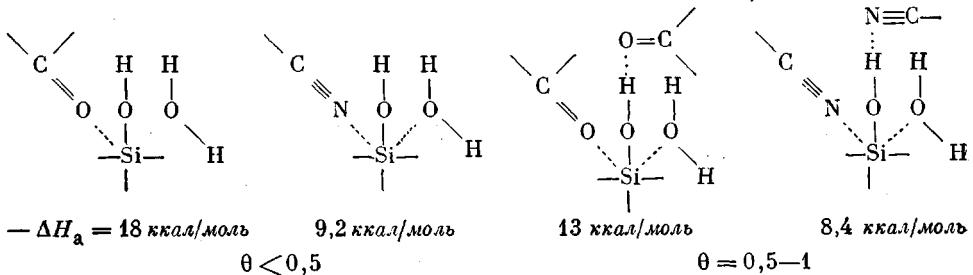
Концентрацию мономеров в адсорбционном слое задавали по изотермам, ИК-спектрам и данным вакуумной гравиметрии. Упругость паров в газовой фазе задавали температурой жидкого мономера, а в случае совместной полимеризации – температурой и составом жидкой смеси мономеров. Все опыты по полимеризации проводили при постоянном давлении в газовой фазе в условиях, когда равновесие между газовой фазой и адсорбционным слоем, а также между жидкой и газовой фазами не нарушалось. Начальные скорости полимеризации определяли по начальным линейным участкам кинетических кривых (обычно при конверсиях 0,05–0,20 моль/г). Облучение образцов проводили на источнике  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  или на рентгеновской установке РУП-400.

Спектры ЯМР ПВА в хлороформе снимали на спектрометре высокого разрешения фирмы «EOL» с рабочей частотой 100 МГц.

Молекулярные массы ПВА и ПАН определяли по характеристической вязкости их растворов в хлороформе при 30° и ДФМ при 50° соответственно. Расчет молекулярных масс производили по формулам:  $M_v = 1,58 \cdot 10^{-2} [\eta]^{0,74}$  [2];  $M_w = 3,07 \cdot 10^{-2} [\eta]^{0,764}$  [3] для ПВА и ПАН соответственно.

**Адсорбция мономеров.** Изотермы адсорбции мономеров на аэросиле (рис. 1) свидетельствуют о полимолекулярном характере адсорбции и в интервале относительных давлений 0,05–0,35 хорошо описываются уравнением БЭТ. Величина монослоя по БЭТ составляет 0,72 моль/г для ВА и 0,94 моль/г для АН. Вычислены изостерические теплоты –  $\Delta H_a$  и энтропии  $\Delta S_a$  адсорбции мономеров при различных заполнениях поверхности. Из рис. 2 видно, что теплота адсорбции АН существенно меньше теплоты адсорбции ВА. Видно также, что при адсорбции обоих мономеров в области заполнений около половины монослоя происходит уменьшение теплоты адсорбции, особенно значительное в случае ВА. Данные по теплотам адсорбции позволяют рассчитать средние времена пребывания  $\tau_a$  адсорбированных молекул мономера на поверхности аэросила. Величины  $\tau_a$  при 50° составляют 0,13 и  $5,7 \cdot 10^{-5}$  сек. для ВА,  $1,6 \cdot 10^{-7}$  и  $2,2 \cdot 10^{-8}$  сек. для АН в области малых и больших заполнений соответственно. Проведенные измерения в сочетании с ИК-спектрологическим изучением адсорбции обоих мономеров на аэросиле, прокаленном при различных температурах, позволили рассмотреть вопрос о природе адсорбционных центров поверхности аэросила. Более подробно этот вопрос будет изложен в одном из следующих сообщений. Здесь мы позволим себе ограничиться лишь выводами из этого рассмотрения. Следует отметить, что, несмотря на обилие работ, посвященных химии поверхности аэросила, до настоящего времени в этом вопросе нет достаточной ясности. Некоторые из имеющихся литературных данных [4, 5], а также полученные нами результаты, дают основание полагать, что на поверхности аэросила, прокаленного в вакууме при 200°, имеются гидроксильные группы, а также вода, координационно-связанная с атомами кремния силанольных групп (2 молекулы воды на каждую силанольную группу). После прогревания при 400° из координационной сферы удаляется первая молекула воды, после прогревания при 700° – вторая.

В соответствии с этими представлениями при адсорбции обоих мономеров на аэросиле, прокаленном при  $400^{\circ}$ , в области малых заполнений ( $\theta$  до 0,5 монослоя) происходит «сильная» адсорбция, связанная с координацией на атомах кремния силенольных групп, в области от 0,5 до 1 монослоя — более «слабая» адсорбция на свободных гидроксильных группах.



**Полимеризация.** Прежде всего был рассмотрен вопрос о природе активных центров и об относительных реакционных способностях мономеров при полимеризации в адсорбционном слое. Для его решения был использован метод совместной полимеризации. На рис. 3 представлены данные

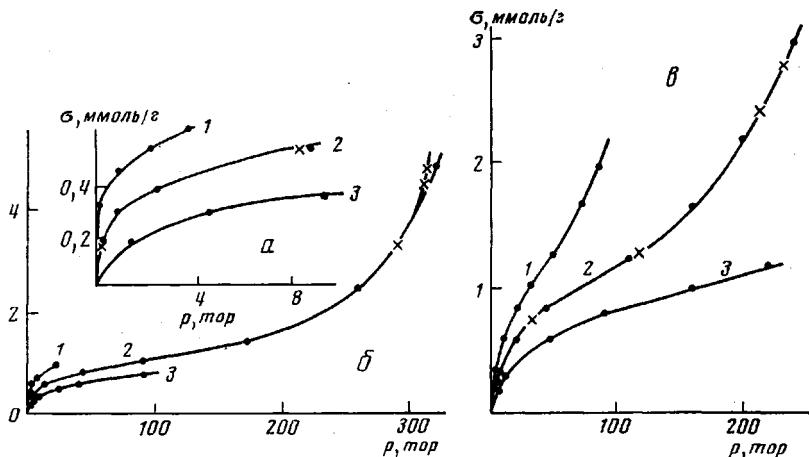


Рис. 1. Изотермы адсорбции ВА (а, б) и АН (в) на аэросиле при 30 (1), 50 (2) и 70° (3); упругость насыщенных паров при 30, 50 и 70° — 133, 334 и 692 тор для ВА и 137, 302 и 576 тор для АН соответственно

по зависимостям составов сополимеров ВА и АН от состава смесей мономеров в адсорбционном слое, позволившие рассчитать значения констант сополимеризации. Полученные значения  $r_{AH}=4,2$  и  $r_{VA}=0,05$  совпадают с константами сополимеризации этих мономеров в жидкой фазе под действием радикальных инициаторов [6, 7]. Такое совпадение указывает прежде всего на то, что в изученных условиях константы скоростей роста для обоих мономеров имеют смысл кинетических констант и что полимеризация протекает по радикальному механизму. Оно показывает также, что в изученных условиях сколько-нибудь существенное влияние поверхности (взаимодействие с поверхностью, двумерность реакционной зоны) на константы сополимеризации ВА и АН отсутствует. Аналогичный результат был получен ранее в работе [8] для радиационной полимеризации стирола и метилметакрилата на окиси магния. Далее была изучена зависимость скоростей совместной полимеризации ВА и АН на аэросиле от

состава адсорбционного слоя. Эта зависимость, полученная по начальным линейным участкам соответствующих кинетических кривых полимеризации, представлена на рис. 4, а; на рис. 4, б показана соответствующая зависимость для радикальной сополимеризации этих мономеров в растворе ДМФ, полученная по данным работы [6]. Сравнение кривых на рисунках 4, а и б показывает, что принципиально они согласуются между собой (и это является дополнительным аргументом в пользу радикального механизма полимеризации мономеров в адсорбционном слое в изученных условиях). Видно, однако, что при полимеризации на аэросиле имеет место обращение скоростей гомополимеризации мономеров, а также более сильное ингибирующее действие малых добавок ВА на полимеризацию АН. Объяснение этим особенностям будет дано ниже.

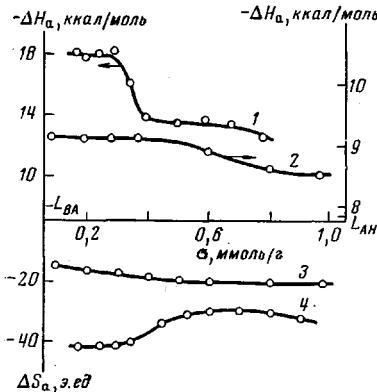


Рис. 2

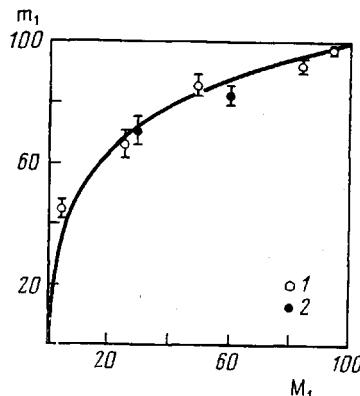


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость изостерической теплоты  $-\Delta H_a$  (1, 2) и энтропии адсорбции  $\Delta S_a$  (3, 4) от количества ВА (1, 4) и АН (2, 3), адсорбированных на аэросиле:  $L$  — теплота конденсации

Рис. 3. Зависимость состава сополимера АН и ВА от состава адсорбированной мономерной смеси при суммарной концентрации на поверхности  $0,71 \pm 0,01$  ммол/г при  $50^\circ$  и мощности дозы 60 (1) и 450 рад/сек (2);  $m_1$  — содержание АН в сополимере;  $M_1$  — в смеси мономеров, мол. %

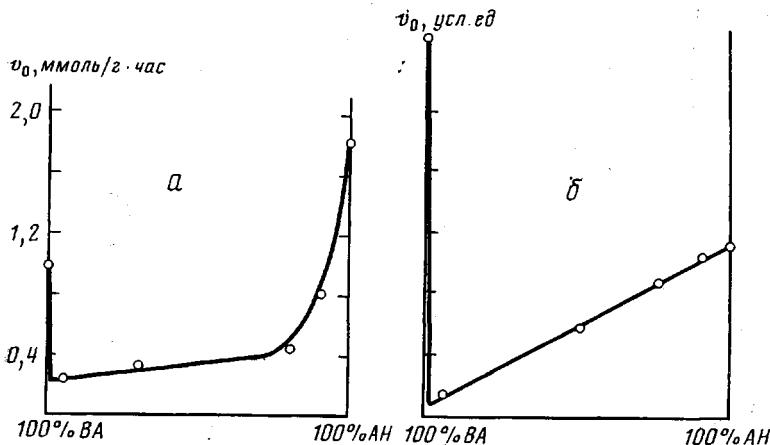


Рис. 4. Зависимость начальных скоростей полимеризации  $v_0$  смесей АН и ВА от их состава:

а — полимеризация на поверхности аэросила А-175 при  $50^\circ$ , суммарной начальной концентрации мономеров  $0,71 \pm 0,01$  ммол/г, мощности дозы 60 рад/сек; б — радикальная полимеризация в растворе ДМФ при  $50^\circ$

каках 4, а и б показывает, что принципиально они согласуются между собой (и это является дополнительным аргументом в пользу радикального механизма полимеризации мономеров в адсорбционном слое в изученных условиях). Видно, однако, что при полимеризации на аэросиле имеет место обращение скоростей гомополимеризации мономеров, а также более сильное ингибирующее действие малых добавок ВА на полимеризацию АН. Объяснение этим особенностям будет дано ниже.

В работе рассмотрен механизм реакции обрыва растущих полимерных цепей. Изучение порядка начальных скоростей полимеризации по мощности дозы облучения в интервале 60–450 рад/сек показало, что при полимеризации ВА этот порядок равен единице, тогда как при полимеризации АН – 0,7 (рис. 5, кривые 3 и 2). Мы предположили, что первый порядок по мощности дозы, свидетельствующий о «мономолекулярном» обрыве кинетических цепей, обусловлен в случае ВА реакцией вырожденной передачи цепи к имеющимся на поверхности агентам обрыва. Потенциональными агентами обрыва на поверхности аэросила, тренированного в вакуум-

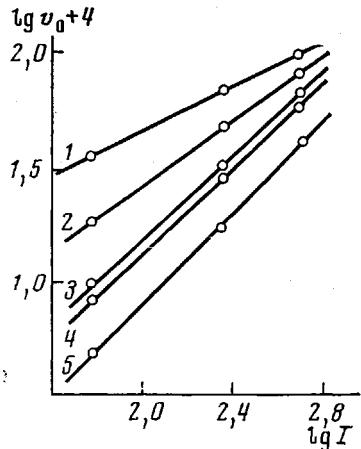


Рис. 5

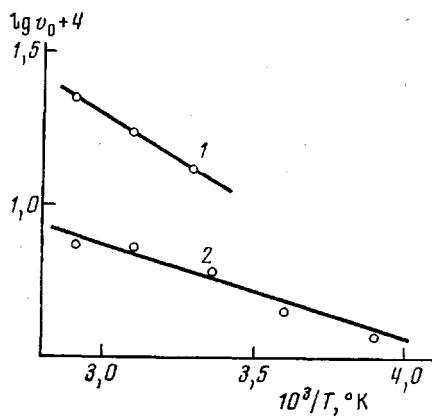


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость начальных скоростей полимеризации (моль/г·час) от мощности дозы облучения (рад/сек) при 50°:

1 — ВА на метилированном аэросиле, 2 — АН, 3 — ВА, 5 — смесь АН — ВА (80 : 20 мол. %) на аэросиле, тренированном при 400°; 4 — ВА на аэросиле, тренированном при 700°; исходная концентрация мономера 0,20 (1); 0,72 (2); 0,70 (3); 0,95 (4) и 0,71 ммоль/г (5)

Рис. 6. Температурная зависимость начальных скоростей полимеризации на аэросиле (моль/г·час):

1 — АН, 2 — ВА; исходная концентрация мономера 0,72 (1) и 0,70 ммоль/г (2); мощность дозы 60 (1) и 35 рад/сек (2)

ме при 400°, могли быть гидроксильные группы аэросила и молекулы воды, координационно-связанные с атомами кремния силанольных групп (см. выше).

Для выяснения природы агента обрыва была изучена полимеризация ВА на метилированном аэросиле \*, не содержащем гидроксильных групп, и на аэросиле А-175, тренированном в вакууме при 700° и не содержащем воду. Было показано, что на аэросиле, прокаленном при 700°, величина скорости полимеризации ВА несколько ниже, чем на аэросиле, прокаленном при 400°, а порядок скорости по мощности дозы равен единице (кривая 4, рис. 5). Скорость же полимеризации ВА на метилированном аэросиле оказалась (рис. 5, кривая 1) значительно больше, чем на аэросиле, а ее порядок по мощности дозы облучения составил 0,5 («бимолекулярный» обрыв кинетических цепей). Полученные данные означают, таким образом, что основным агентом обрыва кинетических цепей являются гидроксильные группы поверхности аэросила. Полученные результаты означают также, что передача цепи к молекулам адсорбированного ВА

\* Получен модификацией аэросила А-175 диметилдихлорсиланом; образец предоставлен нам А. А. Чуйко с сотр. (ИФХ АН УССР), за что авторы выражают им свою признательность.

(а, она, по-видимому, должна иметь место) не приводит к гибели кинетической цепи за счет выхода образующегося низкомолекулярного радикала в газовую фазу без возврата его на аэросил, что можно было бы предположить, учитывая весьма малое время пребывания адсорбированных молекул на поверхности (см. выше). Действительно, если бы значительная часть кинетических цепей обрывалась по такому механизму, то на метилированном аэросиле должен был бы наблюдаться больший, нежели 0,5, порядок скорости полимеризации по мощности дозы.

При полимеризации АН на аэросиле преобладает бимолекулярный обрыв кинетических цепей, однако некоторая их часть, вероятно, обрывается по тому же механизму, что и при полимеризации ВА. Необходимо отметить, что порядок скорости полимеризации по мощности дозы при полимеризации смеси, содержащей 20 мол.% ВА, равен единице (кривая 5 рис. 5). Следовательно, вхождение в цепь всего лишь 8% звеньев ВА

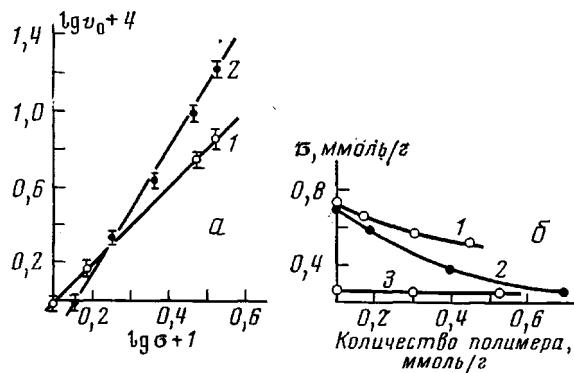


Рис. 7. а – Зависимость начальных скоростей полимеризации (моль/г·час) ВА (1) и АН (2) от исходной концентрации мономера  $\sigma$  (ммоль/г); б – изменение величины адсорбции мономера при постоянном давлении паров с ростом количества образовавшегося полимера: 1 – АН, 2 – ВА на аэросиле, 30 тор; 3 – ВА на метилированном аэросиле, 80 тор

(см. рис. 3) приводит к тому, что все кинетические цепи обрываются путем вырожденной передачи к гидроксильным группам поверхности. Особенностями механизма обрыва, видимо, и объясняются отмеченные выше различия кривых на рис. 4, а и б.

Изучение температурной зависимости скоростей полимеризации при постоянной концентрации мономера в адсорбционном слое показало (рис. 6), что для АН в интервале 30–70° эффективная энергия активации составляет 2,5 ккал/моль; для ВА в интервале – 15–70° – 1,5 ккал/моль.

Была изучена зависимость начальных скоростей полимеризации ВА и АН на аэросиле от концентрации адсорбированных мономеров  $\sigma$ . Как видно из рис. 7, а, при 50° в изученном интервале концентраций (до 1 монослоя) эта зависимость имеет первый порядок для ВА и полуторный для АН. Важно подчеркнуть, что на кривых, описывающих эту зависимость, не наблюдается никаких аномалий в области заполнений около половины монослоя, где происходят значительные изменения теплот адсорбции мономеров. Этот экспериментальный результат является независимым подтверждением сделанного ранее из данных по совместной полимеризации вывода о кинетической природе констант роста полимерных цепей в адсорбционном слое и об отсутствии в изученных условиях эксперимента влияния на эти константы взаимодействия адсорбированных молекул мономера с поверхностью. Следует отметить, что для обоих мономеров при полимеризации на аэросиле наблюдается падение концентрации мономера по ходу процесса, более резко выраженное в случае ВА

(рис. 7, б). Это явление, по-видимому, обусловлено различиями в теплотах адсорбции мономеров на аэросиле и на образующемся полимере. Изменения концентрации практически не происходит в случае полимеризации на метилированном аэросиле. Можно полагать, что в этом случае значения теплот адсорбции мономера на исходной подложке и на образующемся полимере близки. Следует подчеркнуть, что начальные скорости полимеризации определяли при достаточно малых превращениях, когда изменение концентрации в ходе реакции было несущественным. Сохранение величины порядка скорости полимеризации по концентрации мономера в достаточно широком интервале концентраций мономера приводит, в частности, к выводу о том, что для данных систем в изученном интервале концентраций (до 1 монослоя) практически все активные центры, инициирующие полимеризацию, образуются за счет энергии излучения, поглощаемой сорбентом. Образование сколько-нибудь значительного количества инициирующих центров за счет прямого поглощения энергии излучения адсорбированным мономером должно было бы приводить к увеличению порядка по мономеру в области больших концентраций. Если при этом учесть, что суммарный радиационно-химический выход активных центров в сорбенте [9] не превышает выхода центров, инициирующих полимеризацию в жидким мономере [10], то полученные результаты указывают на наличие эффективных механизмов миграции энергии, поглощаемой сорбентом, к поверхности частиц или, иначе говоря, на то, что преимущественная стабилизация активных центров происходит на поверхности частиц аэросила.

**Характеристика образующихся полимеров.** ИК-спектры ПВА и ПАН, выделенных с поверхности аэросила, аналогичны спектрам полимеров, синтезированных в жидкой фазе. Молекулярная масса ПВА, синтезированного при концентрации мономера 0,7 ммоль/г, температуре 70°, мощности дозы 35 рад/сек и выходе полимера 0,2 ммоль/г, составляла  $2,0 \cdot 10^5$ . ПАН, синтезированный при исходной концентрации мономера 0,72 ммоль/г, температуре 70°, мощности дозы 60 рад/сек и выходе полимера 1,8 ммоль/г, имел молекулярную массу  $0,6 \cdot 10^5$ .

Спектр ЯМР ПВА, синтезированного при исходной концентрации мономера 0,55 ммоль/г, температуре 50° и выходе 0,2 ммоль/г, совпадает со спектром атактического полимера, синтезированного в жидкой фазе. С помощью ИК-спектроскопии нами были обнаружены некоторые конформационные особенности ПВА, полученного полимеризацией на поверхности аэросила. Установлено, что в ИК-спектре аэросила после полимеризации ВА помимо обычной для ПВА полосы при  $1740 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями карбонильной группы, имеется полоса поглощения при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая карбонильным группам, возмущенным взаимодействием с поверхностью (рис. 8). В работе [11] изучалась адсорбция ПВА из хлороформа и  $\text{CCl}_4$  на аэросиле. Максимальная доля карбонилов, возмущенных взаимодействием с поверхностью, составляет при этом ~40%. В наших опытах эта доля в ПВА, синтезированном при

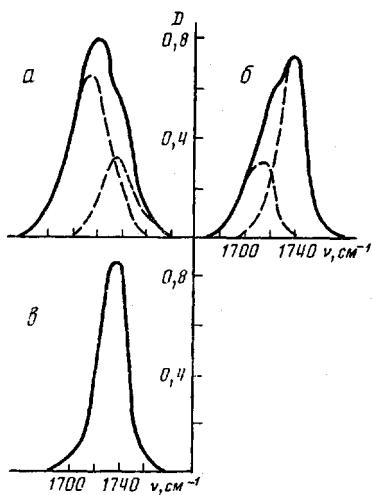


Рис. 8. ИК-спектры ПВА, полученного полимеризацией на поверхности аэросила при 50°; мощность дозы 35 рад/сек:

а — исходная концентрация мономера 0,1, б — 0,70 ммоль/г; конверсия 0,32 (а) и 0,26 ммоль/г (б); в — после растворения аэросила в плавиковой кислоте. Пунктиром обозначены полосы поглощения свободных и возмущенных карбонилов, из которых складываются наблюдаемые суммарные полосы

50°, концентрации мономера 0,10 ммоль/г и выходе полимера 0,32 ммоль/г, составляла ~70% (рис. 8). Любопытно, что для ПВА, синтезированного при тех же условиях, но при концентрации мономера 0,70 ммоль/г, эта доля уменьшается до 40%. Таким образом, если формирование полимерной цепи происходит в условиях, когда основная часть адсорбционных центров не занята адсорбированным мономером, макромолекула образует максимальное число «сильных» связей с поверхностью (~70% карбонильных групп возмущены). Если же основная часть адсорбционных центров занята молекулами мономера, то макромолекула образует меньшее число «сильных» адсорбционных связей с поверхностью. После растворения аэросила в плавиковой кислоте в ИК-спектре выделенного ПВА полоса поглощения при 1720 см<sup>-1</sup> отсутствует. Нет этой полосы и в спектре ПВА, полученного на поверхности метилированного аэросила (до и после растворения подложки).

Можно предполагать, что указанные различия в числе возмущенных карбонильных групп должны обусловливать значительные различия в адгезионных свойствах ПВА на поверхности аэросила.

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

Поступила в редакцию  
8 IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Брук, А. Д. Абкин, В. В. Демидович, Л. В. Ерошина, Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, Н. В. Леденева, Высокомолек. соед., A17, 3, 1975.
2. К. З. Фаттахова, Э. С. Писаренко, Л. Н. Веркотина, Коллоидн. ж., 18, 101, 1956.
3. Y. Fujisaki, H. Kobayashi, Chem High. Polymers Japan, 19, 81, 1962.
4. Л. А. Игнатьева, В. Ф. Киселев, Г. Д. Чукин, Докл. АН СССР, 181, 914, 1968.
5. В. А. Тертых, А. А. Чуйко, В. В. Павлов, В. М. Мащенко, Докл. АН СССР, 201, 913, 1971.
6. И. С. Дорохина, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1962, № 1, 49.
7. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 495.
8. В. Н. Голубев, Л. И. Комарова, В. В. Коршак, Б. Л. Цетлин, Докл. АН СССР, 198, 1085, 1971.
9. P. K. Wong, A. O. Allen, J. Phys. Chem., 74, 774, 1970.
10. Х. С. Барадасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 77.
11. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, И. Н. Соломонова, О. К. Стефанова, Ю. А. Эльтеков, Коллоидн. ж., 30, 386, 1968.