

УДК 541.64:547.39:542.63

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ ПАРОВ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА  
СОПОЛИМЕРАМИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Л. М. Калюжная, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель*

На кинетических кривых сорбции паров ДМФ пленками сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты (до 21 мол.%) наблюдается максимум, величина которого быстро убывает с повышением содержания кислоты. Наблюдаемый эффект может быть объяснен с привлечением данных порометрии механизмом канальной сорбции, сочетающейся с релаксационной перестройкой надмолекулярной организации сополимеров.

Метод сорбции паров растворителей [1] широко используется для определения степени сшивки, например каучуков [2], существенно реже — для определения «плотности сшивки» нехимических связей [3, 4] и для изучения влияния термической предыстории аморфных образцов на их надмолекулярную организацию [5—8]. Однако и здесь необходимо сослаться на интересные результаты, полученные А. А. Тагер с сотр. [7], по влиянию отжига на сорбционную способность ПС, указывающие на релаксационный характер рыхлости упаковки высокомолекулярного ПС.

В связи с этим нами было рассмотрено сорбционное поведение сополимеров метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) в парах ДМФ — растворителя, способного активно конкурировать со звеньями МАК за образование водородных связей и являющегося хорошим растворителем для ПММА. Предполагалось, что исследование сорбции паров растворителя пленками сополимеров MMA и MAK различной термической предыстории позволит сделать некоторые заключения относительно их структуры.

Способ получения сополимеров MMA и MAK (таблица) описан в работе [9], а способ приготовления пленок на их основе — в работе [4]. Отжиг образцов проводили по стандартной методике при  $150^\circ$  и давлении  $10^{-1}$  тор в течение 5 час. ДМФ подвергали стандартной очистке [9].

Кинетику сорбции паров ДМФ изучали интегральным методом в вакуумной установке с пружинными весами [4]. Коэффициенты диффузии и средние времена релаксации напряжений при перестройке надмолекулярной организации в процессе сорбции рассчитывали по кривым кинетики сорбции [11].

**Характеристика сополимеров (СП) MMA и MAK**

Образец	МАК, мол.%	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$d_{\text{отж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$M_c \cdot 10^{-2}$	$M_c^{\text{отж}} \cdot 10^{-2}$	$T_c$ , °C [10]
ПММА	0	1,215	1,221	268	280	107
СП-1	9,0	1,169	1,234	201	202	119
СП-2	11,5	1,172	1,244	175	190	127
СП-3	21,0	1,234	1,286	107	112	135

Примечание.  $M_c$  — средний молекулярный вес между узлами сетки, определенный по сорбции паров растворителя [4].

Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам получали из данных измерений на поромерах низкого (системы Сахарова) и высокого (ПА-3) давлений [12] в интервале давлений до  $2600 \text{ кГ/см}^2$ . Точность измерения объемов составляла  $\pm 0,2\%$ , радиусов  $\pm 5\%$ . Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам получали графическим методом.

Закономерности сорбции паров ДМФ отожженными (рис. 1, а) и неотожженными (рис. 1, б) пленками сополимеров MMA и MAK существенно отличаются друг от друга. У отожженных пленок наблюдается характерная для полимеров S-образная форма кривых кинетики сорбции. Равновесное количество сорбированного растворителя, как и следовало ожидать, возрастает пропорционально содержанию MAK в сополимерах, поскольку ДМФ обладает повышенным сродством к звеньям MAK полимерной цепи. Скорость достижения равновесия у сополимеров также возрастает с повышением содержания MAK.

Иная картина наблюдается у неотожженных образцов (рис. 1, б). Особенno своеобразно поведение чистого ПММА, на кинетической кривой сорбции которого наблюдается резко выраженный максимум. По мере повышения содержания MAK в сополимерах этот максимум постепенно вырождается. В равновесном состоянии различие в поведении между отожженными и неотожженными пленками носит лишь количественный характер. Если после достижения равновесия провести десорбцию неотожженной пленки, а затем вновь сорбцию, то максимум на кинетической кривой уже не появляется (рис. 1, б, кривая 5). Это и естественно, так как первичная сорбция по воздействию на образец эквивалентна отжигу.

Максимумы на кривых кинетики сорбции наблюдали в различных системах полимер — растворитель [13—17], однако в работах [15—17] было показано появление максимума при сорбции паров растворителей кристаллизующимися полимерами. В случае аморфных полимеров выделение растворителя, как правило [13, 14, 16], связывают с неравновесным состоянием структуры, обусловленным внутренними напряжениями различного происхождения. Фегельман [14] считает, что при поглощении больших количеств растворителя система переходит из золя в гель. Образующиеся при этом связи способствуют выдавливанию растворителя за счет сжатия. Сущность другого объяснения [13, 16] сводится к тому, что неотожженные пленки находятся в существенно неравновесном состоянии и подвергаются воздействию сильных внутренних напряжений. В процессе диффузии вследствие пластификации происходит релаксация внутренних напряжений и переход системы в равновесное состояние. Нам представляется, что эту гипотезу можно привлечь для объяснения поведения и нашей системы, принимая, конечно, во внимание и капиллярные эффекты.

Обратимся для этого к результатам порометрических измерений (рис. 2). Дифференциальные кривые распределения объема пор по ради-

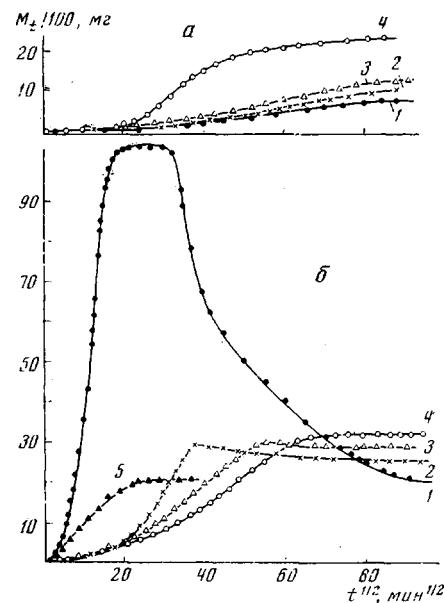


Рис. 1. Кривые интегральной кинетики сорбции ДМФ отожженными (а) и неотожженными (б) пленками сополимеров MMA и MAK:  
1 — ПММА; 2 — СП-1; 3 — СП-2; 4 — СП-3;  
5 — повторная сорбция ДМФ ПММА после десорбции

усам свидетельствуют о том, что именно у неотожженного ПММА наблюдается наибольшая доля крупных ( $\sim 300$  Å) и мелких ( $\sim 30$  Å) пор. Поскольку была проведена ртутная порометрия, сам факт обнаружения пор показывает, что они открытые, ибо в закрытые поры пары ртути никак не могли проникнуть, в результате чего вопрос о наличии открытых пор и ка-

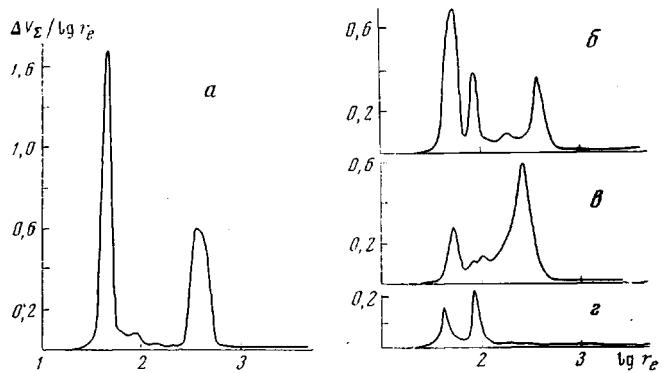


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объема пор по  $V_z$  по эффективным радиусам  $r_e$  для сополимеров ПММА и МАК:

*a* — ПММА, *б* — СП-1; *в* — СП-3; *г* — отожженный ПММА и СП

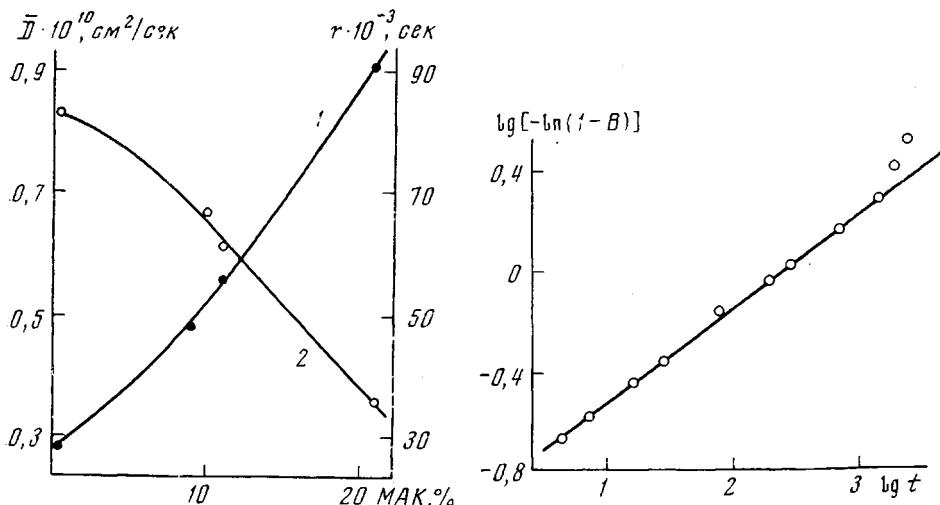


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интегрального коэффициента диффузии ДМФ (1) и среднего времени релаксации (2) от содержания МАК в сополимерах

Рис. 4. Зависимость  $\lg [-\ln(1-B)]$  от  $\lg t$

нальной сорбции не вызывает сомнения. Через поры растворитель быстро проникает в процессе сорбции внутрь пленки. Вследствие этого происходит переход к «объемной диффузии». При повышении концентрации растворителя поры начинают закрываться, причем пленка переходит из застеклованного состояния в высокоэластическое. Внутренние напряжения в системе быстро снимаются, и растворитель начинает вытесняться из объема пленки. У отожженных образцов практически отсутствуют поры с большим радиусом. У сополимеров из-за наличия пор меньшего размера растворитель хуже проникает во внутренние области пленок, а лучшее средство ДМФ к звеньям МАК способствует более быстрой перестройке надмолекулярной организации образцов. В соответствии с этим, с увеличением

содержания МАК в сополимерах среднее время релаксации напряжений падает, а интегральный коэффициент диффузии ДМФ растет (рис. 3).

В случае механизма чистой десорбции, не связанной с релаксационными изменениями в структуре полимера, следовало бы ожидать на ниспадающем участке кривой с максимумом линейной зависимости при построении данных в координатах  $M_t - t^{0.5}$ . Наблюдаемое отклонение от линейности указывает также на структурную перестройку, происходящую в материале. Степень завершенности структурного перехода можно характеризовать величиной  $B = (M_{\max} - M_t) / (M_{\max} - M_{\text{равн}})$  — долей растворителя, которая должна быть пропорциональна доле вещества, разделяющегося на микрофазы ( $M_t$  — количество сорбированного вещества в момент времени  $t$ ;  $M_{\text{равн}}$  — количество сорбированного вещества в равновесном состоянии;  $M_{\max}$  — максимальное количество сорбированного вещества). Зависимость  $B$  от времени представляет собой изотерму перехода [17] (рис. 4).

Итак, аномальный характер сорбции паров ДМФ у неотожженных пленок сополимера ММА и МАК, проявляющийся в наличии максимума на кривой кинетики сорбции, можно объяснить механизмом канальной сорбции, сочетающейся с релаксационной перестройкой надмолекулярной структуры. Преобладание того или иного фактора приводит к появлению или исчезновению максимума на кинетических кривых сорбции.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
31 VIII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, т. 2, «Мир», 1970, стр. 229.
2. R. Seely, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3049, 1965.
3. А. А. Тагер, Л. Д. Дульцева, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, стр. 119.
4. Л. М. Калужная, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A16, 2036, 1974.
5. Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, А. А. Тагер, Ж. физ. химии, 29, 883, 1955.
6. В. А. Каргин, Ю. С. Липатов, Ж. физ. химии, 32, 326, 1958.
7. А. А. Тагер, М. В. Цилипогина, А. И. Суворова, Докл. АН СССР, 124, 133, 1959.
8. H. B. Hopfenberg, V. T. Stannett, G. M. Folk, Polymer Engng Sci., 15, 261, 1975.
9. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A9, 937, 1967.
10. Ю. Н. Панов, А. М. Стальевич, В. Г. Тиранов, Л. К. Яковенко, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1967, 399.
11. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., 6, 1063, 1704, 1964.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга, Изд. МГУ, 1973, стр. 226.
13. П. В. Козлов, Физико-химия эфироцеллюлозных пленок, «Искусство», 1948.
14. M. Feughelman, J. Appl. Polymer Sci., 2, 189, 1955.
15. R. P. Kambour, F. E. Karasz, J. H. Daane, J. Polymer Sci., 4, A-2, 327, 1966.
16. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 199.
17. Н. А. Щипачева, С. П. Орлова, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., A14, 2065, 1972.