

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ
АЭРОГЕЛЕЙ ПОЛИМЕРОВ**

И. Ю. Бабкин, К. Н. Китаев

Метод сублимационной сушки растворов полимеров был предложен для получения аэрогелей — пористых полимерных систем с высокоразвитой поверхностью [1]. Данные о структуре аэрогелей и ее связи с концентрацией исходного раствора и условиями приготовления (режим сублимации) получены из низкотемпературной адсорбции газов [2] и не дают достаточной информации для решения вопроса о потенциальной возможности использования этих структур, например, в качестве тонкопористых фильтрующих и сорбирующих материалов.

Экспериментальная часть

В работе применяли полистирол (ПС) с $\bar{M}_v=800\,000$ и полиметилметакрилат (ПММА) с $\bar{M}_v=480\,000$ (ПММА-І) и 150 000 (ПММА-ІІ). Полимеры освобождали от низкомолекулярных фракций переосаждением из растворов. Сублимирование бензола проводили в термостатируемой камере при -12° из медных чашек. Полноту удаления растворителя оценивали по постоянству веса. Исследование структур аэрогелей проводили с помощью оптического микроскопа и растрового электронного микроскопа JSM-2. Ряд структур исследовали с помощью электронного микроскопа УЭМБ-100. В этих случаях предметную сетку пинцетом погружали в бензольный раствор полимера и быстро переносили в жидкий азот, где охлажденным покром скальывали с сетки избыток раствора. Сублимирование бензола проводили в вакууме при -50° в течение 4–5 суток с медленным повышением температуры в конце опыта до 20° . В отдельных опытах для придания устойчивости аэрогеля к воздействию электронного пучка при микроскопическом исследовании применяли напыление углеродом.

Модифицирование аэрогелей проводили методом газофазной привитой сополимеризации акрилонитрила (АН) под действием γ -излучения Co^{60} при относительном давлении паров АН, равном 0,3, аналогично методике [3].

Результаты и их обсуждение

Известно, что при понижении температуры растворы полимеров могут переходить в метастабильное состояние. При дальнейшем понижении температуры происходит расслаивание системы на две фазы. Если температура достаточно низка, то возможна кристаллизация растворителя в фазе, обедненной полимером. Вторая обогащенная полимером фаза может застекловаться, образуя сплошной пространственный скелет, если концентрация полимера в исходном растворе не слишком мала [4]. В гетерогенной системе (кристаллы и раствор полимера) растущие кристаллы растворителя могут разрушить структуру расслоившейся системы (например, студня). Кроме того, растущие кристаллы, выступающие в качестве активного фактора, формирующего структуру, выталкивают на периферию набухший полимер [4], что является причиной контактирования агрегатов макромолекул подобно коагуляции латексов при замораживании [5]. По-видимому, в нашем случае метод сублимационной сушки не позволяет зафиксировать исходную структуру раствора полимера, а структура аэрогеля представляет структуру расслоившегося раствора, искаженную растущими кристаллами растворителя (бензола). На рис. 1, а представлена типичная микроволокнистая структура аэрогеля ПММА и ПС при концентрации полимера 0,01–0,02% и температуре замораживания -12° . При меньшей концентрации полимера (0,001–0,002%) наряду с волокнами, как правило, наблюдается много глобулярных образований. Увеличение концентрации полимера до 0,1–0,2 приводит к тому, что структура аэрогеля в основном состоит из лент. При концентрации ПС 15–20% аэрогель состоит из крупных блоков. Для ПММА, концентрация которого в бензоле состав-

ляет 1,5 %, характерно образование ячеистых структур со средним попечником ячейки 100—120 мкм (рис. 1, б). Для аэрогелей, полученных из 1,5 % растворов ПММА-І и ПММА-ІІ, различия в структуре, оцененного по размерам ячейки, обнаружено не было. Такие грубые структуры образуются из-за относительно благоприятных условий кристаллизации бен-

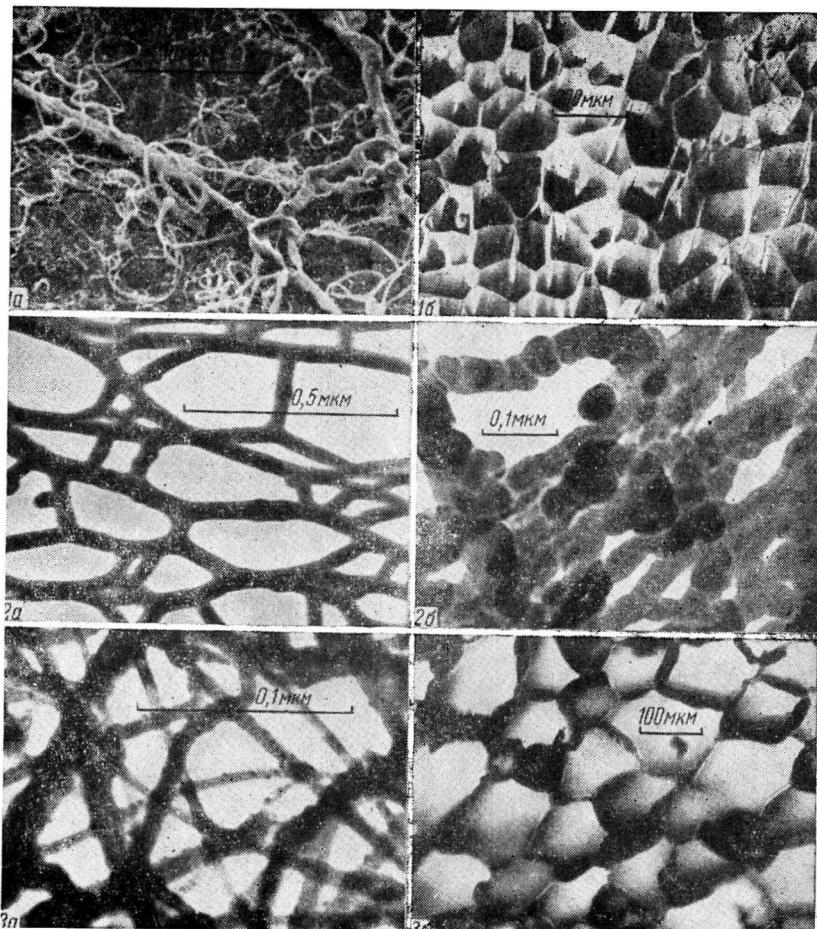


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки среза аэрогелей ПММА; концентрация в бензole 0,02 (а) и 1,5 вес.% (б); замораживание и сублимирование при -12°

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки скола аэрогелей; концентрация ПММА-1,5 (а); ПС-0,02 вес.% (б); замораживание при -195° , сублимирование при -50°

Рис. 3. Электронно-микроскопический (а) и микроскопический (б) снимки аэрогелей ПММА (1,5 вес.%) с привитым ПАН (70 вес.%) после термообработки при 500° : а — образец, приведенный на рис. 2, а; б — на рис. 1, б

зола: достаточно высокая температура замораживания раствора и умеренная концентрация полимера. ПММА склонен к образованию ячеистой структуры, что, вероятно, связано с ограниченной растворимостью ПММА в бензole.

Степень пересыщения как один из основных параметров, определяющих ход процесса образования новой фазы [6], и скорость охлаждения раствора оказывают влияние на геометрические размеры кристалла растворителя и на структуру аэрогеля. При концентрации ПММА-ІІ, равной 9 %, размер ячейки уменьшается и составляет 30—40 мкм, что можно также объяснить влиянием полимера на рост кристаллов бензола, подобно тому

как рост макрокристаллов растворителя задерживается присутствием полимерных цепей [7]. Аэрогель, полученный из 1,5% раствора ПММА сублимацией при -12° , но при более быстром охлаждении раствора ПММА (раствор замораживали при -40°), имеет размер ячеек 20–30 мкм. При резком охлаждении раствора (сетку с раствором полимера погружали в жидкий азот) получали сетчатую структуру аэрогеля, образованную волокнами (рис. 2, а). Размер глобуллярных образований (рис. 2, б) превышает размер глобулы, вычисленной из предположения, что глобула содержит одну макромолекулу и плотность ее не сильно отличается от плотности полимера в масце [8].

Для придания полученным структурам устойчивости к повышенным температурам и действию органических растворителей к аэрогелям ПММА проводили прививку АН. Специальными опытами (экстракция в аппарате Сокслета) было установлено, что в том случае, когда привито 70% ПАН, потеря веса образцом в дихлорэтане не превышает 5%. Так как термообработка ПАН при 100° и выше в различных средах, например в инертной среде, вакууме или на воздухе, несмотря на некоторое различие в протекании химических процессов [9], дает нерастворимый продукт, применение привитого ПАН в качестве второго компонента в аэрогелях позволяет придавать структурам аэрогелей нерастворимость и неплавкость. Термообработка модифицированных аэрогелей с привитым ПАН при 500° в вакууме в течение 1 часа приводит к потере веса образца, превышающей содержание ПММА в аэрогеле из-за полной деструкции ПММА и удаления летучих продуктов пиролиза ПАН. Следовательно, структура термообработанного аэрогеля состоит из пиролизованного ПАН и, как видно из рис. 3, остается практически без изменения. Полученные результаты открывают перспективу использования регулярных сетчатых аэрогелей, например в качестве фильтрующих материалов или широкопористых сорбентов.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Коллоидн. ж., 27, 138, 1965.
2. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Н. В. Аксинская, Н. К. Бебрис, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ж. физ. химия, 40, 881, 1966.
3. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, К. Н. Китаев, Химич. волокна, 1970, № 3, 13.
4. С. П. Папков, Физико-химическое основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
5. O. de Vries, N. Boume-Niewland, Arch. Rubbencult. Ned. India, 12, 675, 1928.
6. И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 145, 617, 1962.
7. D. J. Solms, A. M. Rijke, J. Phys. Chem., 75, 2623, 1971.
8. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960.
9. В. Ф. Гачковский, Высокомолек. соед., A13, 2207, 1971.

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

В. В. Гузев, В. И. Котенков, Ю. М. Малинский,
Л. М. Мартынова

Исследования взаимодействия эластомеров с жидкостями, в которых они ограниченно набухают, позволяют выяснить тонкую структуру полимера [1, 2]. Нами в настоящей работе изучено влияние влаги на релаксационные свойства наполненного и ненаполненного поливинилхлорида (ПВХ).