

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXI

1979

№ 12

### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+15):547.39

#### О ВЛИЯНИИ КАОЛИНА НА ЭФФЕКТ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В.,  
Цетлин Б. Л.

Ранее нами было установлено [1], что радиационная полимеризация акриловой кислоты (АК) в адсорбционных слоях на каолине характеризуется линейной зависимостью между скоростью реакции и мощностью дозы на всех стадиях процесса как в его начале, когда полимеризация протекает на исходной поверхности частиц, так и на последующих стадиях, отвечающих полимеризации на достаточно толстых привитых слоях. Вместе с тем, согласно литературным данным (см., например, обзор [2]), для большинства аналогичных систем скорость полимеризации  $v$  пропорциональна корню квадратному из мощности дозы  $I$ . Лишь в некоторых случаях (система аэросил — метилметакрилат (ММА) и др.) имеет место зависимость  $v = kI$ , но по мере роста привитого слоя и в этих случаях зависимость  $v$  от  $I$  приобретает обычный вид  $v = kI^{0.5}$ . Линейная зависимость между  $v$  и  $I$  на начальной стадии в таких системах была объяснена обрывом растущих полимерных радикалов на гидроксильных группах подложки [2]. При обсуждении указанного необычного характера зависимости  $v$  от  $I$  в системе каолин — АК было высказано предположение, что полиакриловая кислота (ПАК), формирующаяся на поверхности каолина в условиях полимеризации из газовой фазы, отличается плотной структурой, ограничивающей подвижность растущих цепей и доступ мономера к их активным концевым группам.

Данная работа посвящена дальнейшему изучению этого явления. При этом нам казалось, что одним из экспериментальных методов проверки сделанного предположения может служить метод постполимеризации: если доступ мономера к растущим цепям действительно затруднен, то постэффект, т. е. полимеризация на привитом полимерном слое после прекращения облучения, должен отсутствовать \*. Исходя из этого, был исследован эффект радиационной постполимеризации в системе каолин — АК при различном содержании в порошках привитой ПАК, а также в некоторых других модельных системах. Наличие или отсутствие постэффекта во всех случаях сопоставлялось с характером зависимости скорости реакции от мощности дозы в условиях «прямой» прививки.

Кинетические опыты по «прямому» методу проводили в приборе и по методике, описанной ранее [1, 3]. Как и в предыдущей работе, исследовали каолин Просяновского месторождения сухого обогащения и аэросил марки «Дегусса» с удельной поверхностью по азоту 8,5 и 380 м<sup>2</sup>/г. Мономеры готовили обычным способом (перегоняли в вакууме и сушили над безводной хлорной медью).

\* Постполимеризация использованных в работе мономеров на исходной поверхности каолина и аэросила в условиях наших опытов не обнаружена.

Изотермы сорбции паров мономеров на необлученных образцах снимали на ве- сах Мак-Бена.

При исследовании постполимеризации привитые образцы облучали в предварительно вакуумированном до  $\sim 10^{-5}$  тор приборе на рентгеновской трубке «ТРЦ-За» при мощности дозы 500 рад/сек. Интегральная доза облучения во всех опытах составляла 2 Мрад, 60°. После облучения в прибор запускали пары мономера и исследовали процесс постполимеризации непрерывным взвешиванием образца. По окончании опыта сорбированный образцом остаточный мономер вымораживали жидким азотом.

На рис. 1 представлены результаты опытов по радиационной прививочной полимеризации АК и MMA на каолине, в которых при достижении определенной степени прививки облучение прерывалось, и дальней-

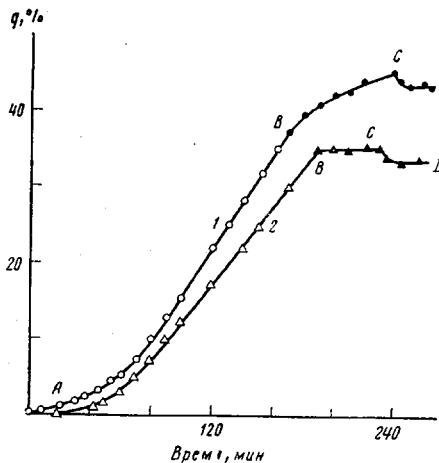


Рис. 1

Рис. 1. Кривые накопления полимера при радиационной полимеризации АК (1) и MMA (2), адсорбированных на каолине:

AB — полимеризация при облучении, BC — полимеризация после облучения, CD — вымораживание не вступивших в реакцию сорбированных паров мономеров. Привес дан в процентах к весу подложки. Температура 80°, давление паров АК и MMA 23 и 150 тор соответственно, мощность дозы 500 рад/сек

Рис. 2. Кривые накопления полимера при постполимеризации АК на каолине с 25% привитой ПАК (1), АК на аэросиле с 70% привитой ПАК (2) и MMA на каолине с 25% привитого ПММА (3):

OA — полимеризация, AB — вымораживание не вступивших в реакцию сорбированных паров мономеров. Привес дан в процентах к весу привитого полимера. Температура 80°, давление паров АК и MMA 23 и 150 тор соответственно

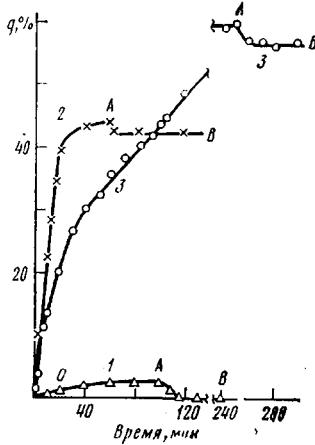


Рис. 2

шая полимеризация шла за счет постэффекта. По достижении «насыщения» не вступившие в реакцию полимеризации сорбированные пары мономерных соединений вымораживали жидким азотом. Как видно из графика, в случае полимеризации MMA эффект постполимеризации значителен, а при полимеризации АК — отсутствует. Однако условия оценки постэффектов в таких опытах не вполне сопоставимы, так как дозы, при которых в различных системах достигается одинаковая степень прививки, различны.

В связи с этим последующие опыты проводили, как это было указано в методической части, путем облучения одинаковыми дозами образцов каолина, на которые заранее было привито определенное количество тех или других полимеров. Некоторые характерные кривые, полученные в этих опытах, представлены на рис. 2. Следует отметить, что скорость постполимеризации зависит от удельной поверхности порошков и от величины сорбции на них паров мономеров, но, по данным этой серии опытов, можно четко различить системы, в которых присутствует постэффект, и системы, в которых он практически отсутствует.

В таблице приведены данные по наличию или отсутствию эффекта постполимеризации в исследованных системах. Эти данные сопоставлены с экспериментально установленным характером зависимости скорости «прямой» радиационной прививочной полимеризации в этих системах от мощности дозы.

Из данных таблицы следует, что во всех исследованных системах постэффект имеет место тогда, когда скорость «прямой» прививки пропорциональна величине  $I^{0.5}$  и отсутствует при линейном соотношении между  $v$  и  $I$ .

Отсутствие постэффекта наблюдается во всех случаях полимеризации на слое ПАК, привитой на каолине, как при полимеризации самой АК,

**Зависимость скорости радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы от мощности дозы и наличия постэффекта на привитых объектах**

Система	Мономер	Порядок реакции по мощности дозы на привитом слое	Наличие постэффекта
подложка *			
Каолин + 25% ПАК	АК	1	Нет
Каолин + 70% ПАК	»	1	»
Каолин + 25% ПММА	ММА	0,5	Есть
Аэросил + 70% ПАК	АК	0,5	»
ПАК (порошок)	»	0,5	»
Каолин + 25% ПМАК	МАК	0,5	»
Каолин + 25% ПАК	ММА	1	Нет
Каолин + 25% ПАК + 10% ПММА	»	0,5	Есть
Каолин + 60% ПММА	АК	0,5	»

\* Полимер привит методом радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы.

так и при полимеризации ММА. В то же время при полимеризации АК и других мономеров на слое ПАК, привитом на аэросиле, так же как на привитых слоях другой природы, сформированных на каолине, постэффект наблюдается.

Интересно отметить, что если на слое ПАК, привитой на каолине, постполимеризация ММА не протекает, то после образования на этом слое относительно небольшого количества ПММА (путем «прямой» прививки) обнаруживается постэффект, причем скорость постполимеризации, отнесенная к условной толщине слоя ПММА, соответствует скорости постполимеризации ММА на слое ПММА, сформированном непосредственно на каолине.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что отсутствие постэффекта на слое ПАК, привитом на поверхности каолина, представляет собой специфическую особенность газофазной прививочной полимеризации АК на каолине.

Центральный научно-исследовательский  
институт бумаги

Поступила в редакцию  
10 V 1978

**ЛИТЕРАТУРА**

1. В. А. Полушкин, А. В. Власов, В. В. Лапин, Б. Л. Цетлин, Высокомолек. соед., A21, 507, 1979.
2. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
3. А. В. Власов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 139.