

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Яхнин, Сб. Поверхностные явления в полимерах, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 128; Е. Д. Яхнин, 5-й Международный конгресс по поверхностной активности, Барселона, 1968, стр. 45.
2. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Докл. АН СССР, 176, 385, 1967; Ю. В. Егорова, Е. Д. Яхнин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 3, 25.
3. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Высокомолек. соед., Б11, 722, 1969.
4. Ю. В. Егорова, Диссертация, 1968.
5. Е. Д. Яхнин, Э. И. Авербах, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 30, 788, 1968.
6. Э. И. Авербах, Е. Д. Яхнин, А. Б. Таубман, Коллоидн. ж., 33, 787, 1971.
7. Э. И. Авербах, Диссертация, 1970.
8. Т. Г. Fox, Р. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951; А. R. Shultz, Р. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4760, 1952; А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
9. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, И. Н. Владавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.
10. Н. R. Kruyt, F. G. Van Selm, Recueil trav. chim., 62, 398, 407, 415, 1943.
11. Е. J. Regg, J. Colloid. Sci., 14, 27, 1959; Э. А. Арипов, С. С. Хамраев, К. С. Ахмедов, Почвоведение, 1963, № 7, 66.
12. С. Я. Вейлер, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 49, 354, 1945.
13. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, А. Б. Таубман, Э. Н. Школьникова, Коллоидн. ж., 30, 904, 1968.
14. R. A. Fisher, J. Agric. Sci., 16, 492, 1926; N. L. Cross, R. G. Picknett, Trans. Faraday Soc., 59, 846, 1946.

УДК 541.64 : 539.2

## О НАПРАВЛЕННОМ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ ПРИВИТОГО ПОЛИМЕРА

*И. Ю. Бабкин, А. И. Красногоров, К. Н. Китаев\**

Структура привитых сополимеров, получаемых в гетерофазных системах методом радиационно-прививочной полимеризации, определяется структурой полимера-подложки и условиями прививки [1, 2]. Однако, производя последовательное «растворение» и «осаждение» макромолекул, химически связанных с нерастворимой подложкой, применяя метод лиофилизации или термообработку, можно ожидать образования существенно отличных упаковок цепей на поверхности или в приповерхностных областях. Нами сделана попытка проследить за изменениями структуры привитой фазы, которые могут быть сознательно вызваны различными способами удаления растворителей или нагреванием, используя в качестве индикатора этих изменений адсорбцию паров аргона и воды. Если полимер-подложка структурно устойчив в применяемых растворителях и термостабилен, наблюдаемые изменения в форме и положении изотерм адсорбции можно относить в основном к изменениям введенного полимера.

В работе исследованы две системы: политетрафторэтилен (ПТФЭ) с привитым полиакрилонитрилом (ПАН) и ПТФЭ с привитым полистиролом (ПС). Мы сознательно избежали сопоставления свойств структур в терминах удельной поверхности, поскольку применение теории БЭТ в случае поверхностей ПТФЭ и ПС некорректно [3], а величины удельной поверхности, полученные формально, не имеют преимуществ перед самими величинами адсорбции, измеренными при выбранных давлениях и используемыми для сравнительной характеристики образцов.

В качестве полимера-подложки использовали порошок ПТФЭ — фторопласт-4 (Ф-4) с удельной поверхностью  $\sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$ . Отмыкву примесей производили последовательно ацетоном и  $\text{CCl}_4$  в аппарате Сокслета. Прививку ПС и ПАН осуществляли путем облучения Ф-4 в парах соответствующего мономера в отсутствие воздуха  $\gamma$ -из-

\* В работе принимала участие А. М. Астахова.

лучением  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы 20 рад/сек и 25°. Поддерживали близкое к насыщенному давление паров. После прививки гомополимер ПС отмывали в бензоле, ПАН — в ДМФА с последующим удалением растворителя метанолом в аппарате Сокслета.

Образцы Ф-4 с определенным содержанием привитого полимера делили на части, каждую из которых помещали в растворитель для привитого полимера на 10 час. при комнатной температуре — Ф-4 + ПАН — в ДМФА, Ф-4 + ПС — в бензол. Затем растворитель удаляли различными способами из каждой части одного и того же образца: ДМФА — путем медленной (в течение 1 суток) откачки при 20° (операция А) или быстрой заменой ДМФА на метанол (операция Б) с последующей промывкой обеих частей от следов ДМФА метанолом, бензол — откачкой при комнатной температуре до постоянного веса (операция В), методом лиофильной сушки при 0° (операция Г) или быстрой заменой бензола на метанол с последующей откачкой (операция Д).

Изотермы адсорбции измеряли объемным, весовым и термодесорционным методами на установках, описанных в [3, 4], после откачки при 20° до остаточного давления паров не выше  $5 \cdot 10^{-5}$  мм. Термообработку образцов вели в токе сухого азота в течение 2 час. при каждой температуре.

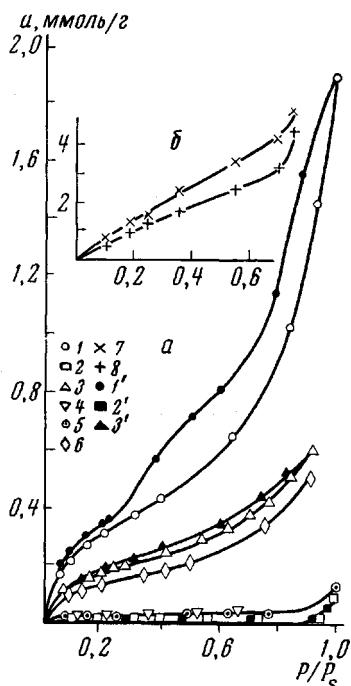


Рис. 1. Изотермы адсорбции аргона при  $-196^{\circ}$  (а) и воды при  $26^{\circ}$  (б) на Ф-4 + ПАН:  
а: 1, 2 — 52% ПАН; 3, 4 — 25% ПАН после операций Б и А соответственно; 5 — получено из 3, 6 — из 4 после операций А и Б соответственно; б: 7, 8 — 52% ПАН после операций А и Б соответственно; 1'—8' — десорбция

В отличие от адсорбции аргона, адсорбция паров воды не является столь чувствительной к структуре привитого ПАН. Благодаря малым размерам и высокой энергии взаимодействия с полярными нитрильными группами молекулы воды сорбируются в близких количествах обеими структурами (рис. 1, б).

Сравнение структурированных таким образом образцов с различным содержанием привитого сополимера можно произвести, приняв в качестве отличительного признака адсорбцию аргона при давлении, характерном для заполнения ультрамикропор тонкопористых материалов или образования формального монослоя ( $P/P_s = 0,15$  [5]). Из рис. 2 видно, что с ростом содержания привитого сополимера различие в сорбционной способности структур увеличивается, причем проявляется различная доступность привитой фазы в случае привитого ПС и ПАН. Действительно, ПС благодаря растворимости в собственном мономере распределяется в процессе прививки более или менее равномерно по объему частиц ПТФЭ [6], в то время как ПАН, слабо набухающий в мономере и обладающий большим по сравнению с ПТФЭ радиационным выходом радикалов [7], должен локализоваться в основном на поверхности подложки. Поэтому при

малых степенях прививки наблюдается малое различие в свойствах полимеров плотной и рыхлой структур для системы  $\Phi-4 + \text{ПС}$ , поскольку, находясь в объеме полимера-подложки, ПС не может образовать достаточно разбавленного раствора с бензолом и наиболее «раскрытой» структуры при лиофилизации. Что касается операции Д, то она в наших опытах всегда оказывалась менее эффективной, чем лиофилизация.

Наоборот, прививка ПАН уже при малых степенях позволяет получать два весьма отличных по структуре состояния. Плотной структуре ПАН

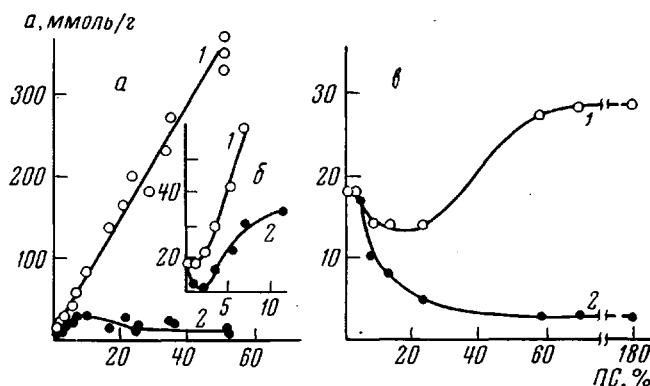


Рис. 2. Адсорбция аргона при  $P / P_s = 0,15$  в зависимости от количества привитого полимера и способа удаления растворителя:

*а, б:* 1, 2 —  $\Phi-4 + \text{ПАН}$  после операций А и Б соответственно  
(*б* — начальный участок в крупном масштабе); *в:* 1, 2 —  $\Phi-4 + \text{ПС}$  после операций В и Г соответственно

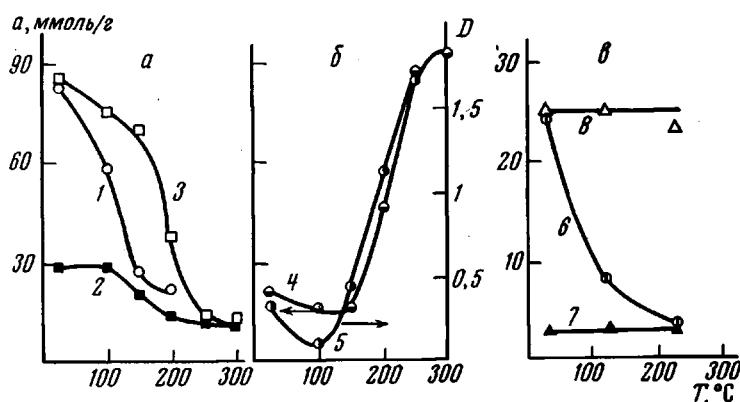


Рис. 3. Адсорбция аргона (*а, в*) и воды (*б*) при  $P / P_s = 0,15$  в зависимости от температуры обработки и способа удаления растворителя:

*а, б* — 10% ПАН; *в* — 70% ПС; 1, 4, 6 — только термообработка; 2, 3, 7, 8 — применение после термообработки операций А, Б, В, Г соответственно; 5 — оптическая плотность  $D$  в области  $1600 \text{ см}^{-1}$

вначале соответствуют величины адсорбции даже несколько меньшие, чем для исходного  $\Phi-4$  [3], что вызвано локализацией привитых цепей прежде всего в местах с повышенным адсорбционным потенциалом (поры, клиновидные поры вблизи мест контакта частиц) и уменьшением поверхности образца при содержании ПАН даже менее 5 вес. %. В отличие от ПС практически весь привитый ПАН может участвовать в формировании рыхлых структур, что выражается линейной зависимостью адсорбции аргона от количества ПАН в образце (рис. 2, *а*), причем оба типа структур хорошо воспроизводимы.

Другим методом воздействия на структуру является термообработка. У образцов, подвергнутых операциям Б и Г, уплотнение структур при нагревании отчетливо проявляется в изменении адсорбции (рис. 3). Как видно, нагревание до 150—200° позволяет перейти от рыхлых структур к структурам столь же плотным, что и после операций А и В для Ф-4 + + ПАН и Ф-4 + ПС соответственно, причем для Ф-4 + ПС на всех стадиях прогрева возможен обратимый переход к обоим типам структур с помощью операций В и Г.

В случае Ф-4 + ПАН нагревание приводит к химическим изменениям [8]. Эти необратимые изменения заметны уже после 100° (адсорбционные свойства после операции Б полностью не восстанавливаются, (рис. 3, а)), а начиная с 250° структура становится наиболее плотной и не поддается управлению с помощью растворителей (кривые 2 и 3 сливаются). Отметим, что чувствительным индикатором изменений в данном случае является адсорбция воды. Из рис. 3, б видно, что нагревание выше 150° ведет к возрастанию адсорбции одновременно с резким возрастанием оптической плотности в области поглощения сопряженных связей, образующихся при сшивке ПАН [8].

Таким образом, свойства привитых систем могут быть изменены в процессе последующего структурного модифицирования.

### Выводы

Адсорбционными методами индицированы структурные изменения в привитых сополимерах политетрафторэтилен — полистирол и политетрафторэтилен — полиакрилонитрил, вызванные различными способами удаления растворителей и термообработкой.

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

Поступила в редакцию  
31 VIII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, М. В. Шаблыгин, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 131.
2. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. А. Нестеренко, Викт. И. Спицын, Высокомолек. соед., Б10, 855, 1968.
3. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, А. И. Красногоров, Коллоидн. ж., 29, 765, 1967.
4. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, Заводск. лаб., 33, 1035, 1967.
5. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 494.
6. А. Чаріго, J. Polymer Sci., 34, 481, 1959.
7. А. Своллоу, Радиационная химия органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 182.
8. J. Fock, J. Polymer Sci., 6, A-1, 969, 1968.

УДК 541.64:539.2

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*М. И. Каракина, Л. П. Крылова, И. С. Каличева,  
Н. В. Майорова*

Ранее было замечено, что модификация меламино-формальдегидной смолой различных пленкообразующих (алкидных [1], сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой [2] и др.) приводит к изменению процесса структурообразования. Введение меламино-формальдегидной смолы, независимо от состава пленкообразующего и его структуры, способствует формированию надмолекулярных структур более высокой степени