

примерно на 20% ниже, чем жесткость полиимидов со стержневидными цепями [1]. Снижение жесткости обусловлено введением «шарнирной» связи в диангидридную компоненту, что приводит к появлению третьего слагаемого в правой части уравнения (6). Вклад этого слагаемого в общую податливость цепи составляет около 20%.

Конформация цепи несильно отличается от «стержневидной». Расстояния между прямолинейными участками цепи и ее осью невелики; поэтому плечи моментов сил, деформирующих виртуальные углы Φ_1 и Φ_2 , также невелики. Кроме того, сама константа деформации углов Φ_1 и Φ_2 больше, чем константы деформации обычных валентных углов. Таким образом, модуль упругости E_k хотя и меньше, чем E_h для стержневидных полиимидов, однако сохраняет высокое абсолютное значение.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосагов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1976, № 5, 771.
2. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A14, 1199, 1972.

УДК 541(64+24+15)

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА, АДСОРБИРОВАННОГО НА АЭРОСИЛЕ, ПУТЕМ АНАЛИЗА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ

Брук М. А., Юницкая Е. Я., Илюмников А. Л.,
Величко Т. Т.

Как указывалось в работе [1], полимеризация адсорбированных мономеров является достаточно сложным процессом, протекающим при быстро изменяющихся по ходу процесса кинетических параметрах.

Изучение молекулярных характеристик полимеров на различных стадиях полимеризации может дать важную информацию о начале проявления этих изменений. Исследования такого рода до настоящего времени по существу не проводились.

Методика подготовки таблеток аэросила, проведения γ -облучения и полимеризации винилацетата (ВА) была такой же, как описано в работе [2]. Аэросил прокаливали в вакууме при 400°. После облучения таблетки аэросила с ПВА откачивали в вакууме для удаления непрореагированного мономера и обрабатывали 45%-ной плавиковой кислотой в течение 30 мин. для растворения аэросила. Полимер собирали, растворяли в ацетоне, раствор фильтровали через стеклянные фильтры, выпаривали при комнатной температуре; полимер сушили в вакууме до постоянного веса.

Средневесовые молекулярные массы образцов ПВА определяли методом светоотражения на нефелометре Fica 50 при вертикально поляризованном падающем свете ($\lambda_0=546$ нм, 25°). Растворы ПВА в метилэтилкетоне (МЭК) очищали от пыли центрифугированием при 20 000 g в течение 1–2 час., а растворитель фильтровали через стеклянный фильтр G-5. Значение инкремента показателя преломления растворов ПВА в МЭК, измеренное на дифференциальном рефрактометре, составляло 0,092 ml/g ($\lambda_0=546$ нм).

Средневесовые молекулярные массы определяли на мембранным осмометре Knauer с мембранными Sartorius № 11539. Измерения проводили в толуоле при 37°.

Характеристические вязкости растворов образцов в МЭК измеряли при помощи вискозиметра типа Бишофса при 25°.

Степень разветвленности макромолекул ПВА характеризовали параметром $g_{\eta} = [\eta]^*/[\eta]$, где $[\eta]^*$ – измеренная характеристическая вязкость образца, а $[\eta]$ – рассчитанная по найденному значению \bar{M}_w из соотношения $[\eta] = 1,07 \cdot 10^{-4} M^{0.71}$ [3].

Полимеризацию проводили при 50°, ~35 рад/сек и начальном заполнении поверхности адсорбированным мономером, равном 0,7 моль/г (эффективный монослой по БЭТ [1]). Давление паров в системе поддерживали постоянным 31 тор за счет «подпитки» из ампулы с жидким мономером, термостатируемой при 0°.

Полученные результаты представлены в таблице и на рисунке. Видно, что для ранней стадии полимеризации (в области конверсий до 0,2 моль/г *) характерны постоянство скорости процесса (рисунок) и образование преимущественно линейных макромолекул с постоянной молекулярной массой и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ (таблица). На этой стадии основная часть центров, инициирующих полимеризацию, образуется за счет радиолиза подложки,

Молекулярные характеристики ПВА, образующегося на различных стадиях полимеризации (50°, доза 35 рад/сек)

Время облучения, мин.	Выход полимера, моль/г	$[\eta]^*$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	g_{η}	Количество нерастворимой фракции, вес. %
8	0,07	0,75	2,8	–	–	0,95	–
17	0,18	0,75	2,8	1,4	2,0	0,95	–
25	0,37	1,06	14	2,2	6,3	0,42	–
35	0,66	1,35	12	–	–	0,60	3
35	0,68	1,30	12	–	–	0,58	3
60	1,36	1,15	26	1,7	15,8	0,32	–
85	2,06	1,19	58	–	–	0,17	5

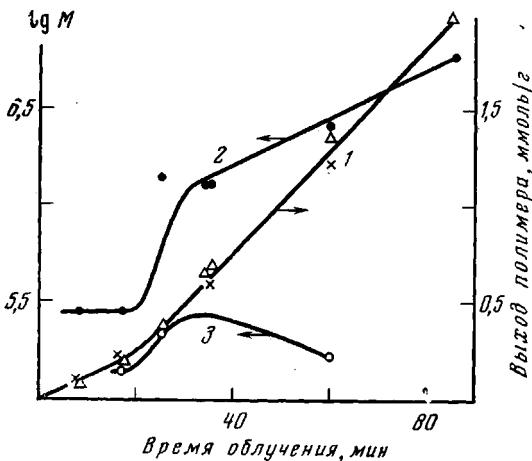
Обрыв кинетических цепей происходит по первому порядку за счет вырожденной передачи цепи к поверхностным НО-группам, обрыв материальных цепей в основном определяется передачей на мономер [1, 2]. Радикальная полимеризация в таких системах характеризуется $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$.

При дальнейшей полимеризации стационарность процесса существенно нарушается: в интервале конверсий 0,2–0,4 моль/г происходит увеличение наблюдаемой скорости полимеризации более чем в 2 раза (рисунок). При этом следует учесть, что по мере образования на поверхности полимера равновесная концентрация адсорбированного мономера уменьшается, так что в области превращений 0,4 моль/г она в ~1,5 раза меньше начальной [2]. С учетом этого скорость полимеризации, рассчитанная на единицу концентрации мономера, в области 0,2–0,4 моль/г возрастает более чем в 3 раза.

Основной причиной такого нарастания общей скорости полимеризации является, по-видимому, падение скорости и возможное изменение механизма обрыва кинетических цепей из-за экранировки образующимся полимером гидроксильных групп поверхности аэросила. Как показано в работе [2], макромолекулы образующегося ПВА развернуты на поверхности аэросила так, что значительная часть карбонильных групп полимера, по данным ИК-спектроскопии, непосредственно взаимодействует с поверхностными НО-группами, возмущая их. По-видимому, макромолекулы ПВА на поверхности практически не образуют «петель», уходящих в газовую фазу, как это имеет место при адсорбции полимеров из растворов [4]. Можно полагать поэтому, что 0,4 моль/г ПВА в основном экранируют НО-группы от растущих макрорадикалов. При этом скорость линейного обрыва падает, и в действие может вступать квадратичный обрыв за счет взаимодействия растущих радикалов друг с другом.

* Имеются в виду моли превращенного мономера на 1 г адсорбента.

Однако если бы изменение механизма обрыва было единственным «воздушением» в системе, то, во-первых, нарастание молекулярной массы ПВА должно было быть незначительным, поскольку, как уже отмечалось, на начальной стадии она в основном определяется реакцией передачи цепи на мономер, а во-вторых, макромолекулы ПВА должны были оставаться преимущественно линейными. Однако опыт показывает, что в области 0,2–0,4 ммоль/г молекулярная масса нарастает весьма значительно и, кроме того, происходит довольно сильное разветвление макромолекул (таблица). Следовательно, в системе начинает проявляться действие дополнительных факторов. Таковыми, по нашему мнению, являются передача цепи на полимер и радиолиз полимера. Передача на полимер в этой



Изменение молекулярных масс ПВА при полимеризации винилацетата, адсорбированного на аэросиле, при 50° и 35 рад/сек:

1 — кинетическая кривая полимеризации; 2 — средневесовая молекулярная масса M_w ; 3 — среднечисленная молекулярная масса M_n

области конверсий должна играть существенную роль, поскольку концентрация полимера становится близкой к концентрации адсорбированного мономера, а константы передачи на ВА и ПВА, по данным изучения жидкокомпозитной полимеризации, близки [5]. Передача на полимер при радикальной полимеризации ВА, как известно [6], приводит к росту молекулярной массы, уширению ММР и разветвлению макромолекул.

При облучении твердого линейного ПВА в отсутствие мономера протекают процессы сшивки и разрыва полимерных цепей по закону случая, сопровождающиеся нарастанием M_w полимера и образованием геля при дозе ~3 Мрад [7]. При облучении разветвленного полимера к этим процессам добавляется быстрый разрыв цепей в местах разветвлений, причем рост M_w по ходу облучения замедляется [7]. В присутствии мономера образующиеся при радиолизе радикалы будут инициировать полимеризацию. Одним из следствий этого должно быть дополнительное разветвление макромолекул.

Прямыми указанием на проявление радиолиза полимера при временах облучения 30–60 мин. (дозы 0,06–0,12 Мрад) является наблюдаемое в этой области уменьшение M_n ПВА (таблица). Таким образом, радиолиз ПВА приводит, по-видимому, одновременно как к увеличению M_w , так и к падению M_n , вызывая резкое уширение ММР.

Столь «раннее» (при дозах ~0,1 Мрад) проявление процессов радиолиза полимера обусловлено, по-видимому, сенсибилизирующими действием подложки на этот процесс, вполне аналогичным ее сенсибилизирующему

действию на полимеризацию [2, 8, 9]. Эффект падения \bar{M}_n полимера уже при дозах порядка 0,1–0,2 Мрад, приписанный деструкции полимера, наблюдали авторы работы [10], изучавшие радиационную полимеризацию метилметакрилата на силикагеле.

Результаты настоящей работы показывают также, что выполненные ранее при анализе процесса полимеризации ВА на аэросиле кинетические расчеты [1], в которых были использованы значения \bar{M}_n ПВА, образующегося при конверсиях $\sim 0,2 \text{ ммоль/г}$, вполне корректны, хотя и требуют уточнения на величину отношения $\bar{M}_v/\bar{M}_n=1,8$. Уточненные значения кинетических параметров полимеризации при 50° и 35 рад/сек равны: $C_x=1,1 \cdot 10^{-4}$, $C_m=5,4 \cdot 10^{-4}$, $v_i=7,7 \cdot 10^6 \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$ (C_x – относительная константа передачи на гидроксильную группу; C_m – относительная константа передачи на мономер; v_i – скорость инициирования).

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

Поступила в редакцию
12 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Брук, С. Л. Мунд, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A19, 889, 1977.
2. С. Л. Мунд, М. А. Брук, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A18, 2631, 1976.
3. G. Meyerhoff, Fortsch. der Hochpol. Forschung, 1961, № 3, 59.
4. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
5. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, гл. 1, «Химия», 1973.
6. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
7. K. Yonetani, W. W. Graessley, Polymer Preprints, 9, 229, 1968; H. M. Mittelhauser Jr, W. W. Graessley, Polymer, 10, 439, 1969.
8. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 129.
9. М. А. Брук, А. Д. Абкин, В. В. Демидович, А. В. Ерошина, Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, Н. В. Леденцева, Высокомолек. соед., A17, 3, 1975.
10. K. Fukano, E. Kageyama, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1325, 1975.

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ ЖИДКОСТЕЙ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТЬНО МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

Манин В. Н., Назаров В. Г., Гуков А. М.

Для решения ряда технических задач необходимы полимерные пленки с высокими защитными свойствами. Этого можно достигнуть меняя природу полимера [1], создавая многослойные композиции [2–4] или модифицируя поверхность полимерной пленки радиационной, плазменной или химической обработкой. Последний способ особенно интересен в силу его универсальности и простоты. Однако до настоящего времени поверхностная модификация полимеров использовалась лишь для изменения адгезионных свойств поверхности или для варьирования ее гидрофобно-гидрофильного баланса. В данной работе изучено влияние химической поверхностной модификации пленок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) на параметры массопереноса органических жидкостей: *n*-гептана, бензола и метанола.

Поверхностную модификацию проводили путем обработки пленок газообразным фтором в установке из нержавеющей стали при температуре 20±1° и расходе газовой смеси 1 л/час. Для обработки использовались газовые смеси, содержащие 5,15 и 30 об.% фтора и соответственно 95,85 и 70 об.% гелия.

Определение параметров массопереноса проводили хроматографическим методом [5] при 30°.